

# 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° 124.

TOME XI.

AVRIL 1900

## LA SACCHARINE

La Saccharine, découverte en 1879 par M. Fahlberg et Remsen est l'anhydro ortho sulfamine benzoïque, qu'on obtient par l'oxydation de l'amidosulfotoluène.

C'est une poudre blanche, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther (1 gr. dans 132 cc. d'éther), peu soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude (100 p. d'eau dissolvent 0 gr. 4 de saccharine) beaucoup plus solide à l'état de sel sodique; elle renferme 17,530 de soufre et son point de fusion est 218 à 220°.

La propriété essentielle de ce produit, improprement dénommé sucre de houille, est un pouvoir sucrant fort intense (280 à 300 fois celui du sucre de canne); la saccharine a des propriétés antiseptiques qui ont conduit à l'introduire comme agent édulcorant et conservateur dans les vins, les bières, cidres, confitures, limonades, etc., bien que cette addition constitue une falsification.

Les principales réactions, qui peuvent être utilisées pour déceler la présence de la saccharine, sont : absence de coloration par le perchlorure de fer, dégagement d'odeur analogue à l'essence d'amandes amères par le carbonate de potasse à chaud, dégagement

d'ammoniaque avec la chaux ou la soude vers 250° C.

Transformation en acide salicylique, par fusion ménagée avec la soude, et production de vapeurs noireissant le papier au plomb, lorsqu'on la calcine avec de l'acétate de soude; le résidu dissout dans l'acide azotique donne du sulfate de Baryum, par addition d'azotate de baryte.

D'après une analyse de M. Eckenroth, la saccharine du commerce donnerait les résultats suivants :

Point de fusion.....	218
Humidité.....	0,227 0/0
Cendres.....	0,248 0/0
Azote.....	7,47 0/0
Teneur en saccharine...	89,98 0/0

MM. Brouardel, G. Pouchet et J. Ogier, qui ont étudié les propriétés physiologiques de la saccharine ont reconnu qu'en solution à 1 pour 100, elle entrave énergiquement la fermentation de la levure de bière; qu'elle ralentit considérablement l'action de la salive et du suc pancréatique sur l'amidon et qu'à la dose de 2 à 3 pour mille, elle retarde l'action du suc gastrique sur l'albumine et qu'en raison de ses propriétés antiseptiques, la saccharine rend partiellement inaltérables les substances alimentaires auxquelles elle se trouve mélangée.

Les conclusions des recherches de MM. Brouardel,

G. Pouchet et Ogier, adoptées par Conseil d'hygiène et le Comité consultatif d'hygiène sont :

1° La saccharine n'est pas un aliment et ne peut pas remplacer le sucre.

2° L'emploi dans l'alimentation de la saccharine, ou des préparations saccharinées, suspend et retarde les transformations des substances amylacées ou albumineuses injérées dans le tube digestif.

3° Ces préparations ont donc pour effet de troubler profondément les fonctions digestives. Elles sont de nature à multiplier le nombre des affections désignées sous le nom de dyspepsie.

4° L'emploi de la saccharine est encore trop récent pour que les conséquences d'une alimentation dans laquelle entrerait journellement de la saccharine puissent être toutes bien déterminées; mais dès maintenant, il est établi que son usage a sur la digestion une influence nuisible et l'on est en droit de conclure que la saccharine et ses diverses préparations doivent être proscrites de l'alimentation.

Les hygiénistes étant d'accord sur les propriétés nuisibles de la saccharine, ce produit est à l'index dans tous les pays d'Europe. En Belgique, interdiction pour la fabrication, la vente, l'importation et la détention, sauf pour les emplois pharmaceutiques, qui restent soumis à une autorisation spéciale, avec obligation de spécifier chaque quantité importée. En Espagne, mêmes interdictions, s'étendant à l'usage médical.

Au Portugal, en Italie, en Autriche, en Russie, en Allemagne, même interdiction et même réglementation en ce qui concerne l'emploi en thérapeutique et en pharmacie; en Angleterre et en Hollande l'emploi de la saccharine est toléré, sauf en brasserie.

En France bien que le décret du 2 décembre 1888 et la loi du 11 janvier 1892 aient proscrit l'importation de la saccharine, la fabrication et la vente étaient restées libres, avec interdiction, par circulaire en date du 16 octobre 1886, de l'emploi dans les boissons ou denrées alimentaires. Le Comité consultatif d'hygiène, tout en déclarant que la saccharine et les produits saccharinés doivent être proscrits de l'alimentation, « admet qu'il serait excessif de prohiber « d'une façon absolue sa fabrication; car il est en effet « des cas, assez rares d'ailleurs, où ce produit rend « des services et peut entrer dans la préparation de « certains médicaments ».

Il paraît que la loi nouvelle édictera que la vente de la saccharine, en dehors des applications de la thérapeutique et de la pharmacie est interdite; que les pharmaciens seront seuls autorisés à recevoir

et à utiliser la saccharine, sous réserves de formalités si rigoureuses qu'elles équivalent à une véritable prohibition de la saccharine et des produits saccharinés.

D'après M. Truchon, chimiste principal au laboratoire municipal de Paris, l'introduction de la saccharine dans les matières alimentaires prendrait chaque jour une extension plus grande et le laboratoire municipal aurait fréquemment l'occasion d'en trouver dans les bières, cidres, sirops, sucreries, suc de réglisse, moutarde, etc (1), où elle est employée soit à petite dose comme antiseptique, soit à plus forte dose comme succédané du sucre, ou pour masquer l'altération des vins et des cidres piqués.

Pour rechercher la saccharine dans les matières alimentaires, on épuise la matière suspecte et, préalablement acidulée par l'acide phosphorique, avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole, en opérant dans une boule à séparation. S'il se produit une émulsion persistante on ajoute deux ou trois gouttes d'alcool. On sépare la couche éthérée et on l'évapore dans le résidu, on caractérise la saccharine par la saveur sucrée, puis par le procédé Schmidt, qui consiste à traiter le résidu, laissé par l'évaporation de l'éther, par la soude caustique en fusion. La fusion doit être faite à une température modérée, pendant deux ou trois minutes; le produit est dissout dans l'eau, acidifié par l'acide sulfurique, puis refroidi.

Le liquide est ensuite agité avec du chloroforme dans un entonnoir à robinet; on enlève le chloroforme puis on l'agite dans un tube à essai, avec de l'eau contenant une ou deux gouttes de perchlorure de fer. On obtint, en cas de saccharine, la coloration violette caractéristique de l'acide salicylique.

Il faut évidemment, avant de procéder à cette recherche, s'assurer que le liquide suspect ne contient pas l'acide salicylique. En présence d'acide salicylique on sépare cet acide par le procédé Hairs; à cet effet le résidu éthéré est dissout dans un peu d'eau, acidifié par l'acide chlorhydrique puis agité avec un léger excès d'eau de Brome, qui précipite l'acide Bromo salicylique, que l'on sépare par le filtre. Le filtratum débarrassé du brome, par un courant d'air est ensuite traité par l'éther ou le chloroforme pour dissoudre la saccharine.

Comme les principes amers du houblon solubles dans l'éther peuvent masquer la saveur sucrée de la saccharine ajoutée dans les bières, M. Spaeth conseille d'ajouter un peu de nitrate de cuivre pour précipiter les principes amers, insolubles dans l'éther.

1. Nous avons trouvé de la saccharine dans un échantillon de lait concentré.

Il est indispensable, pour se prononcer en toute assurance, de contrôler la présence, de la saccharine pour la saveur sucrée et par le dosage du soufre dans l'extrait éthéré (la saccharine renferme en effet 17,5 0/0 de soufre) et par le dégagement d'ammoniaque qui se produit lorsqu'on fond le résidu éthéré avec la soude comme l'a indiqué M. Blarez.

M. Frehse, qui a soumis à l'analyse les limonades de 31 fabricants à Lyon, en a trouvé 4 échantillons édulcorés à la saccharine ou avec un sirop sacchariné vendu sous le nom d'extrait concentré de canne.

M. Frehse fait observer que s'il n'y a qu'un petit nombre de fabricants qui édulcorent leur limonade avec la saccharine, c'est que ce produit chimique donne aux liqueurs un arrière-goût désagréable, et une opalescence prononcée, due à l'insolubilité relative à la saccharine dans les liquides acides.

FERDINAND JEAN.

## LA CÉTINE

Cette substance blanche, cristalline, translucide, fusible à 49 degrés, composée de carbone 80, hydrogène 13,33, et oxygène 6,67, cristallisable dans l'éther et l'alcool qui en dissolvent beaucoup plus à chaud qu'à froid. La cétine a été très improprement appelée dans le commerce, blanc de baleine (car la baleine ne fournit aucune quantité de cette substance). La cétine est contenue principalement dans une cavité spéciale située à la partie supérieure du crâne du cachalot; elle forme avec l'oléine une matière huileuse importée par les maisons américaines et anglaises.

L'extraction et le raffinage de la cétine constituent en Angleterre, une industrie importante, fondée sur la fabrication et le commerce des bougies diaphanes; l'oléine trouve son emploi en grande quantité dans l'industrie de la tannerie et de la chamoiserie.

Le procédé de raffinage du blanc de baleine brut n'est pas dépourvu d'intérêt.

La matière, telle qu'elle est importée, est chauffée d'abord à la température de 70 à 80 degrés cent., on la laisse déposer et le liquide clair est décanté dans des cristallisoirs où l'on ne peut obtenir des cristaux assez abondants qu'en attendant que la température s'abaisse entre 4 et 5 degrés au-dessus de zéro; on recueille alors tout le produit de cette cristallisation dans des sacs de tissus de laines; l'huile fluide passe aisément au travers des filtres; tandis que la substance cristallisée reste sur le tissu. On

soumet celle-ci à une première pression graduée à froid, les tourteaux sont traités à chaud par 4 pour cent d'une lessive de soude caustique à 20 degrés qui, sans action sensible sur la cétine, commence la saponification de l'oléine; on laisse reposer la matière qui, est mise dans des moules, sortes de petites auges peu profondes en fer blanc, où elle cristallise de nouveau; elle est alors soumise à une seconde pression entre des plaques creuses chauffées par un courant de vapeur qui élève graduellement leur température jusqu'à 45 degrés environ. Les tourteaux obtenus sont soumis à un lavage par 4 pour cent de lessive de soude caustique à 20 degrés qui continue la première réaction. Après avoir laissé déposer, on décante la cétine, on la chauffe à sec, dans une cuve étamée à l'aide d'un serpentín en spirale, retour d'eau dans lequel circule la vapeur sous une pression de 5 atmosphères; quel que soit au surplus le mode de chauffage, il est nécessaire d'élever la température de toute la masse à 28 degrés environ, afin de porter à l'ébullition les parties aqueuses; on ajoute à plusieurs reprises et par aspersion 1 ou 2 pour cent de lessive à 15 degrés qui forment encore, avec ce qui reste d'oléine, un savon insoluble dans la cétine que l'on enlève en écumes à la surface. Pour compléter l'épuration lorsqu'il ne se produit plus d'écumes, on effectue la décoloration ultime par le battage avec 2 pour cent de noir animal en poudre. Le liquide chaud est versé sur des filtres en papier contenus dans des vases étamés à parois doubles entre lesquelles circule la vapeur qui entretient la fluidité de la substance et facilite sa filtration.

Le liquide limpide versé dans des cristallisoirs se prend en masses blanches composées de longues lames cristallines. Si l'on décante le liquide resté au centre avant le refroidissement complet, on obtient de magnifiques cristallisations en lames aiguës et brillantes.

CHARLES BARON.

## LES GLUCOSIDES

Dans un précédent article, où nous avons étudié l'action des levures sélectionnées en viticulture, nous avons été amené à parler incidemment du bouquet des vins; la présente note aura pour objet l'étude de ces *bouquets* et des glucosides de M. C. Jacquemin.

M. Duclaux, dans le tome III de son traité de

microbiologie (1) écrit, en parlant des levurés en vinification : « La question qui se pose est uniquement celle-ci : le vin traité a-t-il gagné quelque chose comme *saveur*, comme *bouquet*, sur le vin témoin fabriqué avec le même moût, mais fermenté avec les levures de crû ? Si oui, il y a utilité à faire intervenir des levures exotiques et à rechercher les meilleures. Si non, on peut se borner à laisser fonctionner en régularisant seulement leur action, les levures propres de la contrée ou se fait la vendange ».

« Je ne connais encore aucun document qui permette de répondre à cette question avec quelque assurance.

Il est probable qu'une même levure ne fera pas partout la même chose ; qu'il y aura des cépages et des degrés de maturation qui exalteront ses qualités, d'autres qui les éteindront. Il y a des mariages à tenter qui ne réussiront pas, mais dont quelques-uns donneront de bons résultats » — et il ajoute plus loin, au sujet du bouquet : « Ce qui manque pour cette étude, c'est qu'on ignore les éléments complexes dont se compose le bouquet des vins... ; il y en a une partie provenant du cépage apportée par le raisin et pouvant même, comme le prouve Muller Turgau, être introduites par les feuilles de la vigne.

Il y en a une part qui provient de la fermentation, c'est-à-dire de l'espèce de levure que l'on fait intervenir. Entre éléments si divers, il peut y avoir l'équivalent de ce qu'on appelle, en physique des interférences.

Ces dernières lignes du savant microbiologiste qu'est M. Duclaux, contiennent, en résumé, à peu près tout ce que l'on sait, actuellement sur le bouquet des vins.

Un grand nombre de personnes, oubliant que la fermentation est le facteur essentiel de la qualité et du bouquet des vins se refusent d'admettre qu'une levure sélectionnée soit capable de produire une amélioration dans le bouquet du moût, qu'elle a fait fermenter. On ne peut nier cependant, que la fermentation ne soit la cause primordiale de la formation des acides acétique, butyrique, œnanthyl-lique, succinique qui, par leur combinaison plus ou moins rapide à l'alcool du vin, développent des essences et des éthers aromatiques (2). La fermentation peut produire une essence spéciale dépendant uniquement du ferment, et dont la qualité

(1) Duclaux, *Traité de Microbiologie*, t. III, p. 445, (Masson, janvier 1900).

(2) G. Jacquemin : *Préparation de certains éthers par fermentation* (C. R. de l'Ac. des sciences, 7 juillet 1890).

pourra être amoindrie ou exaltée par la formation concurrente d'éther. Peut-on nier ces faits, que Pasteur a le premier mis en évidence, par une expérience facile à vérifier en faisant fermenter un moût d'orge par une levure de vin ?

L'intensité du bouquet communiqué par une levure de cru sur un vin commun est relativement très faible et ne se traduit, le plus souvent que par une amélioration de la qualité, car les facteurs nécessaires manquent en partie à l'évolution de la levure qui ne trouve pas dans le moût les éléments convenables pour qu'elle puisse produire tous ses effets.

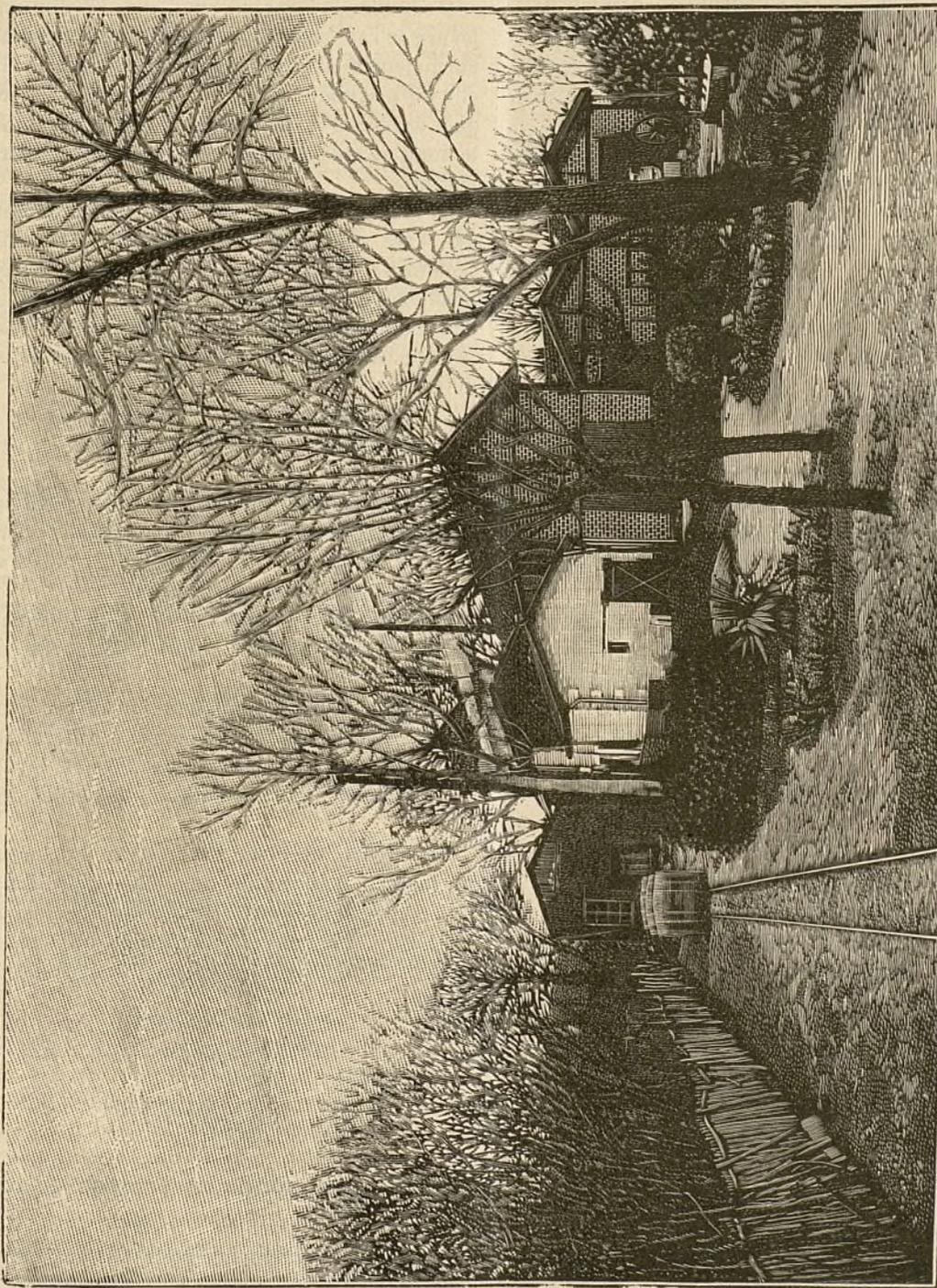
Il est en effet indéniable que l'action des levures en ce qui concerne le bouquet est d'autant plus marquée que le moût sur lequel elles agissent a une composition se rapprochant davantage de celle du grand cru d'où provient la levure (1). Tel est le principe qui a guidé M. Jacquemin dans ses recherches, qui l'ont conduit à la découverte des *glucosides* qui permettent de rapprocher la composition d'un moût de vin commun de celle d'un moût de grand cru, sans qu'on puisse toutefois produire un grand vin avec un moût ordinaire. Il faut également se souvenir que si l'on prend la précaution de stériliser les moûts pour les débarrasser des ferments sauvages qu'ils renferment, on obtiendra en général de la levure, dont l'évolution ne sera plus contrariée, un résultat maximum au point de vue du bouquet.

M. G. Jacquemin a présenté le 12 juillet 1897 à l'Académie des sciences, ses travaux, sur les *glucosides* ; le 6 février 1898 une seconde note de M. G. Jacquemin exposait les résultats obtenus pendant les vendanges 1897 (2).

On sait qu'aux différentes époques de la végétation, les feuilles des végétaux, sont le siège d'une élaboration de principes immédiats qui sont en suite utilisés par la plante au profit des autres organes, des fruits, le plus souvent. On sait, en effet, que ceux-ci acquièrent à l'époque de leur maturité, une saveur caractéristique due, suivant toute probabilités, à l'introduction de ces principes ou à leur dédoublement en principes nouveaux. On peut concevoir, en effet, que ces principes assimilables à des glucosides, rencontrent, en arrivant dans le fruit, une diastase qui les dédouble en matières sucrées, augmen-

(1) Pozzi-Escot, *Chroniques Agricoles de la Petite Gironde*, Mars 1900.

(2) M. G. Jacquemin a coordonné ces travaux dans son nouvel ouvrage actuellement sous presse : *Les fermentations rationnelles*.



Vue de l'Usine où M. Frantz Malvezin prépare les glucosides Jacquemin à Caudéran (près Bordeaux).

tant la saveur de ce fruit, et en principes plus ou moins aromatiques qui en sont la caractéristique.

Il est facile de démontrer l'existence de ces glucosides dans les feuilles des végétaux ; il suffit d'immerger dans un liquide sucré, des feuilles de pommier, par exemple, et d'y ajouter une levure choisie de manière à déterminer la fermentation sans donner lieu à un bouquet. Dans ces conditions, dès que la fermentation est en marche, on sent manifestement une odeur de pommes, et la fermentation terminée, si l'on distille le liquide on obtient une eau de vie présentant un fin bouquet de pommes.

Cette expérience, qui peut être répétée en mille circonstances montre bien, que sous l'action des diastases secrétées par la levure, les glucosides des feuilles se trouvent dédoublés en un sucre qui s'ajoute au sucre du liquide et en un produit aromatique spécial, caractéristique de l'essence de feuilles employées.

Avec certaine essence, telles les feuilles de framboisiers, les principes aromatiques, très volatils, se dégagent en abondance pendant la fermentation, et il est indispensable, si on veut les retenir, de faire usage d'un condensateur à alcool.

Si l'on fait l'expérience précédente avec des feuilles de vigne de divers cépages qu'on immerge dans des moûts de composition identique, mis en fermentation par une même levure, on obtient des liquides alcooliques à bouquets très nettement différents.

Cette remarque a été immédiatement mise à profit par M. Jacquemin, dans le but d'augmenter le bouquet des vins : à cet effet, il a préparé, par un procédé spécial, des extraits sirupeux de diverses feuilles de vignes de grands crus. Ces extraits de glucosides n'ont, par eux-mêmes, qu'une saveur très désagréable qui ne disparaît que sous l'action dédoublante des diastases de la levure.

L'introduction de ces glucosides dans un moût avant la fermentation produit une amélioration remarquable, due à deux causes principales :

1° A la diffusion dans la masse vineuse des principes aromatiques agréables, provenant du dédoublement des glucosides spéciaux et caractéristique de la feuille de vigne des cépages de grande qualité.

2° A l'action plus marquée en ce cas de la levure de grand crû qui, ensemencée dans un moût de vin commun, additionné de glucoside et de feuilles du cépage d'où provient initialement ce ferment sélectionné, rencontre un milieu de culture plus favorable, puisque l'extrait lui a apporté ces principes qui ont été élaborés par les feuilles pour émigrer dans

le fruit au moment de la maturation, principes dont s'accommode plus particulièrement la levure de tel crû de même origine que l'extrait.

Il est bien évident en effet, que l'évolution de la levure se rapproche d'autant plus de ce qu'elle serait normalement dans le jus de raisin du grand vin dont elle est originaire et, comme conséquence, le bouquet engendré est beaucoup plus prononcé que dans le moût de vin commun, non additionné d'extrait de feuilles.

La fabrication des glucosides a été réalisée avec une rare perfection à la belle usine OEnophile du Colombier à Cauderan-Bordeaux, créée par un œnotechnicien distingué, M. Frantz Malvezin. Notre figure donne une vue d'ensemble de cette usine où les appareils les plus perfectionnés sont mis en œuvre.

Les feuilles y arrivent, en été, de tous les points de la France, et y sont conservées par des procédés spéciaux.

Après leur avoir fait subir un traitement qui les dépouille de toutes traces de cuivre, on opère l'extraction des glucosides, qui sont concentrés ensuite dans des appareils à vide continu.

L'extrait de glucosides est mis ensuite dans des boîtes métalliques scellées qu'on pasteurise soigneusement.

Les glucosides s'emploient concurremment aux levures sélectionnées, Comme ces dernières ils peuvent être répandus dans la cuve, avec la levure, ou, ce qui est infiniment préférable, on en fait des pieds de cuve.

Pour cela, on porte un mélange de glucosides et de moût à l'ébullition, on laisse refroidir, et on ensemence les levures dans le liquide ainsi obtenu. Le levain une fois en fermentation on s'en servira comme d'un levain ordinaire fait avec des levures seules.

M.-E. Pozzi-Escot.

## TANNERIE

### Le Bain au confit de crottes de chiens

Par M. Wood (1).

L'usage des excréments pour le travail des peaux date de l'antiquité. Dans un livre intitulé « The art of tanning » publié par la Société de Dublin en 1780, le procédé est appelé « Aluming » et la matière

(1) *Leather Industries.*

« Mastering ». La description de leur emploi à Diarbekir montre qu'ils ont été employés dans ces contrées de temps immémorial. Ils datent sans doute du temps où la chaux a été employée pour épiler. Il est probable que cette matière a d'abord été choisie pour enlever la chaux restant dans la peau, sans qu'on ait eu l'idée de ce qui était accompli en plus. Cette première notion est restée jusqu'aux temps les plus récents.

Quand les tanneurs ont consulté les chimistes sur ce point, l'idée générale et résumée, fut de chercher un meilleur moyen de retirer la chaux. Cette opinion maintenant reconnue fautive a valu beaucoup de perte de temps et ce qui est pire encore, elle a conduit les tanneurs à vouloir se passer de la chimie. Ainsi je citerai un exemple dans lequel un tanneur employa de l'Acide hydrochlorique pour enlever la chaux d'après le conseil d'un chimiste absolument ignorant de la tannerie. Cet acide enlève évidemment la chaux, mais la peau n'est nullement bien préparée et même elle est par ce moyen rendue plus réfractaire au travail suivant, étant donné la précipitation de substances combinées à la peau dans les pores de celle-ci.

Le résultat pratique est que beaucoup de tanneurs ont des peaux abimées à cause de l'ignorance du but de ce travail.

Un autre exemple de cette ignorance est la prise de ce brevet récent ayant pour titre « Nouveau procédé pour enlever la chaux des peaux prêtes à être tannées ».

Comme exemple de ces « confits » chimiques, on peut citer : Acides phénique, borique, procédé Vesbitt, etc. . . .

Cependant les tanneurs qui comprennent la chimie, et les chimistes la tannerie, voient que cette opération n'est pas simplement pour enlever la chaux. En effet si là était le seul but, le bain serait bien mauvais puisqu'il en contient déjà. Un échantillon nous a donné 43 0/0 de chaux CaO.

Le professeur Procter montra en 1855 dans son « Text book on tanning » que l'action est due principalement aux bactéries, bien qu'on ne sut pas exactement à cette époque quelle part elles jouaient. Jusqu'à présent on n'a obtenu avec aucune substance un résultat aussi appréciable qu'avec le confit aux excréments quand il est appliqué intelligemment.

Son principal défaut en dehors de son aspect et de la saleté de l'opération est qu'il n'est pas facile à employer. Tous les tanneurs sont pourtant habitués aux difficultés inhérentes à la matière et à son emploi.

Mais sa composition varie beaucoup. Ainsi les excréments de chiens nourris avec du pain contiennent 7 0/0 de matière minérale, tandis que ceux nourris de viande en contiennent jusqu'à 30 0/0 ; les autres éléments varient aussi, mais non dans la même proportion.

Aussi quand un tanneur pense que ses peaux « descendent » mal, en réalité c'est le bain qui n'agit pas normalement.

Ayant reconnu que ce sont les excréments du chien qui produisent la meilleure espèce de cuir, quand ils sont bien appliqués, quels sont les éléments de ce confit ?

1° Les composés chimiques consistent principalement en acides organiques, bases et sels terreux, tels que acides formique, acétique, butyrique, lactique, malique, tartrique, citrique et valérianique et bases : leucine, tyrosine, glutamine, asparagine et glycocolle.

Les matières minérales sont :

Chlorure de sodium . . .	1,37	} Solubles dans l'eau
Phosphate de soude . . .	2,65	
Phosphates terreux . . .	80,37	} Insolubles dans l'eau
Phosphate de fer . . .	2,09	
Sulfate de chaux . . .	4,52	
Acide silicique . . . . .	7,94	

Les acides organiques existent partie combinés aux bases et partie aux amines. Il est étrange qu'on ne trouve qu'une petite quantité d'ammoniaque dans les excréments ; quelquefois on n'en trouve pas trace. Ce cas est quelque peu analogue à la décomposition de la gélatine par certaines bactéries. Ridéal et Orchard ont montré que même après 16 jours et en très forte solution, 0 gr. 2 0/0 cm<sup>3</sup> seulement d'ammoniaque ont été produits.

Parmi les composés minéraux, seuls les chlorures ont une action réductrice sur la peau.

2° La matière vivante consiste en bactéries et ferments non organisés ou enzymes formés par ces derniers ; beaucoup des corps contenus sont aussi fournis par l'action des bactéries. Il y a plus de 50 espèces d'organismes connues dans ces matières et le principal fait est que ces organismes n'existent pas et ne travaillent pas ensemble, mais par époques.

Dans les excréments frais, il y a relativement peu de bactéries, les espèces les plus nombreuses viennent de l'air et les changements surviennent au commencement de la fermentation. A la première époque les bacilles prédominent ; au bout de 2 à 3 semaines les microbactéries cocci et diplococci font leur apparition tandis que les bacilles deviennent plus

rare ; en trois mois les cocci prédominent. On n'observe pas de mousse.

L'observation a montré que quand les excréments ont un mois d'existence, ils sont les meilleurs pour le but proposé.

Nous avons dit que le rôle joué par les bactéries est important, la question est de savoir comment ils agissent sur la peau.

Les bactéries n'attaquent pas la peau elles-mêmes directement, mais elles secrètent des ferments solubles qui ressemblent à l'invertine sécrétée par les cellules de levure ou peut-être à la pancréatine sécrétée par les cellules du pancréas dans leur propre corps. Ces ferments ont la propriété de dissoudre les substances de la peau et spécialement les éléments solubles des fibres et des combinaisons avec la chaux. Des essais ont été faits avec des ferments à l'état pur sur la peau et on a trouvé que quoiqu'ils aient une action réductrice considérable, ils ne travaillent pas aussi bien que le « confit » lui-même. Il en est de même des composés chimiques du confit employés seuls et à l'état pur. Il est donc probable que les ferments n'agissent en pleine puissance qu'en présence des composés chimiques contenus dans les excréments.

Des essais ont pleinement démontré ce raisonnement.

Les composés chimiques employés étaient des amines obtenus d'excréments de chiens et combinés avec l'acide hydrochlorique.

Un mélange à poids égaux d'enzymes et d'amines hydrochlorées ont fait un travail parfait sur une peau en une demi-heure.

Jusqu'à ce qu'on ait essayé si les autres composés chimiques en combinaison avec les bacilles restant dans les excréments faisaient le même travail que les Amines et enzymes choisies, il n'est pas possible de dire si tel ou tel élément ne prend pas part à l'action.

On peut voir d'après ce qui a été dit qu'il n'est pas possible à l'heure actuelle de produire un confit artificiel ou plutôt une matière ayant les mêmes propriétés essentielles en produisant les enzymes cherchées par fermentation et en les ajoutant aux amines du composé.

Une des difficultés est la question de prix. Pourtant on fait des efforts dans ce sens et peut-être que les tanneurs de la génération suivante posséderont un confit qui fera le même travail que les excréments et qui aura une composition et des propriétés bien définies ainsi qu'une action certaine et régulière.

La tannerie deviendra ainsi plus propre et ce qui est plus important plus saine.

### Examen du Confit de son

Par M. Wood (1).

Dans les tanneries de cuir léger, les peaux, après avoir été épilées, sont soumises au gonflement. Le procédé consiste généralement à placer les peaux dans un mélange de son et d'eau, dans la proportion de 5 à 10 gr. de son par litre et maintenu à 30-35° C. Il y a fermentation assez forte au bout de 18 à 24 heures, dégagement de gaz et formation d'acides organiques faibles.

Dans une telle opération prise dans le travail courant, le gaz dégagé avait la composition suivante :

Acide carbonique et hydrogène sulfuré (traces) . . . . .	25,2 0/0
Oxygène . . . . .	2,1 0/0
Hydrogène . . . . .	46,7 0/0
Azote . . . . .	26,0 0/0

Le dégagement d'azote libre est rarement observé dans la nature, et cette fermentation fut l'une des premières qui appela l'attention sur sa production par des bactéries définies (Wood and Wilcox, *Journ. soc. Chim. Ind.*, 1893, p. 422. — 1897, p. 512).

Les acides produits furent :

Acide formique. . . . .	par litre	0,0306 gr.
» acétique . . . . .	»	0,2402 »
» butyrique . . . . .	»	0,0134 »
» lactique . . . . .	»	0,7907 »
Total des acides. . . . .		<u>1,0749 gr.</u>

Les autres corps formés pendant l'action sont en quantité insuffisante et n'ont aucune action sur les peaux. Le principal de ces corps est la tryméthylamine.

M. le docteur Eitner, établit que l'action du confit par le son, ne peut pas être considérée comme une action chimique, mais mécanique, résultant de la formation du gaz dans le liquide et dans la peau.

Je ne peux pas nier que le gaz a une telle action sur la peau ; en effet, j'ai montré en 1893, qu'il agit en détendant les peaux et les rend ainsi plus aptes à recevoir les actions des acides ; cependant je maintiens que la principale action est une action chimique et due aux acides organiques produits ; ceci est confirmé expérimentalement. Les essais commencés par moi en 1887 sur le confit au son et continués plus tard en collaboration avec M. Wilcox prouvent que les acides produits et en particulier l'acide lactique

(1) *The Leather Trades Review.*

sont suffisants pour produire une efficace action sur la peau.

Dans le travail courant, nous avons trouvé de 1,07 à 2 gr 34 d'acides totaux par litre, tandis que dans les milieux artificiels faits avec addition de carbonate de chaux et inoculés de culture pure obtenue dans le travail courant, nous avons obtenu de 4 gr. 53 à 11 gr. 44 d'acidité par litre. Les traces de chaux dans les peaux, agissent de la même façon que le carbonate de chaux ; ils neutralisent une portion des acides produits par les bactéries et permettent ainsi une plus grande production d'acides, que s'ils restaient accumulés dans le liquide. En préparant des solutions d'acides de force convenable, et en agitant la peau dans ces acides on a obtenu les mêmes résultats en 1 h. 1/2 que dans un confit de 14 heures.

Le défaut de ces liquides artificiels est qu'ils ne contiennent pas de particules de son, car celui-ci enlève les particules grasses des peaux et produit ainsi un cuir mieux coloré. Quand la peau a été bien écharnée et bien mélangée avec un confit artificiel, le cuir obtenu présente les mêmes qualités que celui préparé par un confit aux excréments suivi d'un confit au son. De plus, l'action la plus importante pour le tanneur est la dissolution des dernières traces de chaux non dissoute à l'écharnage et c'est la principale raison de son emploi, où la couleur est un desiderata et où les faibles liqueurs sont employées.

Un confit aux excréments, tels que plusieurs tanneurs l'emploient pour le cuir léger sert rarement plus d'une fois par semaine et contient une quantité considérable de chaux dissoute. Le chiffre de chaux dissout dans un liquide neuf, s'élève de 0,1 à 0,3 par litre ; après l'usage pendant une semaine, le chiffre s'est élevé de 0,5 à 0,8 par litre, et pendant un mois, il est resté le même, l'eau pure introduite pour remplacer celle enlevée par les peaux, rétablissant l'équilibre. Sans doute un simple lavage avec de l'eau enlèvera cette chaux soluble, mais ce qui est important à voir c'est qu'un liquide contenant déjà une si grande quantité de chaux n'est pas un bon moyen à employer pour l'enlèvement de la chaux dans les peaux.

Il y a un autre point sur lequel le D<sup>r</sup> Eitner non seulement ignore nos conclusions, mais en avance d'autres, sans donner aucune expérience pour les prouver.

Il parle de la fermentation alcoolique au commencement, devenant fermentation acide en même temps qu'il y a formation de gaz.

Dans les liquides de tan, la fermentation acétique n'a pas d'autres causes comme l'a montré Andreasch (*Der Gerber*, 1895, p. 193, etc.), mais dans le confit au son, il en est certainement autrement.

L'acide acétique, comme nous le pensons est produit directement par la dextrose sans la production d'alcool, puisque sa présence n'est démontrée à aucun moment de la fermentation (*Journ. Soc. Chim. Ind.*, 1897, p. 513). On n'a trouvé aucune levure ni alcool à aucun moment de la fermentation (*Journ. Soc. Chim. Ind.*, 1893, p. 482). J. O'Sullivan remarque toutefois qu'il se peut que la production de l'alcool et de son oxydation en acide acétique soient simultanées, mais il n'y a pas de fermentation première à l'aide de levure, suivie d'une fermentation acétique par bactéries, telle que l'indique Eitner.

L'amidon de son ou farine est d'abord transformé en glucose ou dextrine par l'action d'un ferment non organisé appelé « céréaline ».

Le glucose fermente alors sous l'action de certaines bactéries, *Bacillus furfuris* en est peut-être le principal, avec fermentation d'acide lactique, acétique formique et butyrique et dégagement de : acide carbonique, hydrogène, azote et une petite quantité d'hydrogène sulfuré

Le principal acide produit est l'acide lactique ; l'acide acétique est produit directement du glucose par la bactérie mentionnée ci-dessus sans fermentation alcoolique préliminaire au moyen de levure

Le mode d'action du confit sur les peaux, peut se résumer ainsi :

1° Dissolution des dernières traces de chaux, non enlevées à l'écharnage ou par les acides organiques produits pendant la fermentation. Les acides dissolvent aussi une petite quantité de substance de la peau.

2° En même temps que l'action se produit, la peau se distend par le gaz produit et est ainsi plus propre à recevoir les acides.

3° Enfin, absorption mécanique de la graisse par les particules de son et de farine comme dans le confit.

Traduit pour la *Revue de Chimie industrielle* par

E. BELLIGARD.

*Chimiste.*

## FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

### ET DU VINAIGRE (Suite)

#### Examen et analyse du vinaigre.

Pour le fabricant de vinaigre qui veut travailler rationnellement, il est de la plus haute importance de suivre continuellement la marche de sa fabrication et de pouvoir déterminer à chaque moment le progrès de l'acétification. Un procédé assez simple en apparence pourrait être basé sur la dégustation du produit obtenu ; cette méthode n'offre cependant aucune précision et le palais le plus exercé ne peut guère être capable d'apprécier avec une sûreté suffisante la teneur d'un liquide en acide acétique ; or, comme le fabricant a besoin d'être en possession d'un procédé à la fois simple, rapide et exact, il faut avoir recours aux méthodes chimiques pour obtenir simultanément toutes ces conditions.

En général, l'essai et l'analyse d'un vinaigre a un double but : 1<sup>o</sup> détermination de la teneur de ce vinaigre en acide acétique pour cent, 2<sup>o</sup> recherche des substances étrangères contenues dans ce vinaigre.

Avant d'entrer directement dans la partie analytique proprement dite, nous allons tout d'abord indiquer les propriétés générales de différents vinaigres que l'on rencontre dans le commerce ; ces renseignements seront dans la suite de ce travail d'une utilité appréciable pour la caractérisation d'un vinaigre quelconque soumis à l'examen.

*Vinaigre de vin.* — Ce vinaigre est le plus recherché pour l'alimentation ; c'est également le meilleur et celui dont le prix est le plus élevé. Un bon vinaigre de vin doit être limpide, d'une couleur blanc jaunâtre ou rouge suivant la couleur du vin employé, son odeur agréable est celle de l'acide acétique légèrement alcoolisé ; elle laisse également percevoir un bouquet particulier dû aux éthers spéciaux qui se sont produits pendant la fermentation ; sa saveur est acide sans être mordicante, elle doit être franche, piquante et sans âcreté. Il a une densité variant de 1,018 à 1,020 ce qui correspond à 2<sup>o</sup> 50 à 2<sup>o</sup> 75 de l'aéromètre Baumé ; il contient de plus environ de 60 gr. à 80 gr. d'acide monohydraté par litre. Par évaporation, il laisse un extrait visqueux, très acide, jaune brunâtre, renfermant des sels et particulièrement du bitartrate de potasse qui existaient dans le vin, cet extrait varie de 10 gr. 80 à 22 gr. par litre ; le poids de cet extrait est en général de 1/10 plus faible que l'extrait du vin qui a servi à sa fabrication. La présence de bitartrate de potasse dans cet extrait

caractérise le vinaigre de vin et peut servir à son identification, surtout si on ajoute à cette observation celle du poids des cendres qui est généralement assez élevé.

Outre l'acide acétique, le vinaigre de vin renferme encore des traces d'acide tartrique, d'acide malique libres, un peu de glycérine, de l'acide succinique ainsi qu'une proportion d'alcool d'environ 0<sup>o</sup> 70 pour cent en volume.

Le vinaigre de vin donne généralement un trouble plus ou moins considérable par le chlorure de baryum et l'oxalate d'ammoniaque ; le nitrate d'argent donne sensiblement la même réaction, enfin le sous-acétate de plomb y produit un précipité blanc. Lorsque l'on ajoute de l'alcool absolu à un vinaigre de vin, il ne précipite ni dextrine, ni matière gommeuse et de plus il ne noircit pas par l'addition d'un sulfure alcalin.

*Vinaigre d'alcool.* — Le vinaigre d'alcool est de nos jours, le vinaigre que l'on rencontre le plus fréquemment dans le commerce ; chimiquement parlant, c'est une solution d'acide acétique dans l'eau.

Lorsqu'il vient d'être fabriqué, le vinaigre d'alcool est incolore, on le teinte toujours avec un peu de caramel pour lui donner l'aspect marchand. Son odeur est celle de l'acide acétique et sa saveur est fortement acide.

Il a une densité plus faible que celle du vinaigre de vin, 1,010 environ. A l'évaporation, il laisse une quantité insignifiante d'extrait et sa teneur en cendres est à peu près nulle. Le vinaigre d'alcool est généralement plus riche en acide acétique que le vinaigre de vin, cette quantité d'acide peut même aller jusqu'à 120 gr. d'acide acétique monohydraté par litre. Enfin, il renferme toujours une quantité d'alcool non transformé et presque toujours de petites quantités d'aldéhyde.

*Vinaigre de cidre et de poire.* — Ces vinaigres ont une couleur jaunâtre, ils possèdent une odeur acétique mais rappelant celle des liquides employés pour leur fabrication. Leur densité varie de 1,010 à 1,013 ce qui correspond à 2<sup>o</sup> Baumé environ. Évaporés, ils laissent un extrait rouge foncé, visqueux, et mucilagineux dont la saveur qui rappelle celle de la pomme ou de la poire est de plus légèrement acide et astringente. Cet extrait toujours mou n'abandonne jamais de cristaux de tartre ; son poids est d'environ 15 à 18 gr. par litre de vinaigre évaporé. Leur teneur en acide acétique est généralement faible et ne va guère au-delà de 30 à 40 gr. par litre.

## Vinaigres de vin

Echantillons analysés en	Densité à 15°	Extrait à 100° par litre	Sucre par litre	Tartre par litre	Cendres par litre	Acidité par litre en acide acétique	Rapport entre l'acidité et l'extrait	Observations
1891.....	1.....	1.0165	15.52	0.72	3.43	2.08	66.6	4.2
	2.....	1.0138	15.96	0.73	2.76	2.72	44.4	2.8
	3.....	1.0210	31.96	4.16	1.93	5.52	60.0	1.8
	4.....	1.0145	13.80	3.62	0.65	1.60	56.4	4.0
	5.....	1.0152	23.00	1.37	0.95	6.88	46.2	2.0
1892.....	6.....	1.0169	14.36	1.58	1.30	2.60	71.4	4.9
	7.....	1.0187	16.52	2.11	0.80	2.76	73.8	4.4
	8.....	1.0180	16.32	1.72	2.55	2.52	72.0	4.4
	9.....	1.0210	25.96	4.62	1.48	1.68	66.6	2.5
	10.....	1.0173	18.96	3.96	3.57	2.72	60.0	3.1
	11.....	1.0171	15.64	1.75	3.21	2.32	77.0	4.6
	12.....	1.0182	16.38	2.27	0.87	2.88	68.4	4.1
	13.....	1.0129	14.56	1.37	1.40	4.40	50.4	3.4
	14.....	1.0145	20.04	0.68	2.08	5.48	59.4	2.9
	15.....	1.0182	17.12	2.38	0.87	2.96	68.4	3.9
1893.....	16.....	1.0167	18.60	4.03	1.60	3.00	58.2	3.1
	17.....	1.0192	19.84	2.94	2.68	3.04	70.2	3.5
	18.....	1.0200	18.60	2.35	0.87	3.36	70.8	3.8
	19.....	1.0213	25.36	1.46	1.02	4.16	72.6	2.8
1893.....	20.....	1.0183	17.60	1.51	0.80	3.60	66.0	3.7
	21.....	1.0189	17.44	1.21	1.48	2.52	72.0	4.1
	22.....	1.0188	21.28	1.15	0.80	4.08	67.2	3.1
Moyenne.....	1.0175	19.31	2.16	1.65	3.20	63.3	3.5	
Maximum.....	1.0213	31.96	4.62	3.57	6.88	73.8	4.9	
Minimum.....	1.0129	13.80	0.68	0.65	1.60	44.4	1.8	

Provient d'un vin très  
[plâtré.

Idem.  
Idem.

Idem.

Idem.

## Vinaigres d'alcool

Echantillons analysés en	Densité à 15°	Extrait à 100° par litre	Sucre par litre	Tartre par litre	Cendres par litre	Acidité par litre en acide acétique	Rapport entre l'acidité et l'extrait
1891.....	1.....	1.0082	3.00	»	»	0.80	52.2
	2.....	1.0094	3.12	»	»	0.84	37.0
	3.....	1.0131	5.76	traces	»	0.40	75.6
	4.....	1.0109	4.16	traces	»	0.44	62.4
	5.....	1.0122	5.00	traces	»	0.32	79.80
1892.....	6.....	1.0109	3.20	traces	»	0.24	67.8
	7.....	1.0111	3.12	traces	»	traces	68.4
	8.....	1.0118	4.56	traces	»	0.52	70.2
	9.....	1.0084	1.84	traces	»	traces	49.8
	10.....	1.0092	3.60	traces	»	0.40	54.0
1893.....	11.....	1.0087	1.64	traces	»	0.88	54.0
	12.....	1.0113	3.28	traces	»	0.64	76.80
Moyenne.....	1.0100	3.54	traces	»	0.45	63.4	19.4
Maximum.....	1.0131	5.76	»	»	0.88	79.80	32.9
Minimum.....	1.0082	1.64	»	»	traces	49.8	13.1

## Vinaigres de dattes

Echantillons analysés en	Densité à 15°	Extrait à 100° par litre	Sucre par litre	Tartre par litre	Cendres par litre	Acidité par litre en acide acétique	Rapport entre l'acidité et l'extrait
1891.....	1.....	1.0190	26.80	3.20	1.25	4.72	64.20
	2.....	1.0170	22.96	2.60	0.95	4.64	63.00
	3.....	1.0195	23.44	2.17	1.63	4.00	66.00
Moyenne.....	1.0185	24.40	2.65	1.28	4.44	64.40	2.60
Maximum.....	1.0195	26.88	3.20	1.63	4.72	66.00	2.80
Minimum.....	1.0170	22.96	2.17	0.95	4.00	63.00	2.30

Les vinaigres de cidre et de poiré donnent de légers précipités avec le nitrate d'argent, l'oxalate de d'ammoniaque et le chlorure de baryum ; le sous-acétate de plomb donne également un précipité gris jaunâtre.

*Vinaigre de bière.* — Il ressemble beaucoup aux vinaigres précédents ; il s'en distingue cependant par son odeur de bière aigrie... Sa couleur est jaunâtre et il possède une densité variant de 1,015 à 1,025. L'extrait obtenu par évaporation du vinaigre de bière est assez élevé et atteint 50 à 60 gr. par litre, il est légèrement amer et ne contient pas de crème de tartre. La teneur en acide acétique est sensiblement la même que celle des vinaigres de cidre ou de poiré, mais ce vinaigre est en outre très riche en produits secondaires : albuminates solubles, dextrine, sucre (maltose) ; il contient aussi des phosphates et en général les éléments de l'extrait de malt.

La conservation de ce vinaigre est assez difficile en vertu de sa faible teneur en acide acétique, aussi l'emploi-t-on généralement pour le coupage des vinaigres d'alcool ; cependant en Allemagne et en Angleterre, on produit annuellement des quantités assez considérables de ce vinaigre.

*Vinaigre de glucose.* — Ce vinaigre a presque toujours une odeur et une saveur de fécule fermentée. Son extrait est faible et ne renferme pas de tartre. On peut caractériser l'origine d'un semblable vinaigre par la présence d'une certaine quantité de glucose non transformée, ainsi que par la présence des impuretés de ce glucose telles que la dextrine et le sulfate de chaux.

*Vinaigre de piquette de raisins secs, vinaigre de dattes.* — Ces vinaigres sont remarquables par leur quantité élevée d'extrait, de cendres et de matières réductrices. On peut y décèler la présence de tartre qui, dans le vinaigre de raisins secs est de provenance naturelle, et dans le vinaigre de dattes, provient de l'acide tartrique ajouté au moût pour favoriser la fermentation alcoolique.

*Vinaigre de betteraves.* — L'emploi de ce vinaigre étant très restreint, ses caractéristiques sont peu connues ; on sait simplement que ce vinaigre est le produit de l'acétification d'un volume de jus de betteraves, de densité de 1,025 fermenté, auquel on a préalablement ajouté un volume égal de vinaigre.

Pour terminer ce rapide aperçu nous donnons ci-contre quelques résultats de vinaigres analysés au Laboratoire municipal de Paris.

#### Détermination de l'acidité d'un vinaigre.

La détermination de la quantité d'acide acétique renfermé dans un vinaigre est l'opération la plus importante pour l'industriel vinaigrier. C'est celle dont il a le plus souvent besoin pour juger de la marche de ses appareils. Or, comme il doit répéter de nombreuses fois cette détermination, il est nécessaire qu'il possède un procédé rapide et exact pour *titrer* le vinaigre fabriqué ou en cours de fabrication.

Le nombre des procédés proposés pour cette opération est considérable : nous allons les passer en revue en nous attachant surtout à l'étude de ceux dont l'emploi est journalier.

Le premier procédé que l'on a imaginé pour déterminer la quantité d'acide acétique renfermé dans un vinaigre est déduit de la connaissance de la densité de ce vinaigre. Il était en effet, aisé de prévoir que cette densité devait être d'autant plus élevée que le vinaigre renfermait plus d'acide acétique. On avait même construit sur ce principe un appareil semblable à un aréomètre de Baumé ne portant que les deux ou trois degrés supérieurs ; le premier était marqué 10, le deuxième 20, etc.

Le vinaigre de vin dont la densité correspond à 20<sup>o</sup> Baumé marquaient à cet instrument nommé pèse-vinaigre ou acétimètre, généralement 22<sup>o</sup>.

L'emploi de cet appareil est des plus grossiers et ne peut donner que des résultats inexacts et incomplets.

La prise exacte de la densité d'un vinaigre au moyen d'un densimètre convenable semblait alors résoudre le problème, mais à la suite des travaux de Mohr, Ure, Mollerat et Oudemans on remarqua que les dilutions d'acide acétique se comportaient d'une façon particulière au point de vue de leurs densités et qu'il n'existe aucune proportionnalité entre la densité d'un vinaigre et sa teneur en acide acétique. On sait en effet maintenant que lorsque l'on mélange de l'acide acétique avec de l'eau, la densité du liquide obtenu augmente avec la quantité d'acide acétique introduit jusqu'à un certain maximum à partir duquel cette densité diminue lorsque la quantité d'acide acétique augmente. Certaines tables ont été dressées pour faire usage de cette détermination : une des plus exactes est celle due à M. C. Oudemans que nous reproduisons ci-dessous :

On voit par ce tableau combien il serait délicat de déterminer l'acidité d'un vinaigre ; si en outre on considère que tous les vinaigres renferment, indé-

Table indiquant la richesse des solutions d'acide acétique d'après leur densité (Oudemans)

Acide acétique cristallisable pour cent	Densité à 15° C.	Acide acétique cristallisable pour cent	Densité à 15° C.	Acide acétique cristallisable pour cent	Densité à 15° C.	Acide acétique cristallisable pour cent	Densité à 15° C.
0	0.9992	26	1.0363	52	1.0631	78	1.0748
1	1.0007	27	1.0375	53	1.0638	79	1.0748
2	1.0022	28	1.0388	54	1.0646	80	1.0748
3	1.0037	29	1.0400	55	1.0653	81	1.0747
4	1.0052	30	1.0412	56	1.0660	82	1.0746
5	1.0067	31	1.0424	57	1.0666	83	1.0744
6	1.0083	32	1.0436	58	1.0673	84	1.0742
7	1.0098	33	1.0447	59	1.0679	85	1.0739
8	1.0113	34	1.0459	60	1.0585	86	1.0736
9	1.0127	35	1.0470	61	1.0691	87	1.0731
10	1.0142	36	1.0481	62	1.0697	88	1.0726
11	1.0157	37	1.0492	63	1.0702	89	1.0720
12	1.0171	38	1.0502	64	1.0707	90	1.0713
13	1.0185	39	1.0513	65	1.0712	91	1.0705
14	1.0200	40	1.0523	66	1.0717	92	1.0696
15	1.0214	41	1.0533	67	1.0721	93	1.0686
16	1.0228	42	1.0543	68	1.0725	94	1.0674
17	1.0242	43	1.0552	69	1.0729	95	1.0660
18	1.0256	44	1.0562	70	1.0733	96	1.0644
19	1.0270	45	1.0571	71	1.0737	97	1.0625
20	1.0284	46	1.0580	72	1.0740	98	1.0604
21	1.0298	47	1.0589	73	1.0742	99	1.0580
22	1.0311	48	1.0598	74	1.0744	100	1.0553
23	1.0324	49	1.0607	75	1.0746		
24	1.0337	50	1.0615	76	1.0747		
25	1.0350	51	1.0623	77	1.0748		

pendamment de l'acide acétique, des substances étrangères (matières colorantes, matières aromatiques et sels dissous) qui influent sur le poids spécifique, il devient évident que l'on ne doit jamais avoir recours à l'essai aréométrique pour déterminer la teneur en acide acétique d'un vinaigre ou d'un liquide en voie d'acétification et que cette détermination doit toujours être effectuée par voie acidimétrique, dont nous allons donner la description.

La méthode acidimétrique appliquée à la détermination de l'acide acétique renfermé dans un vinaigre repose sur la neutralisation de cet acide par une quantité connue d'un alcali ou d'un sel alcalin; de la quantité d'alcali on déduit très simplement la quantité d'acide contenu dans le vinaigre.

Autrefois cette détermination se faisait dans l'industrie à l'aide d'une solution de carbonate de soude pur et sec, titrée préalablement au moyen de l'acide sulfurique déci-normal; le réactif indicateur était la teinture de tournesol. Ce procédé a été rapidement abandonné à cause de l'action que l'acide carbonique dégagé dans la réaction exerce sur la teinture de tournesol, action qui empêche de préciser la limite de la saturation.

De plus, ce mode d'essai acétimétrique ne présente pas le degré d'exactitude qu'il semble comporter;

car les vinaigres de vin particulièrement renferment toujours soit des sels acides, soit des acides fixes qui utilisent pour se saturer une certaine quantité de solution alcaline.

A seule fin d'arriver à un résultat plus rigoureux, Lassaingne a proposé d'opérer de la manière suivante: on fait deux saturations successives avec la même liqueur alcaline titrée: l'une sur un volume connu de vinaigre, l'autre sur le résidu de l'évaporation d'un volume égal de ce même vinaigre; la différence des deux résultats trouvés permet de calculer la teneur du vinaigre en acide acétique pur.

Cette modification qui fournit des résultats plus exacts à l'inconvénient d'augmenter la longueur de l'opération; elle ne peut donc convenir à des essais industriels.

Après certains essais effectués, soit au moyen du carbonate de chaux, soit au moyen de litharge récemment fondue qui exigent l'emploi de la balance, on est revenu à l'essai acidimétrique ordinaire par la soude caustique en employant comme indicateur la teinture de tournesol.

Ce procédé est celui de Descroizilles: cet auteur emploie une solution de soude à 31 gr. par litre, chaque centimètre cube de cette solution contient 0,031 de soude correspondant à 0,060 d'acide acé-

tique. La technique de l'opération consiste à verser, dans un volume déterminé de vinaigre, cette solution alcaline au moyen d'une burette de Gay-Lussac. Le réactif indicateur employé est la teinture de tournesol et l'on arrête l'opération au moment où le liquide prend une teinte rouge vineux. De la quantité de liqueur alcaline on déduit la proportion d'acide acétique contenu dans la prise d'essai du vinaigre essayé; on ramène facilement ce chiffre à la quantité pour cent de vinaigre employé. On peut également pour cette opération utiliser la phénol-phtaléine en solution alcoolique qui vire au rouge en présence d'un excès d'alcali. La solution de soude peut également être remplacée par de la potasse ou de l'ammoniaque.

Dans le cas où le vinaigre essayé est fortement coloré, la teinture de tournesol et la phénol-phtaléine sont des indicateurs incertains, il faut alors avoir recours au procédé à la touche avec le papier de tournesol.

On voit enfin que ce procédé donne l'acidité totale du vinaigre et non pas la proportion d'acide acétique qu'il renferme, certains vinaigres pouvant en effet contenir des matières empyreumatiques, des sels acides ou des acides libres qui peuvent influencer les résultats.

Dans ce cas, voici le mode opératoire qu'il convient d'employer. On neutralise l'échantillon à essayer au moyen de carbonate de soude ou de potasse et l'on soumet le traitement de cette opération à la distillation après avoir ajouté de l'acide phosphorique; l'acide acétique distillé est recueilli dans l'eau et l'on dose dans ce cas l'acidité au moyen du procédé décrit précédemment. Cette manière d'opérer ne doit être employée que pour une détermination tout à fait précise, et sort par cela même des essais industriels.

Sur un même principe est construit le flacon-burette de M. Barbe dont l'emploi en vinaigrerie est des plus utiles; il permet en effet d'exécuter rapidement et avec précision un grand nombre d'analyses.

Cet appareil est constitué par un flacon de la capacité d'un litre environ surmonté par une burette graduée en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes. A seule fin que la liqueur alcaline contenue dans le flacon ne se trouve pas constamment en contact avec l'air extérieur, un système spécial permet par insuflation de remplir la burette jusqu'au niveau 0. La prise d'essai du vinaigre étant effectuée, on fait le titrage habituel et l'opération terminée, on fait retourner l'excédent du liquide dans le flacon. Si

cette prise d'essai est convenablement faite, le titre du vinaigre est directement connu par la lecture faite sur la burette.

A côté de ces procédés opératoires, existe un nouveau genre d'essai des vinaigres au point de vue de leur teneur en acétique; pour effectuer cet essai on se sert d'appareils spéciaux connus sous le nom d'acétimètres.

L'acétimètre d'Otto est un tube de verre fermé inférieurement, long de 12 cm. et d'un diamètre de 17 millimètres. Il est gradué de la manière suivante: A la partie inférieure se trouve une capacité de 1 cc. puis un volume de 10 cc., enfin au-dessus existe une graduation telle que chaque division indique directement la teneur centésimale en acide acétique. Pour faire un essai, on remplit le premier centimètre cube avec de la teinture de tournesol, puis on verse du vinaigre pour compléter le volume des 10 cc.; on ajoute alors avec précaution de la liqueur alcaline normale, jusqu'au moment où la couleur rouge du liquide vire au bleu. Le niveau auquel s'est arrêté le liquide indique par la graduation placée sur l'appareil la teneur du vinaigre en acide acétique.

L'acétimètre de Réveil et Salleron est assez semblable au précédent; cette appareil est employé en France par le commerce et les octrois. Il consiste en un tube de verre gradué portant à sa partie inférieure un premier trait marqué zéro, au-dessous duquel est marqué le mot *vinaigre* et qui indique la quantité de vinaigre qu'il faut employer pour l'essai. Au-dessus du zéro sont gravées les divisions 1, 2, 3, 4, destinées à indiquer la richesse du vinaigre essayé en acide acétique monohydraté.

Pour faire un essai, on a besoin indépendamment de ce tube, de la solution dite *liqueur acétimétrique*; cette solution titrée est ainsi préparée: on dissout 45 gr. de borax pur dans un litre d'eau; on colore la solution en bleu par quelques gouttes de teinture de tournesol et on y ajoute 11 gr. de soude caustique; 20 cc. de cette liqueur doivent saturer exactement 4 cc. d'acide sulfurique normal de Gay-Lussac (100 gr. d'acide sulfurique monohydraté dissous dans 1 litre d'eau distillée). On se sert de plus d'une pipette portant un seul trait marqué 4 cc. et servant à mesurer exactement la quantité de vinaigre nécessaire à chaque essai.

Pour faire un essai, on prend avec la pipette 4 cc. du vinaigre à essayer qu'on laisse tomber dans l'acétimètre et l'on verse par dessus, par petites portions et en secouant le tube, de la liqueur acétimétrique, jusqu'à ce que le mélange prenne une teinte violacée

uniforme, à laquelle on reconnaît que l'acide est saturé. On s'arrête alors et on lit le chiffre correspondant à la division où se trouve le niveau du liquide. Ce chiffre donne la quantité d'acide acétique pur contenu dans le vinaigre, quantité exprimée en centièmes de son volume.

L'appareil a été complété par des tableaux, établis par M. Salleron, qui contiennent imprimés sur satin les teintes caractéristiques prises par le vinaigre : 1° quand il est incomplètement saturé par la liqueur acétimétrique ; 2° quand il a reçu une addition de liqueur qui a dépassé la neutralisation ; 3° enfin la couleur type du mélange exactement neutralisé.

(A suivre).

## PRÉPARATION DU PROTOCHLORURE DE CUIVRE

La solution de protochlorure de cuivre qu'on emploie pour la décomposition des combinaisons de l'argent, se prépare comme on sait avec du sulfate de cuivre, du sel marin dissous dans l'eau, et du cuivre métallique (déchets) qui agit comme réducteur.

En faisant bouillir ce liquide dans des cuves en bois garnies de ciment Portland, il se forme au bout d'un certain temps (plus ou moins long selon l'état des surfaces des déchets de cuivre) du protochlorure qui se dissout dans la solution de NaCl dont on a eu soin d'ailleurs d'ajouter un excès.

Voici à titre de renseignements, quelques données sur la solubilité du chlorure de cuivre dans NaCl :

	0/0 Cu <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>
NaCl saturé et à 90° . . . . .	16
» » » 40° . . . . .	8
» à 15 0/0 » 90° . . . . .	10
» » » 40° . . . . .	6
» à 5 0/0 » 90° . . . . .	2,6
» » » 40° . . . . .	1

La solution préparée dans ces conditions s'oxyde très rapidement au contact de l'air en formant un oxychlorure qui se précipite et du bichlorure qui reste dissous dans la solution.

Malgré les soins minutieux apportés à cette préparation il nous a été impossible d'éviter cette oxydation.

Il faut remarquer aussi que l'excès de cuivre métallique qui reste dans la cuve après chaque opération se recouvre d'une couche adhérente d'oxychlorure difficile à enlever.

Il en résulte, que dans une opération ultérieure, la réduction se fera lentement ce qui amène nécessairement une dépense de combustible assez considérable.

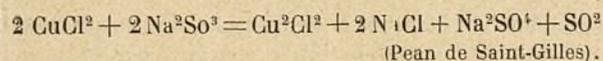
Le protochlorure ainsi préparé est conduit dans les tonneaux d'amalgamation par des chéneaux étroits ; il y a donc exposition de la solution au contact de l'air, c'est-à-dire une seconde cause d'oxydation impossible à éviter.

Il est facile de comprendre que le protochlorure s'altère rapidement dans le tonneau d'amalgamation ceci amène des fortes pertes en argent et en mercure (on sait que le bichlorure ne décompose que partiellement les combinaisons de l'argent et qu'il attaque le mercure avec facilité).

Finalement nous ferons remarquer que l'oxydation du protochlorure se poursuit durant l'amalgamation.

Pour obvier à tous ces inconvénients nous avons remplacé le cuivre par le sulfite de soude, qu'on obtient facilement à Mexico.

La réaction est la suivante :



Pratiquement j'emploie les proportions suivantes :

220 kilos sulfate de cuivre (22 0/0 Cu).
220 » sel marin (92 0/0 NaCl).
40 à 45 » sulfite.
400 litres eau.

Il suffit de dissoudre le Cu<sub>2</sub>O 5 H<sub>2</sub>O et le NaCl dans l'eau et de verser immédiatement dans cette solution du Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ; on chauffe modérément.

Cette solution ne donne point d'oxychlorure et se conserve parfaitement surtout si on a soin d'y laisser un petit excès de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ; on dispose alors dans le tonneau d'amalgamation d'un protochlorure parfaitement préparé ; l'oxydation ne se poursuit point à cause du petit excès de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> et les pertes d'argent et de mercure sont aussi évitées ; il est d'ailleurs facile de comprendre que la consommation de combustible est insignifiante.

Un grand excès de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> retarde un peu les réactions de l'amalgamation ; il est facile à ce point de vue de contrôler la préparation du protochlorure ; j'emploie à cet effet un papier imbibé d'une solution d'iodate de potasse, eau amidonnée et acide sulfurique ; on peut consulter à ce sujet les Annales de Chimie Analytique page 386, année 1899.

E. ZULOAGA

### La crise financière des Antilles et la décadence de l'industrie de la canne à sucre.

On a beaucoup trop de tendance à accepter un certain nombre de faits comme indéniables et surtout comme immuables et c'est ainsi que depuis des années l'on a l'habitude de s'extasier devant le génie colonial de l'Angleterre. Mais il faut faire la part des choses et tenir compte du concours de circonstances favorables et de hasards ayant pu aider au développement d'un peuple. Nous allons montrer comment ces circonstances favorables peuvent bien elles aussi disparaître et ramener un peuple à un niveau d'égalité ou d'infériorité.

C'est aux Antilles, dans les îles les plus fertiles et dans ses plus anciennes colonies, que la propriété de l'Angleterre va en diminuant avec une rapidité qui ne doit pas être sans inquiétudes pour ses nationaux. On est trop accoutumé à songer à son empire colonial de l'Afrique centrale, à ses empiétements en Egypte, à ses revers au Transvaal pour porter suffisamment d'attention à l'ensemble des possessions britanniques, autrement on y verrait parfois moins de prospérité que l'on ne pense.

Mais passons aux faits. Les primes à l'industrie du sucre accordées par divers gouvernements du continent d'Europe, puis la surproduction qui en a été la conséquence, ensuite la tactique de protection des divers pays ont baissé le prix du sucre dans de telles proportions que l'industrie des diverses îles des Antilles ainsi que de la Guyane anglaise est dans une situation réellement critique.

Le prix du sucre continuant à baisser et les primes accordées par les gouvernements du continent d'Europe ne faisant qu'augmenter, les quantités de plantations ont été graduellement abandonnées. En même temps les salaires ont baissé et les emplois sont devenus rares, ce qui a donné lieu à bien des désordres, attendu que c'est une population de 2 millions d'habitants qui dépend de l'industrie du sucre. Des déficits se produisent dans la plupart des budgets des gouvernements de ces diverses îles et ceci en dépit de récoltes assez abondantes, voire même d'accroissements de taxes.

L'émigration de certaines de ces îles n'est encore que partielle, mais on peut prévoir le moment où elle le sera sur une grande échelle. En effet, leur population, par exemple, celle des Barbades est très élevée et ne peut vivre que si l'industrie est réellement prospère.

En ce qui concerne l'île des Barbades, si les prix

obtenus il y a une dizaine d'années avaient pu se maintenir, l'industrie du sucre serait cependant assez satisfaisante. Mais quelque fertile que soit le sol, quelque approprié qu'il soit à la plantation de la canne à sucre, tous les avantages naturels doivent disparaître devant la baisse constante du prix du sucre. Ceci est d'autant plus fâcheux que le planteur ne peut guère comme dans d'autres colonies chercher à y cultiver d'autres produits. En effet si la configuration topographique de l'île des Barbades se prête bien à la plantation de la canne à sucre, ainsi qu'à l'assainissement en général, elle est loin de convenir à la plantation du cacao et de l'arrow-root. Et si, dans l'île des Barbades, il y a quelques terrains où ces produits peuvent être cultivés, ils sont fort limités et ne peuvent être exploités lucrativement. — L'extraction d'une sorte d'asphalte, dits maujak, donne bien lieu à une certaine industrie, mais cette extraction se heurte à des difficultés de transport, attendu qu'on est obligé de transporter les produits en charriots sur des routes assez mauvaises et que le budget de la colonie ne peut plus que difficilement faire face à toutes les dépenses d'entretien. La compagnie du chemin de fer des Barbades a dû suspendre ses opérations. Il est vrai qu'il est question d'établir un chemin de fer léger pour remédier aux inconvénients du manque de la traction mécanique.

En dépit de la fertilité de l'île, pour ainsi dire tous les vivres sont importés des Etats-Unis, entr'autres la farine, le blé, la viande salée, puis le pétrole. Chose curieuse, ce ne sont guère que les objets manufacturés, tels que les chaussures, les vêtements, les chapeaux, etc., qui arrivent de la Grande-Bretagne et même ici les Etats-Unis vont chercher à détourner sa clientèle.

Mais les avantages naturels ne disparaissent jamais entièrement et, en dépit de son industrie sucrière en déclin, l'île des Barbades grâce à sa position géographique reste le grand port des Antilles. A certaines époques de l'année, on y trouve des navires de tous les pays du monde.

Il a été prétendu qu'en dépit de la baisse du prix du sucre l'industrie pourrait être un peu plus prospère si l'on avait adopté les méthodes et les appareils si perfectionnés de l'industrie sucrière d'Europe. Eh bien, non, car si aux Barbades, par exemple, le matériel et les méthodes sont primitifs, il n'en est pas de même à la Trinité et à la Guyanne anglaise où l'industrie du sucre diminue néanmoins et avec le désavantage de la perte d'un outillage extrêmement coûteux. D'ailleurs dans certaines con-

ditions, les méthodes antiques sont rationnelles et ont quelques raisons d'être. C'est ainsi qu'à la Jamaïque par exemple on a une qualité de *rum* que l'on ne peut obtenir si l'on emploie les méthodes modernes de fabrication.

Quoi qu'il en soit, il n'est pas impossible que les plantations de sucre des Barbades et de la Guyane anglaise soient abandonnées. Alors la population aurait forcément à émigrer sur une grande échelle, car aucune autre industrie ne pourrait remplacer immédiatement celle de la canne à sucre. Les nègres des Barbades tout comme les coolies de la Guyane anglaise et de la Trinité auraient à être rapatriés et ceci aux frais de l'administration britannique. — La situation est analogue à Nevis, à Saint-Vincent, à Antigua, à Saint-Kitts, aux Iles-sous-le-Vent. A l'île Dominique il y a, depuis quelques années un exode de la population vers les Etats-Unis et les divers pays de l'Amérique du Sud. Au Para, il y a déjà pas mal de nègres anglais des Barbades et il est à prévoir qu'il en viendra bien d'autres, car par bateau à vapeur la distance n'est que de quelques journées.

— L'exportation de sucre de l'île Tobago baisse également fortement. La population résidente arrive à vivre, mais une portion considérable est poussée à aller vivre de façon permanente ou temporaire dans d'autres îles en vue de trouver du travail. Il est impossible d'y imposer des taxes autres que celles qui sont strictement nécessaires pour la forme la plus économique et la plus simple de gouvernement. Bien entendu il est absolument impossible de construire de nouvelles routes ou de procéder à quelques travaux que ce soit.

Sans être pessimiste à outrance, on est obligé de convenir que c'est la ruine des colonies anglaises productives de sucre qui est en perspective. Ces colonies forment une partie importante des possessions anglaises et nombreux sont les capitaux y engagés.

Ces colonies ont donc bien souffert, mais il n'en est pas moins vrai que jusqu'à présent, c'est l'Angleterre qui a profité de cette baisse de prix. Dans ce pays le sucre y était bien meilleur marché que partout ailleurs. Pour 0 fr. 20 on y a un kilogr. de sucre de bonne qualité, alors qu'on ne sait que trop bien ce qu'on le paye en France.

Pour que la situation des Antilles puisse se relever, il faudrait l'abolition des primes accordées par les divers gouvernements d'Europe et en particulier par la France qui semble toute ravie d'accorder des primes plus élevées que tous les autres pays. Pour

notre part nous ne sommes pas partisans des primes, nous désirons la liberté du commerce, mais dans la complète acception du mot, sans la moindre protection artificielle.

Les Etats-Unis de l'Amérique du Nord ont été assez malins pour établir un système de contre-primes et tout sucre entrant aux Etats-Unis et venant des divers pays du continent d'Europe a à payer un droit égal à la prime, en addition aux droits ordinaires. C'est ainsi que l'argent accordé aux nationaux par les gouvernements du continent d'Europe a à être payé aux Etats-Unis, autrement il ne pourrait y avoir importation.

Considérons la question à un point de vue général. Pour l'avenir et le développement de toutes les nations, il serait de toute justice de leur laisser à chacune le libre développement, tout comme cela se doit pour les individus. Pourquoi favoriser une contrée au détriment d'une autre ? N'accordons aucune prime et laissons à un district fertile tous ses avantages et n'allons pas développer artificiellement un district qui ne s'y prête pas. C'est l'industrie qui, sans moyens artificiels, est susceptible de développement ou de vie qu'il convient d'établir dans chaque district.

Or à l'heure actuelle toutes les primes accordées le sont pour donner un avantage artificiel à quelques industries sur leurs concurrents dans les marchés du monde. Les seuls marchés du monde réellement ouverts au commerce sont l'Angleterre et ses colonies.

Aussi longtemps qu'il y a des pays pouvant accorder des primes, il n'existe pas de commerce absolument libre.

Si donc on établit des contre-primes, on est excusable, attendu que ce n'est que pour parer aux inconvénients et arriver à la suppression de toutes les primes.

Il est assez singulier de voir qu'alors que tous les pays d'Europe cherchent, grâce aux primes, à introduire leurs produits dans les marchés de l'Angleterre et de ses colonies, ils entourent l'industrie du sucre de betterave de telles protections que toute concurrence étrangère est impossible et en particulier pour les voisins.

La France aux Français, l'Allemagne aux Allemands, etc., sont les cris à la mode qu'il faudrait pour le moins tâcher d'atténuer un peu. Le développement le plus parfait de l'univers ne pourra être atteint que par une libre circulation de tous ses produits et de tous ses habitants, les uns se complétant par les autres.

Mais même en dehors de ceci, les primes sont une grosse charge pour les divers pays, charge d'autant plus lourde qu'elle ne consiste pas seulement en l'argent de la prime, mais en la cherté du produit destiné à être consommé sur place. En Allemagne par exemple on accorde environ 25 m. par tonne de sucre exporté, mais aucune prime n'est accordée quand le sucre est consommé au pays même.

Il est donc évident que l'Allemand qui a du sucre à vendre ne le vendra pas volontiers au pays même, du moment qu'il peut avoir un meilleur prix ailleurs. Le consommateur local aura donc également à payer plus cher.

D'ailleurs depuis que les Etats-Unis ont établi leur système de contre-primes, l'Allemagne, l'Autriche, la Belgique et la Hollande sont beaucoup moins enthousiastes des primes, mais c'est la France qui ne peut se décider à les abandonner. Comme le coût de la production du sucre est plus élevé en France que dans tous les autres pays, le producteur français prétend qu'il n'est que juste qu'il touche une prime plus élevée. Si l'industrie sucrière de la France ne peut exister sans primes, pourquoi ne serait-elle pas remplacée par d'autres industries? Pourquoi cette tendance, ce parti-pris à subventionner une industrie qui dépend d'un marché de l'étranger qui lui-même n'est possible que grâce aux primes, c'est-à-dire à de lourds sacrifices?

D'ailleurs comme ces primes produisent des droits intérieurs assez élevés, leur abolition stimulerait tellement la consommation locale, que l'industrie pourrait peut-être bien devenir indépendante des marchés étrangers.

Le but de la civilisation est de donner le maximum de prospérité à tous, mais ceci ne peut se faire que quand il y a égalité; justice et sécurité commerciales et industrielles des divers pays. La liberté du commerce est tout aussi bien détruite par les stimulants artificiels que par les restrictions et les obstacles. Mettons que la liberté absolue du commerce ait quelques inconvénients; pourquoi n'en aurait-elle pas, et y a-t-il quelque chose d'absolument parfait? Mais l'ensemble serait de donner un élan formidable à la production et au bien-être de la population de l'univers.

Ce que les Antilles anglaises demandent, ce ne sont pas tant des privilèges que la faculté de pouvoir exercer librement leur industrie sans être mises artificiellement en infériorité. Que les primes disparaissent et elles seront capables de concourir avec tous les autres pays!

Mais en attendant que les primes disparaissent et nous craignons fort qu'il se passera encore pas mal de temps d'ici là, il conviendrait de chercher à créer d'autres industries dans ces îles de manière à les faire coopérer avec celle de la canne à sucre. Malheureusement c'est plus facile à dire qu'à faire. C'est ainsi que nous avons vu que, pour l'île des Barbades par exemple, il y a des difficultés à établir d'autres plantations. A la Jamaïque on a planté du quinquina à un moment où le prix de la quinine était assez élevé, mais au moment de la récolte et de l'extraction le prix avait baissé des deux tiers. Il en a été de même pour les plantations d'arrow-root de l'île de St-Vincent.

Pour bien des industries analogues, d'importance moyenne, on risque de voir les prix diminuer considérablement chaque fois que l'on produit un peu plus de la consommation normale.

A la Guyane anglaise la situation de l'industrie du sucre est analogue à celle des Antilles, c'est-à-dire également en déclin.

Ayant constaté l'un des points faibles de l'Angleterre, n'allons pas à l'extrême et ne nous figurons pas que tout va pour le mieux chez les autres nations.

Si l'exportation de la Guyane anglaise a baissé, elle est néanmoins un peu supérieure à l'importation.

Prenons au contraire la Guyane française. L'importation y est plusieurs fois supérieure à l'exportation et son commerce avec les pays voisins se réduit à bien peu de chose. La seule industrie de la colonie française est l'extraction de l'or.

En dépit de tarifs favorisant les importateurs français, ce sont les Etats-Unis de l'Amérique du Nord qui ont pratiquement le monopole de l'importation des vivres, farines, porc salé, thé, etc.

Et pourquoi la Guyane française n'a-t-elle pas le cacao et le café que sa voisine, la Guyane hollandaise, arrive à importer aux Etats-Unis?

Voyons maintenant s'il y a moyen de tirer quelques conclusions de ce qui précède.

Nous voyons d'abord que si une préférence quelconque est donnée à une industrie locale en vue de l'établissement d'industries là où les conditions économiques leur sont défavorables, le pays se trouvera chargé d'entreprises sans profits réels; les primes, les subsides et les droits protectifs seront demandés et perpétués avec tous leurs maux et c'est précisément ce qu'il faut éviter.

Le vrai rôle d'un gouvernement doit consister à faire disparaître tous les obstacles, à créer tous les

moyens de communication possibles, etc., mais à ne jamais accorder de primes ou d'avantages particuliers.

La vie des nations comme celle des individus est une série de succès et de revers. Nous croyons que l'élément anglais, comme tous les autres, aura à subir bien des mécomptes, mais en dépit de cela il survivra.

Et nous le souhaitons, car l'élément anglo-saxon est doué de certaines qualités morales et il mérite d'être représenté parmi les nations civilisées de la terre. Le monde doit être formé des quelques nations supérieures (c'est-à-dire relativement aux races incivilisées, comme la race nègre) venant se compléter grâce à l'universalité des moyens de communication et l'abolition des entraves de toute nature.

EUG. ACKERMANN.

## Conditions de vente de la glycérine brute de saponification

Arrêtées par la Chambre Syndicale de la Stéarinerie et de la Savonnerie.

Les contrats de vente de glycérine brute de saponification ne spécifient pas généralement la quantité maxima de cendres produite par l'incinération de la glycérine, au-delà de laquelle les livraisons pourraient être refusées et laissées pour compte par l'acheteur.

A la suite de contestations survenues entre acheteurs et vendeurs, dont les conventions étaient muettes sur ce point, la Chambre Syndicale, sur la proposition d'un de ses membres, a décidé de déterminer quelle devrait être cette quantité maxima.

Elle a, en conséquence, consulté tout à la fois ceux de ses membres, qui ne peuvent assister à ses séances, et des stéariniers non adhérents.

Après étude et discussion des avis transmis, des approbations ou des objections formulées par diverses personnes intéressées (acheteurs ou consommateurs de glycérine) sur les propositions présentées, la Chambre Syndicale a conclu que :

Il est accordé, pour toute glycérine brute de saponification, une tolérance de 1/2 pour cent de cendres (500 grammes pour 100 kil.), provenant de l'incinération.

Toutefois, une glycérine, donnant plus de 1/2 pour cent, mais ne dépassant pas 1 pour cent de cendres, ne sera pas refusable. Elle donnera lieu, pour la quantité comprise entre 0,5 et 1 pour cent (soit

500 grammes à 1 kilog. par 100 kilog.) à une bonification ainsi établie :

De 501 à 600 grammes, les 100 grammes (ou fraction de 100 grammes) donnant lieu à bonification, seront calculés à raison du double du prix de vente de la glycérine ;

De 601 à 700 grammes, cette bonification sera du triple de ce prix ;

De 701 à 800 grammes, elle sera du quadruple ;

De 801 à 900 grammes, elle sera du quintuple ;

Enfin de 901 grammes à 1 kil., elle sera du sextuple de ce même prix :

En d'autres termes, cette bonification sera de :

501 gr. à 600 gr. soit  $0,100 \times 200 \text{ 0/0} = 0,20 \text{ 0/0}$  du prix de la livraison ;

601 gr. à 700 gr. soit  $0,200 \times 300 \text{ 0/0} = 0,60 \text{ 0/0}$  du prix de la livraison ;

701 gr. à 800 gr. soit  $0,300 \times 400 \text{ 0/0} = 1,20 \text{ 0/0}$  du prix de la livraison ;

801 gr. à 900 gr. soit  $0,400 \times 500 \text{ 0/0} = 2,00 \text{ 0/0}$  du prix de la livraison ;

901 gr. à 1.000 gr. soit  $0,500 \times 600 \text{ 0/0} = 3,00 \text{ 0/0}$  du prix de la livraison ;

Il est donc entendu que, sauf conventions contraires, expressément formulées dans les contrats, ces conditions seront appliquées comme conditions d'usage, ayant force de loi dans les transactions commerciales (1).

Il y a en outre, dans les contrats de glycérine, une incompatibilité certaine dans l'énonciation simultanée de la densité en degrés aréométriques et en poids du litre de glycérine :

La Chambre Syndicale, en raison du défaut de concordance existant entre les diverses tables aréométriques de Baumé et les tables dressées par MM. Berthelot, Coulier et d'Almeida, a donc décidé, dans sa séance du 14 avril 1897, que, dans les contrats de vente, la densité de la glycérine serait seule spécifiée, cette densité étant prise à la température de 15 degrés centigrades, et qu'on n'y ferait plus figurer simultanément le degré aréométrique Baumé.

L'adoption de cette convention aura l'avantage de ne plus laisser insérer, dans les contrats ou dans les cahiers des charges de certaines administrations, des conditions contradictoires

(1) Il nous paraît regrettable que la Chambre Syndicale de la Stéarinerie et de la Savonnerie n'ait pas compris dans ses décisions, la tolérance en ce qui concerne la teneur des glycérines en résidu charbonneux laissé par la combustion, car cette clause figure dans beaucoup de conditions de vente, à l'étranger.

F. J.

### Procédé de recherche de l'alcool méthylique dans les spiritueux (1).

Le procédé de recherche de l'alcool méthylique doit être légèrement modifié lorsqu'il s'agit de liqueurs et de spiritueux. On peut procéder de la manière suivante :

50 cc. du produit à essayer sont étendus de la même quantité d'eau et additionnés de 8 à 10 gr. de chaux éteinte.

Dans le cas d'absinthe ou de liqueurs contenant des essences précipitables par l'eau, on filtre préalablement le liquide étendu d'eau sur une couche de noir afin de séparer la majeure partie de l'essence.

On distille au moyen d'un appareil à boules ordinaire et on recueille les 25 premiers centimètres cubes que l'on étend à l'eau à 150 cc. après avoir ajouté 70 cc. d'acide sulfurique au 1/5.

Pour oxyder, on met dans le mélange 30 gr. de bichromate de potasse pulvérisé et on l'abandonne pendant environ une heure. On distille à la flamme dans un ballon de 200 cc. à col peu élevé (2) ; on rejette les 25 premiers centimètres cubes qui passent à une température relativement basse et qui contiennent beaucoup d'aldéhyde acétique ; on continue de distiller jusqu'à ce que le volume recueilli soit d'environ 100 c.

Pour faire la condensation, on verse 50 cc. du liquide recueilli dans un flacon en verre de petite capacité, et 1 cc. de diméthylaniline soigneusement rectifiée (précaution nécessaire). On mélange, on bouche le flacon et on le place dans un bain-marie à une température d'environ 70-80° pendant 3 heures en ayant soin d'agiter trois à quatre fois. Le liquide ayant été ensuite rendu franchement alcalin par l'addition de 1 cc. de lessive de soude, on distille à la flamme pour chasser l'excès de diméthylaniline. En général, en distillant goutte à goutte, il ne reste plus de diméthylaniline après les 30 premiers centimètres cubes recueillis. Il est bon de s'en assurer, sa présence pouvant gêner la réaction ultérieure.

L'oxydation est effectuée de la même manière que cela a été indiqué pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.

On acidule le résidu du ballon avec de l'acide acé-

(1) Voir *Revue de Chimie industrielle* (août 1898 ; janvier et juin 1899).

(2) J'ai indiqué dans une note précédente (*Bull. de la Soc. chimique de Paris*, 1898, p. 984) les précautions à prendre pour assurer la bonne marche de l'analyse. Je tiens encore à signaler que le bioxyde de plomb destiné à l'oxydation contient quelquefois des hypochlorites alcalins : il est dans ce cas indispensable de le purifier par lavages.

tique (environ 10 cc.) et on en verse dans un tube à essai. L'oxydation se fait au moyen de bioxyde de plomb finement pulvérisé, en suspension dans l'eau distillée (environ 2 gr. dans un litre). On laisse tomber dans le tube à essai 4 à 5 gouttes de ce liquide : il se forme immédiatement une coloration bleue lorsque la liqueur essayée contient de l'alcool méthylique : toutefois, il est nécessaire de ne faire l'observation sur la coloration qu'après avoir porté le contenu du tube à essai à ébullition, une fois l'addition de bioxyde de plomb faite.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, les réactions colorées qui pourraient être produites accidentellement, sont détruites par la chaleur, tandis que la réaction colorée provenant de l'alcool méthylique augmente d'intensité. Elle ne peut être confondue avec aucune autre coloration.

L'absence de coloration est l'indice de l'absence de l'alcool méthylique ; la présence de cet alcool est indiquée par une belle coloration bleue, franche, analogue au bleu de la liqueur de Fehling.

Pour faire des dosages quantitatifs, on procèdera par comparaison et par voie colorimétrique, comme cela a été indiqué à propos de l'alcool éthylique. Des essais faits dans le laboratoire de M. le prof. Friedel et concernant la sensibilité de la méthode ont démontré qu'à la dose de 1/1000 la réaction était encore très nette.

A. TRILLAT.

### Procédé Mond pour l'extraction du nickel

Dans une récente et très intéressante monographie M. Mond donne dans la « *Revue Générale de Chimie pure et appliquée* » la description du nouveau procédé qu'il a trouvé pour extraire industriellement le nickel de ses mirerais.

L'historique de la découverte de ce procédé est des plus curieux et comme le dit lui-même l'auteur, c'est en cherchant un procédé de production du chlore qu'il a trouvé une méthode d'extraction du nickel. Certes *a priori*, on voit difficilement le lien qui peut unir deux sujets aussi différents ; quelques mots feront aisément comprendre l'évolution des idées et des recherches entreprises par M. Mond.

On sait que le procédé Solway pour la fabrication du carbonate de soude consiste à faire arriver un courant de gaz carbonique dans une solution ammoniacale de sel marin ; le résidu de cette opération est formé par du chlorhydrate d'ammoniaque. Ce

sel dont la valeur marchande quoique faible n'est pas négligeable a été la source de bien des travaux exécutés dans le but d'en tirer d'une part l'ammoniaque, d'autre part le chlore qu'il renferme.

L'ammoniaque s'extrait facilement au moyen de la chaux et l'on obtient ainsi un résidu de chlorure de calcium d'où l'on a essayé d'en retirer le chlore.

L'auteur s'occupant de ces travaux entreprit toute une série de recherches dans le but d'obtenir directement le chlore renfermé dans ce chlorure d'ammonium. Le thème de ces recherches est le suivant : si on fait passer le chlorure d'ammonium en vapeur sur certains oxydes métalliques, ces oxydes se transforment en chlorures et il se dégage de l'ammoniaque ; ces chlorures ainsi obtenus peuvent, dans certaines conditions, se décomposer à leur tour et redonner les oxydes primitifs en dégageant du chlore. Parmi les différents oxydes qui sont susceptibles de se transformer en chlorures par cette réaction, M. Mond trouva que l'oxyde de nickel était un de ceux qui subissaient le mieux l'action de la vapeur de chlorure d'ammonium.

Dans le courant de ses recherches, M. Mond eut à construire un appareil de volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque ; cet appareil devait, pour les besoins du travail, être muni de soupapes, et parmi les métaux susceptibles d'entrer dans la composition de ces soupapes, le nickel fut reconnu comme étant le meilleur. Des essais de laboratoire furent d'abord effectués et donnèrent complète satisfaction, mais lorsque ces résultats furent appliqués au traitement industriel, les soupapes étaient attaquées et donnaient des fuites après fort peu de temps. Il se formait à leur surface une croûte noire dans laquelle M. Mond découvrit du carbone. Ce carbone provenait de l'emploi d'acide carbonique nécessaire au travail, produit par un four à chaux et renfermant des quantités minimales d'oxyde de carbone. C'est ainsi que l'auteur fut amené à étudier l'action de l'oxyde de carbone sur le nickel. Le résultat de ces travaux fut la production d'une nouvelle combinaison ; le nickel carbonyle. Ce nickel carbonyle est un liquide qui bout à 43° et se solidifie à 25°. Chauffé à 150°, il se décompose en nickel et en oxyde de carbone.

Telle est l'origine de la découverte du procédé d'extraction du nickel que nous allons exposer.

Se basant sur la facilité que possède le nickel de se transformer en un produit volatil par l'action de l'oxyde de carbone, M. Mond essaya cette méthode pour séparer le nickel des métaux qui l'accompagnent généralement et principalement du cobalt, les essais

entrepris à ce sujet furent si encourageants que l'auteur prit immédiatement un brevet de son invention. Voici le principe des opérations effectuées dans cette extraction. Les minerais qui renferment le nickel à l'état sulfuré ou arsénié sont grillés ; les autres minerais à base de silice sont convertis d'abord en mattes, puis grillés également. Les oxydes sont réduits et le nickel ainsi obtenu mélangé aux autres métaux est traité par l'oxyde de carbone pour donner naissance au nickel carbonyle qui est décomposé finalement en nickel en oxyde de carbone.

La première usine construite pour l'exploitation en grand de ce procédé fut établie en 1892 à Smithwick près de Birmingham. Le minerai que l'on y traitait renfermait 2 à 6 0/0 de nickel mélangé à des proportions analogues de cuivre et du fer. Après un grillage convenable de ce minerai on le concentre et le commencement du traitement s'effectue avec une matte grillée contenant environ 35 0/0 de nickel et 42 0/0 de Cu. Les diverses opérations du travail s'effectuent dans des appareils spéciaux décrits dans le travail de M. Mond avec tous les détails convenables, et le résidu de l'opération est constitué d'une part par du sulfate de cuivre que l'on rend au commerce et du nickel dont la teneur est de 99,4 à 99,8 0/0.

Voici du reste la composition de deux échantillons de nickel obtenus par le procédé Mond.

Nickel.....	99,82	0/0	99,43	0/0
Fer et alumine...	0,10	—	0,43	—
Soufre.....	0,068	—	0,0099	—
Carbone.....	0,07	—	0,087	—
Résidu insoluble..			0,073	—

En terminant ce travail si intéressant, M. Mond, fait remarquer que le procédé qu'il a imaginé est un procédé purement chimique et il déclare qu'il est certainement plus économique que n'importe quelle autre procédé électrochimique proposé dans le même but. Il en conclut même que, en dépit des progrès des sciences électrochimiques, les méthodes chimiques auront toujours l'avantage dans certaines questions industrielles dont l'extraction de nickel est un témoin indéniable.

## ENDUITS ET PEINTURES

Pour la conservation des métaux et des bois.

M. J. Troude, professeur à l'École nationale d'agriculture de Douai, a publié dans l'*Agriculture Nouvelle*, d'utiles indications sur les produits les plus

recommandables pour enduire ou peindre les bois en vue d'assurer leur conservation.

Nous donnons ci-après un résumé de son article.

*Sulfate de cuivre.* — Cette substance s'emploie en dissolution à raison de 10 kilog. de sulfate de cuivre par hectolitre d'eau.

Lorsque la dissolution est complète, on y plonge les bois en les y laissant immergés pendant une durée de 18 à 36 heures, suivant la nature et le volume des pièces. Dans les opérations successives, il faut s'assurer que l'immersion est parfaite et maintenir toujours, à cet effet, le liquide à un niveau convenable par l'addition de nouvelles quantités d'eau et de sulfate de cuivre (10 0/0).

Il est très important de ne pas oublier que cette solution est très toxique et corrosive. Elle ne doit jamais être employée pour les bois destinés à être maniés; en outre, les opérateurs devront, après chaque manipulation, se laver les mains au savon avec le plus grand soin. Toute solution inutilisée doit être jetée dans une fosse comblée ensuite avec de la terre.

La dissolution de sulfate de cuivre est avantageuse pour les bois destinés à être enfermés en terre; elle leur assure une conservation triple de celle qu'ils auraient eue s'ils n'avaient pas été traités.

*Coaltar.* — Le coaltar ou goudron minéral, résidu de la fabrication du gaz d'éclairage, est livré par les usines à gaz à très bon marché. Son emploi est recommandable pour la préparation des bois à enfoncer en terre ou devant rester à l'air, mais seulement pour les bois tendres. Son action sur les bois durs, qu'il ne peut pénétrer, est presque insignifiante et ne répond aucunement à la dépense, si faible que soit le prix de la matière: de plus, cette dernière devient poisseuse à la chaleur et se fendille: elle ne peut donc servir à enduire les bois qui doivent être maniés.

*Goudron.* — Bien que deux fois plus cher que le coaltar, le goudron est regardé comme préférable pour les enduits. M. Vimart, de Trouville-sur-Mer, aurait, dans des expériences comparatives effectuées sur différents bois, obtenu des résultats identiques avec une couche de goudron et avec cinq couches de coaltar. En négligeant les frais occasionnés par les badigeonnages, on voit que le goudron revient en réalité à un prix inférieur à celui du coaltar. Le traitement se fait à chaud et donne une belle couleur brune tout en laissant paraître le veinage du bois. Malheureusement le goudron poisse comme le coal-

tar par la chaleur, et n'est pas utilisable, par suite, en toutes circonstances.

*Peintures au goudron.* — Ces peintures, dites aussi peintures minérales ou peintures métalliques, se vendent en barils ou en boîtes à des prix variant, suivant les qualités et le mode de livraison, entre 35 et 45 francs les 100 kilogrammes (gare de Paris); quelques fabricants les teignent (ocre jaune, ocre rouge, brun, bois, gris, etc.). Elles sont préparées par mélanges, à parties égales, de goudron de houille et d'essence de térébenthine ou d'essence minérale; le produit, s'il n'est pas teinté, est d'un beau noir brillant, très fluide même à froid, et il sèche en quelques heures, surtout avec l'essence de térébenthine; les peintures préparées à l'essence minérale sont cependant généralement préférées à cause de leur faible prix de revient. Les unes et les autres doivent être étendues à la brosse dure et en couches aussi minces que possible; elles pénètrent assez profondément les bois tendres et même demi-durs et les préservent complètement: elles adhèrent parfaitement sur les métaux; aussi a-t-on fortement conseillé leur emploi pour la conservation des câbles en fer, des réservoirs, des surfaces intérieures des générateurs, etc. Cependant, il a été prouvé que les influences atmosphériques ou les variations de température provoquent la formation de solutions ammoniacales qui corrodent le métal; plusieurs sociétés de surveillance et d'assurances de machines à vapeur ont d'ailleurs recommandé, depuis quelque temps, de rejeter le goudron pour les applications de ce genre et de le remplacer par l'huile de lin appliquée à chaud.

*Peintures au coaltar.* — Ces peintures sont préparées suivant diverses formules. L'une des plus courantes est dite Black; elle est à base de coaltar pur et passé, additionné de gomme résineuse; elle est très noire et, avec deux couches minces, donne un très beau brillant; elle s'emploie aussi bien sur les métaux (fer, tôle, etc.), que sur le bois, et sèche beaucoup plus vite que le coaltar et le goudron: son prix de revient est à peu près le même que celui du goudron et son action préservatrice contre la rouille est très grande.

La formule suivante, rapportée par Tissandier, a donné d'excellents résultats pour la conservation de tuyaux en fonte. Elle se recommande à la fois par son prix avantageux et par sa facilité de préparation. Mélanger ensemble 10 litres de coaltar, 1 kilogramme à 1 kg. 600 de chaux éteinte, 40 centilitres d'essence de térébenthine, 40 centilitres de fort vi-

naigre, dans lequel on aura fait bouillir, au préalable, 200 grammes de sulfate de cuivre (couperose bleue); l'addition dans la solution de sulfate de cuivre de 2 ou 3 gousses d'ail permet d'obtenir un vernis très brillant et de longue durée. Le badigeonnage se fait comme pour la peinture ordinaire.

*Carbonyle.* — Le carbonyle est une huile de composition assez complexe (goudron, huile de résine et de naphte, essence de térébenthine, hydrocarbures divers, sulfate de cuivre, etc.) Son emploi est assez répandu et est recommandable, non seulement parce que cette huile assure, avec une faible dépense, la parfaite conservation du bois à l'air ou dans le sol, mais encore parce qu'elle possède des propriétés désinfectantes. On en fait usage pour la pulvérisation des râteliers, des mangeoires et des murailles des écuries et des étables, ainsi que pour la désinfection des harnais; son maniement et son application sont très faciles et ne présentent aucun danger; le bois prend, à son contact, une belle teinte brune très persistante et respectant la veinure.

*Huile de résine rectifiée pour peinture.* — Ce produit ne doit pas être confondu avec les huiles utilisées dans la préparation des graisses pour surfaces métalliques frottantes; il contient une certaine quantité de résine en dissolution qui, en séchant, obstrue complètement les pores des bois et empêche ceux-ci de se décomposer sous l'action des divers champignons saprophytes; aussi convient-il parfaitement pour la préparation des pièces à enfoncer en terre ou devant être exposées aux intempéries; on peut encore en composer des peintures par l'addition de poudres de couleur (jaune, brun, rouge, vert, bleu, etc.), à la dose de 1 kilogramme environ par 5 litres d'huile; l'addition doit se faire lentement et en agitant avec soin pour obtenir un mélange bien homogène. Les peintures de ce genre sont très économiques par suite du bas prix de l'huile de résine (35 francs les 100 kilogrammes en fûts, mais elles ne peuvent servir pour l'intérieur des bâtiments habités en raison de l'odeur très forte et désagréable qu'elles dégagent, longtemps même après leur application; en revanche, elles sont à conseiller, comme le goudron et le carbonyle, pour les écuries, les étables, etc.

*Peintures à l'huile et à l'essence de térébenthine.* — Ce sont les seules qui conviennent pour l'intérieur des appartements et aussi pour assurer l'entretien des pièces en bois de certains instruments (batteries, etc.). Le mieux est de se les procurer directe-

ment dans le commerce, qui les livre aujourd'hui à très bas prix. Prix moyen: 50 francs par 100 kilogrammes, en barils, pour les peintures de qualité ordinaire, nuances ocre jaune, ocre rouge, brun, bois, gris; en boîtes de 5, 10 et 20 kilogrammes, à livrer pour 100 kilogrammes, le prix est augmenté de 10 francs en moyenne.

*Peinture au fer.* — Ce produit, recommandé par Tissandier, est composé de vernis à l'huile de lin, tenant en suspension une proportion variable suivant le but, de limaille de fer extrêmement fine. Il est d'un usage courant en Allemagne: on l'utilise sur les bois, les pierres et le fer, dans une foule de circonstances, mais particulièrement sur les objets et sur les murailles exposés à l'humidité. Sur le fer, il est inutile d'enlever d'abord la rouille et les graisses ayant son application, un nettoyage sommaire suffit.

## REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

### La soude électrolytique

Le procédé Hargreaves-Bird de préparation électrolytique de la soude est employé avec succès à l'usine de Farnworth. — L'électrolyse est effectuée au charbon-cuivre. Les produits de l'électrolyse sont l'hydrogène, le chlore et la soude caustique. La soude est carbonatée par un courant d'acide carbonique et de vapeur d'eau ayant accès à la cathode. Le chlore est recueilli et utilisé tel que. La solution de carbonate de soude est assez concentrée pour pouvoir cristalliser sans autre chaleur, d'où économie en combustible.

En outre l'emplacement nécessaire à la fabrication est excessivement réduit, tandis que les procédés Leblanc et à l'ammoniaque nécessitent d'énormes terrains.

Les diverses revues techniques de Londres pensent que les anciens procédés de fabrication de la soude ne tarderont pas à disparaître.

### La pierre de verre.

La revue *La Céramique et la verrerie* nous donne des renseignements intéressants sur la pierre de verre ou verre comprimé.

Lorsqu'on comprime des fragments de verre amenés par la chaleur à l'état pâteux, le verre se devitrifie, il perd sa transparence, tandis que se trouvent reculées

ses limites de dureté, de fusibilité, de résistance au choc ou à l'écrasement.

Il se forme un corps nouveau, la pierre de verre. Réaumur l'étudia longuement vers 1827. Le principe trouvé par lui a subi de nouvelles applications, et, grâce à des perfectionnements, on fabrique aujourd'hui une pierre de verre qui a de nombreuses applications.

On en fait des revêtements tant extérieurs qu'intérieurs des constructions : le verre ainsi modifié imite en effet fort bien, à volonté, le marbre, le granit et la mosaïque. Les pavés ou dalles de verre sont également indiqués pour le carrelage des maisons, le pavage des trottoirs, des cours, des salles de bains, des établissements industriels qui demandent un corps résistant, inattaquable par les acides ; les parements des habitations exposées à l'humidité.

Des essais sur une grande échelle ont été faits à l'usine des forces motrices du Rhône, et à Genève, avec un plein succès ; Nice va s'appliquer un pavage en verre.

Tous les débris de verre ne peuvent être utilisés par cette industrie nouvelle qui est appelée à un grand développement. En France, deux usines, l'une dans le Rhône, et l'autre dans le Tarn, livrent déjà couramment des pavés de verre. On en construit deux autres dans le Gard et dans l'Oise.

#### Pour tremper les outils.

Pour tremper les outils, on prépare la mixture suivante :

Résine. . . . .	1.000 grammes
Huile de poisson . . .	500 —
Suif . . . . .	250 —

On fait dissoudre la résine dans l'huile de poisson à feu doux, puis on y mélange le suif fondu à part. On plonge, à deux ou trois reprises, dans la mixture finale, les outils chauffés au rouge brun ; finalement on leur donne la trempe en les chauffant de nouveau au rouge brun et en les plongeant dans l'eau froide.

#### Huile de carapa

- « Concrète à la température ordinaire ;
- « Blanche, demi-transparente ;
- « Point de solidification 30°7 C.
- « En fusion : huile limpide, incolore, goût à peine sensible, odeur faible ;
- « Densité, 0,912 à 15° C. ;
- « Acides gras insolubles, produits par 100 grammes d'huile, 95 gr. 5 ;
- « Point de solidification des acides gras, 56°4 C. ;

« Acides gras solides (acide stéarique 4/5, acide palmitique 1/5), 51 0/0 ;

« Acides gras liquides (acide oléique en presque totalité), 49 0/0 ;

« Point de solidification des acides gras solides, 69° C. ;

« Point de solidification des acides gras liquides, 12° C. ;

« Rendement total en glycérine, 10 0/0.

« L'huile de carapa se distingue nettement des autres huiles concrètes par sa très forte proportion d'acide stéarique et sa composition se rapproche beaucoup de celle du suif de bœuf.

« Applications industrielles. — Savonnerie. — Stéarine. — Graissage. — Cent (100) parties de cette huile donnent environ cent soixante (160) parties de savon normal blanc, à grains fins, très dur et d'une odeur agréable.

« Susceptible de rendre de grands services en savonnerie, l'huile de carapa, par la quantité notable d'acides gras solides à point de solidification élevée qu'elle contient, serait très avantageuse pour l'industrie stéarique, si on la compare avec les autres matières premières (suif, huile de palme, etc.) employées par celle-ci.

« Elle présente donc un grand intérêt et justifierait une étude toute spéciale de ses propriétés en stéarinerie.

« L'oléine obtenue par expression de l'huile de carapa, fluide, neutre, exempte de matières étrangères, peut, grâce à sa qualité lubrifiante, être employée comme très bon graissage des mécanismes délicats ».

## REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

### L'huile de Coprah et l'huile de Palme.

L'huile de coprah à 30 ou 31°, quand elle est pure, est soluble dans deux fois son volume d'alcool absolu. A la même température l'huile de palme est soluble dans quatre fois son volume d'alcool absolu. Ces deux huiles mélangées avec des huiles végétales ou des graisses animales peu solubles, dans la proportion de un vingtième, ou moins, deviennent presque insolubles dans la même quantité d'alcool absolu dont l'action dissolvante ne produit pas une séparation fractionnée des parties constituantes. Le mélange a acquis une solubilité qui lui est propre, et qui ne dépend pas des proportions des matières grasses solubles qui le composent.

Ces différences de composition nous permettent de déterminer avec précision la pureté de ces huiles solides, dont une analyse chimique donne souvent des résultats incertains et même contraires, surtout pour de faibles mélanges.

*Premier procédé.* — On agite pendant un minute dans une éprouvette graduée en cc., 20 cc. de l'huile à examiner avec 40 cc. d'alcool à 90°.

L'alcool à 95° absorbe une certaine quantité des substances grasses neutres, et l'huile elle-même dissous de 15 à 20 pour cent d'alcool. Le pouvoir dissolvant de l'huile diminue d'une façon appréciable quand on ajoute des huiles insolubles dans l'alcool à 95° comme l'huile de ricin ou l'huile de résine, huiles qui peuvent alors être aisément caractérisées par leurs propriétés chimiques et physiques très distinctes.

*Second procédé.* — Dans une éprouvette graduée en cc., nous traitons 5 cc. d'huile de coprah (qui a été au paravant lavée avec de l'alcool à 95°) avec 10 cc. d'alcool absolu et nous plaçons l'éprouvette dans un bain d'eau chauffée très exactement à 30 ou 31°. Au bout d'un moment on retire l'éprouvette que l'on agite très vivement pendant trente secondes et on la replace dans le bain d'eau. L'huile pure de coprah se dissout entièrement et la solution d'alcool demeure parfaitement claire.

L'huile de coprah mélangée avec des huiles insolubles (la falsification la plus commune), telles que l'huile d'arachide, de sésame, de coton, de maïs, etc., ne se dissout pas d'une façon appréciable, et forme une masse bourbeuse avec l'alcool absolu, d'où elle se détache rapidement et tombe au fond de l'éprouvette en gouttes fines et s'agglomère. L'huile de coprah contenant de l'huile de palme se précipite quand la proportion du mélange atteint 20 pour cent. Au-dessous de cette quantité le liquide reste trouble.

La vérification de l'huile de palme se fait de la même manière, en se servant de 20 cc. d'alcool absolu au lieu de 10 cc. et en opérant toujours sur 5 cc. d'huile à la température de 30 à 31°.

Cinq cc. d'huile de palme contenant 20 cc. ou plus d'huile de coprah se dissolvent dans 15 cc. d'alcool absolu ; dans les mêmes proportions l'huile pure ne se dissout pas complètement et le mélange reste trouble.

La pureté des tourteaux des huiles de coprah et de palme est prouvée en faisant l'extraction d'une quantité suffisante d'huile au moyen d'un dissolvant quelconque et en la traitant de la même manière.

*Oil and C. Journal*

## AVIS

Nous avons le plaisir d'annoncer que notre distingué collaborateur M. Ch. Baron, licencié es science, chimiste expert des tribunaux, vient d'être nommé officier d'Académie ; nous adressons à l'inventeur du procédé de trempe des plaques de blindage par les hydrocarbures, à l'Ingénieur de la Société des Oléonaphtes de Marseille nos cordiales félicitations.

Nous commencerons avec le n° de Juin prochain, c'est-à-dire dès l'ouverture effective de l'Exposition Universelle, une Revue des Industries Chimiques, à l'exposition ; Notre n° de Mai en contiendra le programme qui sera nous osons l'espérer digne de l'approbation de nos lecteurs et de la réputation de notre Revue.

## BIBLIOGRAPHIE

**Osmium et ruthénium**, par MM. A. JOLY et VÉZES (*Encyclopédie chimique*, publiée sous la direction de M. Frémy.

Le premier fascicule du 17° cahier, tome III, qui doit comprendre le Platine et les métaux qui l'accompagnent, vient de paraître à la librairie Dunod ; il est consacré à l'étude complète de l'osmium et du ruthénium, et de leurs composés.

En raison de leur prix élevé et de leur rareté, ces métaux ou leurs composés ont peu d'applications industrielles : Auer a proposé l'emploi de l'osmium pour faire des filaments pour lampes à incandescence ; en combinaison avec l'iridium on l'emploie pour faire des becs de plume, des pivots et des pointes pour la confection des boussoles marines pour garnir les pointes du charbon des lampes à arc. A l'état de chloro-osmite, l'osmium est utilisé comme bain de virage pour la photographie ; le peroxyde d'osmium constitue un réactif pour recherches micrographiques très précieux comme fixateur, soit qu'on l'emploie à l'état de vapeur, soit en solutions étendues.

Divers composés du ruthénium, tels que le rouge de ruthénium ont trouvé des applications pour l'étude de l'anatomie végétale, notamment pour caractériser les composés pectiques ; en histologie et en bactériologie ils sont souvent utilisés comme colorants.

L'étude de ces métaux présente un grand intérêt scientifique ; elle est faite d'une façon tout à fait complète par MM. Joly et Vézes, dans le savant ouvrage que forme le 30° volume de l'encyclopédie chimique, qui vient de paraître.

F. J.

**Légumes et fleurs**, par M. FAVERI et LARBALÉTRIER (*Manuel de jardinage*). Librairie Bernard Tignot, 53 bis, Quai des Grands-Augustins, Paris.

Ce volume, qui fait partie de la petite encyclopédie agricole, publiée sous la direction de M. Larbalétrier, professeur à l'école de Grand Jouan, s'adresse principalement aux petits jardiniers ou horticulteurs-amateurs. Ils y trouveront, présentées sous une forme claire, des notions pratiques qui les mettront à même d'obtenir de bons légumes, et quelques belles fleurs.

En quelques pages, les auteurs de ce Manuel, traitent la question « les terres de jardin, l'eau et les arrosages, la préparation du sol, la multiplication des plantes par les divers procédés usités. Après ces notions d'ordre général indispensables, les auteurs donnent les monographies de 32 légumes présentées par ordre alphabétique, ce qui simplifie les recherches dans le livre ; chaque monographie indique les caractères de la plante, ses variétés, sa culture, récolte, rendement, les maladies et insectes nuisibles s'attaquant à chaque plante, les usages et propriétés.

Le même ordre est suivi dans le second chapitre, consacré à 34 espèces de fleurs d'ornements.

Grâce au calendrier des semis et plantations de légumes et de fleurs qui complète ce nouveau manuel du jardinage, les lecteurs des différentes régions de la France sont mis à même de tenir compte aisément des légères modifications, que comportent les semis et les repiquages, suivant leur zone de culture.

Les auteurs se sont évidemment proposé de faire un Manuel à la fois très pratique et très simple, ils ont parfaitement atteint leur but.

FERDINAND JEAN.

**Scientia**, fascicule in-8, écu de 80 à 100 pages, n° 6. *Groupements cristallins*, par M. FRED. WALLERANT (Librairie Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, Rue Racine, Paris, chaque fascicule prix 2 francs ; la série de 6 fascicules, prix 10 francs.

*Scientia* est le titre d'une très heureuse publication faite par la maison Georges Carré et C. Naud et qui tient le juste milieu entre les revues périodiques enregistrant au jour le jour les progrès de la science et les ouvrages spéciaux traitant l'ensemble de ces progrès.

Cette publication met en évidence, sous la forme de petits fascicules séparées, les découvertes récentes et les idées générales découlant de ces découvertes. Ces fascicules se divisent en deux classes : partie physico-mathématique et partie biologique, publiées sous la direction des hautes personnalités scientifiques.

Un des plus récents de ces fascicules est celui de M. Fred. Wallerant sur les *Groupements cristallins* ; le problème que se propose de résoudre l'auteur est l'étude des lois qui président à l'orientation des cristaux qui prennent naissance au sein d'une solution cristallisable, ainsi que les causes qui déterminent la formation de ces cristaux.

Après un rapide aperçu des théories cristallographiques modernes, l'auteur aborde immédiatement l'étude des groupements cristallins.

Il examine tout d'abord le rôle des éléments de symétrie de la particule solide dans la formation de ces groupements : cette étude le conduit naturellement à la classification des groupements qui peut se faire très simplement en groupements parfaits et groupements imparfaits ; le dernier chapitre est ensuite consacré à l'étude des groupements obtenus par actions mécaniques ; le fascicule se termine par les conclusions qui donnent une idée générale des horizons multiples que peut ouvrir une question si intéressante.

Congu d'après la méthode expérimentale, rédigé avec la plus grande clarté, ce fascicule a sa place dans toutes les bibliothèques scientifiques et se trouve à la portée de tous ceux qui s'occupent des sciences physico-mathématiques avec cet avantage de présenter sous un petit volume un sujet dont l'étude détaillée peut donner lieu à un ouvrage d'un niveau scientifique beaucoup plus élevé et par conséquent beaucoup moins abordable.

## BREVETS D'INVENTION

ANALYSE ET SOMMAIRES DES BREVETS D'INVENTION  
LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS

294 256 — 13 novembre 1899. — **Société anonyme des produits F. Bayer.** — Procédé pour la préparation de la dinaphtylamine.

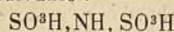
Ce procédé consiste à traiter les dérivés de la  $\beta$ -naphtylamine avec de l'acide sulfureux (ou des sels de cet acide). La condensation de deux molécules du dérivé de  $\beta$ -naphtylamine a lieu avec dégagement d'une molécule d'ammoniaque, un dérivé de  $\beta$ -dinaphtylamine prenant naissance.

De la  $\beta$ -naphtylamine, on obtient la  $\beta$ -dinaphtylamine de la même façon, on obtient des acides  $\beta$ -dinaphtylamine-sulfoniques symétrique.

On chauffe, à une température de 90 à 100°, dans un vase doublé de plomb, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, un mélange de 400 kilogrammes de sel de soude de l'acide  $\beta$ -naphtylamine  $\beta$  4-monosulfonique, de 1000 kilogrammes d'une solution de bisulfite de soude à 40° Baumé.

Au bout de peu de temps, toute la masse est entrée en solution ; on continue le chauffage jusqu'à ce qu'une grande quantité de cristaux blancs, se soit séparée. En sur-saturant un échantillon prélevé avec un excès de soude caustique, un dégagement d'ammoniaque a lieu. Après avoir chauffé pendant environ 24 heures, la réaction est finie ; alors, on filtre à chaud. Pour purifier le sel de soude de l'acide  $\beta$ -dinaphtylamine disulfonique, on le dissout dans l'eau chaude et on le précipite par addition de sel marin.

Il est plus difficilement soluble dans l'eau que le sel de soude de l'acide  $\beta$ -naphtylamine- $\beta$ -4-sulfonique. L'acide possède la formule suivante :



La solution aqueuse de ce nouveau sel possède une fluorescence verte. En traitant le nouvel acide en solution acide, avec de l'acide nitreux, on obtient une nitrosamine presque incolore.

294 257 — 13 novembre 1899. — **Société Badische Anilin et Soda Fabrik.** — Oxydation de nitro-toluène.

L'oxydation du groupe méthylique de l'orthonitrotoluène, au moyen de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, s'effectue très facilement en travaillant à une température dépassant 160 degrés, de préférence en vase clos. En variant la concentration de l'acide sulfurique, on peut diriger la réaction de façon à obtenir, comme produit prédominant, ou la benzaldéhyde, orthomitrée, ou l'acide orthonitrobenzoïque. En se servant d'un acide faible, il se forme principalement le premier de ces deux produits, tandis que, avec un acide plus fort, c'est plutôt le second qui prend naissance.

Il est nécessaire de travailler en vase clos en se servant d'acide sulfurique faible, afin que celui-ci puisse être porté à la température de réaction qui est au delà de son point d'ébullition. L'emploi d'une marmite fermée se recommande également quand on opère avec de l'acide sulfurique plus fort à cause de la dilution produite par l'eau, qui se forme pendant la réaction. Dans ce cas cependant, on peut compenser la dilution par addition successive d'acide plus concentré encore. Il est bon de revêtir de plomb à l'intérieur l'autoclave dans lequel on effectue cette réaction ; il est également utile de le munir d'un agitateur et d'un manomètre, ainsi que d'une soupape de décharge pour pouvoir laisser échapper, à une pression désirée, les gaz qui se forment au cours de la réaction.

294 340 — 15 novembre 1899 — **Société dite : The Kuma Company limited.** — Procédé de fabrication d'un produit pouvant remplacer la vulcanite, les bois durs, etc.

Pour produire cette nouvelle matière, on se sert des rebuts fibreux et s'ils contiennent, outre les substances fibreuses et cellulaires, des matières étrangères, par exemple dans le cas des rebuts de pommes de terre, de la dextrine et des matières albumineuses, etc., ou s'ils contiennent quelques produits mauvais (tels que ceux provoqués par la décomposition), ou de la boue, du sable, du gravier ou autre matière semblable, il est bon de les enlever par un moyen quelconque.

Après avoir rendu les rebuts fibreux suffisamment purs, on les sature, on les charge plus ou moins de savon de résine ou autre savon gommeux (formé au moyen de toute gomme appropriée, telle que la résine qui, quoique insoluble dans l'eau, puisse cependant être saponifiée et rendue

soluble par un alcali tel que la soude caustique) capable d'être précipité à l'état insoluble par l'alun, le sulfate ferreux, l'acétate de plomb ou tout autre corps convenable.

Afin d'incorporer complètement le savon au rebut fibreux, il est bon d'employer cette matière dans un état de division très fine, ce que l'on peut obtenir par monture ou désintégration.

On obtient de bons résultats en faisant bouillir la matière fibreuse désintégrer avec une solution aqueuse du savon, ce que l'on peut effectuer en vase clos ou ouvert.

On débarrasse la masse de son excès d'eau, de préférence par filtration, puis on la comprime dans des sacs en tissu de laine ou en drap ; on peut encore remplacer ce système par un appareil centrifuge ou un filtre-pressé.

Le produit peut être teint ou coloré à tout moment convenable du traitement par toute teinture ou couleur appropriée correspondant à la teinte que l'on veut donner au produit fini.

294 352 — 3 novembre 1899 — **La Société Brestoise des produits alimentaires.** — Système de boîtes à conserves, à ouverture facile, donnant un couvercle mobile.

La fermeture de cette boîte est naturellement hermétique ; l'ouverture se fait au moyen d'une bande d'arrachement, de telle façon que l'un des fonds constitue un couvercle mobile qui protège les produits restant dans la boîte après son ouverture.

Le couvercle est embouti de manière à former un bord tronconique assez haut, dans lequel sont pratiqués deux amincissements parallèles à travers l'épaisseur du fer blanc, de manière à déterminer une bande d'arrachement.

Une languette est soudée à cette bande ; puis, le couvercle ainsi préparé, est emboîté, la concavité en dehors, dans le corps de boîte tronconique, du côté du plus grand diamètre de ce corps de boîte. Il est ensuite assemblé par un procédé quelconque ; mais, de préférence, par sertissage avec le corps de boîte.

Lorsqu'on veut ouvrir la boîte, on introduit la languette dans une clé en fer, et, en tournant cette dernière, on arrache la bande qui s'enroule sur la clé.

A ce moment, la partie du fond qui a été assemblée au corps de boîte y est restée jointe ; mais, la partie circulaire s'en trouve séparée et il suffit de l'enlever pour mettre à découvert le produit contenu dans la boîte. Comme par suite de la forme tronconique de la boîte et du fond, un des deux diamètres est plus fort que l'autre, la partie circulaire du fond, après avoir été détachée, peut très facilement s'ôter et se remettre pour former un véritable couvercle mobile.

Pour rendre plus facile l'emploi de ce couvercle, on le munit d'un anneau en son milieu ou de tout autre dispositif permettant de le saisir facilement.

Ensuite au moyen de l'estampage, on évite l'emploi des soudures qui contiennent toujours du plomb dont les sels causent quelquefois des accidents dangereux.

294 498 — 20 novembre 1899 — **Société Badische Anilin et Soda Fabrik.** — Production de benzaldéhyde ortho et paranitrée.

En chauffant simplement l'ortho ou le para-nitrotoluène avec de la pyrolusite (peroxyde de manganèse) seule, sans addition d'acide sulfurique, on peut obtenir des aldéhydes correspondantes avec un rendement considérable.

Dans une marmite en fonte, munie d'un agitateur, on chauffe le nitrotoluène avec de la pyrolusite, finement pulvérisée, de sorte que l'eau (qui se forme pendant la réaction) distille; ou bien, on fait passer la vapeur de nitrotoluène sur de la pyrolusite chauffée.

Le produit de la réaction est distillé ou de la manière ordinaire, ou dans un courant de vapeur d'eau. La liqueur qui passe, est un mélange de nitrotoluène et de benzaldéhyde nitrée; on peut en isoler ce dernier produit de la manière connue, par traitement au bisulfite de sodium. Le résidu de nitrotoluène inattaqué peut être soumis à une nouvelle oxydation.

Pratiquement, on chauffe à l'ébullition un mélange de 100 kilogrammes d'orthonitrotoluène et de 60 kilogrammes de pyrolusite, finement moulue, à 80 0/0 et on maintient cette température pendant deux heures environ.

On distille l'huile dans un courant de vapeur d'eau; on secoue la liqueur distillée à la température ordinaire avec une solution de bisulfite sodique. On sépare l'huile non dissoute de la liqueur aqueuse et on isole ensuite de cette dernière la benzaldéhyde orthonitrée par addition d'acalis.

294 513 — 21 novembre 1899 — **Société anonyme des lièges comprimés.** — **Nouvel aggloméré du liège permettant, par le moulage ou la pression, de le solidifier à toutes les densités voulues.**

On prend des déchets de liège que l'on réduit en petits grains avec lesquels on obtient des produits d'un aspect marbré; ces grains sont ensuite transformés en une véritable farine de liège. Enfin, on fait un mélange composé de :

Farine de liège.....	60 0/0
Caséine en poudre.....	20
Borax.....	5
Solution caoutchoutée.....	15

Ce mélange, légèrement chauffé, est soumis à un malaxage de deux heures. On le laisse reposer et refroidir, puis on le soumet à un second malaxage pendant une heure.

La matière est alors prête, pour l'emploi et n'a plus qu'à être mise dans les moules et soumise à une pression en rapport avec la densité que l'on veut obtenir; il faut mettre une plaque, chauffée jusqu'au rouge, de chaque côté du moule, si l'on veut obtenir la cuisson en même temps que le moulage, ou alors, après le moulage, faire cuire à l'étuve, pendant une heure, à une température de 150 degrés.

Pour obtenir la finesse de grain du velours, il suffit de

tamiser la farine de liège à travers un tamis de soie très fin; c'est ce nouvel aggloméré du liège qui permet de véritables moulages artistiques.

294 531 — 21 novembre 1899 — **Moison.** — **Fabrication de l'eau oxygénée par le bioxyde de baryum et de l'acide carbonique et de la régénération du bioxyde de baryum.**

Dans une cuve fermée par un couvercle se trouve un arbre vertical creux, portant à sa partie inférieure deux branches creuses percées de petits trous par dessous. Cet arbre est soutenu à la partie inférieure par un pivot dans une crapaudine; il est prolongé au dehors et traverse une boîte à étoupe par un tube en bronze phosphoreux. Sur ce tube est calée une roue conique engrenant un pignon qui lui imprime un mouvement de rotation. Le tube en bronze est ajusté bout à bout, dans un presse-étoupe, avec un autre tube fixé sur un bâti placé sur le couvercle.

La cuve étant remplie d'eau au moyen d'un entonnoir à robinet, on y fait arriver, au moyen d'une pompe aspirante et foulante l'acide carbonique puisé dans un gazomètre et conduit par les tubes, l'arbre creux, etc., près du fond de la cuve. On y introduit, en même temps et peu à peu, du bioxyde de baryum en poudre ou en bouillie au moyen d'un robinet spécial adapté sur le couvercle. Un arbre, traversant la boîte à étoupe, imprime le mouvement de rotation à la clé du robinet, d'où résulte l'introduction continuelle du bioxyde de baryum dans la cuve.

Le gaz acide, sortant par les petits trous percés sous les bras du tourniquet agitateur se répand en petites bulles dans la masse liquide et rencontre, en montant, les particules de bioxyde de baryum qu'il décompose en s'emparant de la baryte pour former du carbonate de baryte, en mettant à nu un équivalent d'oxygène qui entre en combinaison avec l'eau et forme ainsi de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée, sortant du filtre-presse, contient en dissolution du carbonate de baryte dont on la débarrasse en y ajoutant un équivalent d'acide sulfurique dilué.

Tout l'acide carbonique introduit dans la cuve n'est pas absorbé par la baryte; l'excès retourne à mesure dans le gazomètre par un tube placé sur le couvercle de la cuve. La cloche du gazomètre est chargée d'un poids assez lourd pour exercer une pression suffisante à l'absorption de l'acide carbonique par le bioxyde de baryum.

Le carbonate de baryte, retiré du filtre-presse, est mélangé intimement avec un équivalent de carbone, soit du charbon, coke ou brai, et mis ensuite dans des creusets que l'on introduit dans des cornues organisées dans un four comme celles du gaz d'éclairage.

Le carbonate de baryte est soumis à l'action d'une chaleur assez élevée pour le décomposer en oxyde de carbone, qui se dégage, et en baryte qui reste dans le creuset.

La baryte, retirée des creusets, est introduite dans des tubes en porcelaine placés dans un four et soumise à l'action d'un courant d'air, à la température du rouge sombre. Elle se transforme en bioxyde de baryum en absorbant

l'oxygène de l'air comme dans les procédés ordinaires. Le bioxyde de baryum, ainsi régénéré, sert indéfiniment à la fabrication de l'eau oxygénée.

294 647 — 24 novembre 1899 — **Ross et Cairney.** —  
**Perfectionnements dans les explosifs.**

On prend environ 87 0/0 de chlorate de potasse et on le passe au travers d'un tamis afin de le granuler. On mélange ensuite cette poudre avec 3 0/0 de charbon de bois. On prend ensuite environ 7 0/0 de paraffine (ou autre cire convenable) qu'il est préférable de découper en aiguillettes et de mélanger avec le mélange de chlorate et de charbon jusqu'à ce que la cire devienne parfaitement noire. On peut effectuer cette opération sur une aire planchée ou sèche, ou en tout autre endroit convenable.

On verse ensuite le mélange dans un récipient convenable tel, par exemple, qu'une chambre pourvue d'une enveloppe ou chemise à circulation que l'on chauffe à la vapeur ou autrement, et on le laisse jusqu'à ce que toute la cire soit fondue et que le mélange tout entier se trouve amené à l'état moite, ressemblant quelque peu à du sable humide.

Ceci permet à la cire de recouvrir les particules de chlorate de potasse; pour plus de sûreté, on prend environ 3 0/0 de vaseline que l'on amène à l'état liquide, puis on la verse sur le mélange, tout entier que l'on remue avec soin, ce qui remplit complètement les petites crevasses, qui auraient pu se former, et forme un enduit ou revêtement parfait sur la substance aux endroits où la cire ne l'avait pas fait.

Au lieu des proportions indiquées, on peut encore prendre.

Chlorate de potasse.....	75 0/0
Charbon de bois.....	6
Oxyde noir de manganèse....	6
Paraffine ou autre cire.....	9
Vaseline.....	4

L'oxyde noir de manganèse est mélangé avec le chlorate de potasse en même temps que le charbon de bois.

Lorsque les cartouches doivent être employées pour faire sauter des mines, on place la substance ou mélange dans des moules, ou bien on la comprime.

Si on doit l'employer à l'état granulé, on laisse refroidir le mélange et on le frotte pour le réduire en poudre.

294 727 — 27 novembre 1899 — **Limb** — **Procédé de préparation du carbure de baryum en vue de la production de la baryte et de l'acétylène.**

En soumettant à l'action d'une haute température, comme celle du four électrique en particulier, un mélange, en proportions convenables, de sulfure de baryum et de charbon mélangé d'un métal ou d'un oxyde métallique, on obtient du carbure de baryum mélangé de sulfure métallique.

Il suffit de reprendre par l'eau, de préférence bouillante, pour décomposer le carbure en baryte, caustique et acétylène. Le sulfure métallique reste inattaqué.

Le gaz acétylène, dégagé pendant l'opération, peut être recueilli dans un récipient quelconque, gazomètre ou bouteille, où il est comprimé, après avoir été convenablement purifié.

Il peut encore être amené en contact avec un dissolvant quelconque pour en former un produit dérivé.

Pour recueillir la baryte, il suffit de tirer au clair pour séparer les matières n'ayant pas réagi; par refroidissement, la baryte se sépare à l'état d'hydrate cristallisé qu'il suffit d'isoler et de sécher pour obtenir un produit susceptible d'être livré au commerce ou d'être utilisé directement. Le peu de sulfure, qui n'a pas réagi, peut être séparé avant filtration par addition d'un oxyde métallique ou de sulfate de fer, ou de tout autre produit remplissant le même but.

Le sulfure de baryum est obtenu en général par calcination d'un mélange de sulfate de baryum artificiel ou naturel (barytine) avec un charbon quelconque. On peut de même soumettre d'emblée à l'action du four un mélange de sulfate, de charbon et d'un métal ou oxyde.

Tout autre métal que le fer peut être utilisé suivant les circonstances particulières de l'exploitation.

294 939 — 5 décembre 1899 — **Teisler.** — **Procédé pour la purification du graphite.**

Il revient à peu près au même d'employer de l'acide sulfurique dilué ou des solutions de bisulfates, ou de l'acide sulfurique concentré et du bisulfate en fusion. L'effet du traitement est presque le même et ne sera favorisé que par la présence de sulfates alcalins et ce, probablement par la possibilité de la formation de sels alcalins doubles plus facilement solubles, tel que le sulfate double de sodium et de calcium.

Il doit y avoir un excès de dissolvant, ce qui est déjà nécessaire pour obtenir un mélange parfait du dissolvant et du graphite.

L'avantage obtenu par l'emploi de l'acide dilué ou concentré dépend de circonstances auxiliaires, de ce qu'on veut éliminer ou non du mélange l'acide fluorhydrique libéré. Dans le premier cas, on emploiera de l'acide concentré, ce qui permet aux combinaisons fluorhydriques de s'échapper immédiatement sous forme de gaz, tandis que, autrement, elles resteront en solution dans l'acide dilué, d'où elles doivent être chassées par la concentration.

Il peut sembler paradoxal qu'un traitement subséquent des graphites par l'acide sulfurique puisse réduire de la façon indiquée les proportions de cendres de certaines variétés de graphite, tandis qu'un traitement préalable des mêmes graphites est presque sans résultat. Lorsqu'on fait réagir de l'acide sulfurique à 60° Baumé et à la température de l'ébullition sur de l'argile ferrugineuse cuite, dont la décomposition peut être la même que celle des cendres de graphite, on obtiendra à peine 20 0/0 des substances argileuses en solution. D'un autre côté, l'acide fluorhydrique dissoudra immédiatement, à l'aide d'une forte chaleur au-delà de 80 0/0, le traitement subséquent par l'acide sulfu-

rique dilué ou concentré, dissolvant encore 15 0/0. La constitution chimique de la molécule d'argile (alumine) doit d'abord être détruite, ce qui se fait le plus efficacement au moyen de l'acide fluorhydrique.

C'est ce qui explique toute l'importance du traitement subséquent, par l'acide sulfurique ou les sulfates acides, du graphite préalablement purifié par l'acide fluorhydrique.

204 806 — 29 novembre 1899 — **Ullmann et Kehrmann.**  
— **Procédé de production de nouveaux colorants contenant le groupe Azonium.**

Les azines sont aisément transformées en dérivés de l'azonium, lorsqu'on traite, en vase ouvert, leurs solutions dans des dissolvants indifférents, par l'éther diméthylé de l'acide sulfurique.

Comme matières premières, on peut employer des dérivés de la série de l'azine, par exemple la naphthénazine, la dinaphazine, etc., et les dérivés de la série de l'eurodine, par exemple l'amidonaphthénazine, l'amidotoluophénazine, etc. On part des bases libres ou de leurs dérivés acétylés. Quant aux dissolvants, on peut utiliser le benzène, le nitrobenzène, le chloroforme, le tétrachlorométhane, etc.

Les dérivés de l'azonium, qui résultent de cette réaction, sont des matières colorantes aisément solubles dans l'eau. Quelques-uns de ces colorants sont identiques avec d'autres corps connus de cette catégorie.

On avait déjà tenté d'appliquer un procédé de production de certains composés de la série de l'azonium à l'aide du chlorure ou de l'iodure de méthyle.

L'application du sulfate de méthyle présente le grand avantage de permettre les méthylisations en vase ouvert, tandis que, en se servant du chlorure ou de l'iodure, de méthyle, il faut opérer en vase clos et sous pression élevée. De plus, l'opération peut être exécutée à une très haute température, car cet éther ne bout qu'à 188°, de sorte qu'on obtient des réactions complètes, en moins de temps que par l'emploi des autres agents méthylisateurs.

L'emploi du sulfate de méthyle offre encore deux avantages : comme il est liquide, il est d'un usage plus commode que le chlorure de méthyle gazeux ; enfin, il est préférable à l'iodure de méthyle parce qu'il est moins coûteux, tout en donnant de meilleurs rendements.

294 835 — 30 novembre 1899 — **Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz.** — **Production de matières colorantes bleues, pour laines, dérivées des gallocyanines.**

En substituant dans la gallocyanine, ou dans ses dérivés, un atome d'hydrogène de l'un des groupes hydroxyles par un radical acide, tel que le groupe aliphylsulfonique  $X-SO_2$ , l'on obtient des matières colorantes se distinguant nettement des gallocyanines par leur propriété de teindre la laine sur bain acide en nuances bleues solides au bouillon et à la lumière. Ces nouveaux colorants possè-

dent toutes les propriétés caractéristiques des oxazines ; traités par des agents réducteurs, ils se transforment en dérivés leuco facilement oxydables en solution alcaline ; déjà, à la température ordinaire, l'aniline fournit un composé anilidé bien déterminé ; par l'action des phénols ou de leurs dérivés sulfoconjugués, l'on obtient des leuco composés nouveaux pouvant servir eux-mêmes de point de départ pour la préparation de matières colorantes précieuses.

D'une manière générale, ces nouveaux colorants s'obtiennent par l'action des sulfochlorures aromatiques sur les gallocyanines en solution aqueuse, maintenue alcaline par l'addition de carbonate de soude.

EXEMPLE. — Dans une cuve, munie d'un bon agitateur, l'on introduit 10 kg. de chlorhydrate de gallocyanine en poudre dans une solution de 10 kg. de soude Solvay dans 150 litres d'eau ; on agite, pendant une heure, jusqu'à formation d'une pâte homogène verte, représentant le sel de soude de la gallocyanine ; puis, dans l'espace de 6 heures environ, l'on ajoute 5,5 kg., de sulfochlorure de benzène en chauffant lentement le mélange à 70-80° ; après disparition de l'odeur de sulfochlorure, la solution bleue est filtrée et le colorant précipité par du sel marin. Il cristallise en paillettes vertes, facilement solubles dans l'eau ; l'acide chlorhydrique en excès le précipite de ses solutions avec formation d'un chlorhydrate insoluble.

Ce nouveau colorant teint la laine, en présence d'acide acétique ou d'acide sulfurique, en bleu pur ; imprimé ou teint avec des sels de chrome, il fournit des laques bleues, solides au foulon et à la lumière.

Le sulfochlorure de benzène peut être avantageusement remplacé par l'ortho ou le para-sulfochlorure de toluène ou par leurs homologues ; la gallocyanine par son dérivé bisulfité ou par ses produits de réduction ; dans ce dernier cas, l'on obtient un leuco-dérivé que l'on transforme en colorant en insuffisant de l'air dans la solution alcaline.

294 979 — 5 décembre 1899 — **Kans Köyerman.** — **Procédé de fabrication d'acide cyanhydrique en marche continue.**

Ce procédé est combiné avec celui de la fabrication du carbure de calcium, à l'effet de produire, non des cyanures, mais directement de l'acide cyanhydrique : on produit, dans un fourneau électrique, du carbure de calcium ; et on y injecte de la vapeur d'eau, de sorte qu'il se forme du gaz acétylène. On introduit, en même temps, de l'air, pour produire dans l'arc lumineux électrique, un mélange d'air et d'acétylène qui se convertit en acide prussique : ce dernier est évacué par l'aspiration.

Par suite de la décomposition du carbure par la vapeur d'eau, on obtient à nouveau de la chaux qui, avec le charbon chargé de façon continue, est reconvertie par l'arc électrique en carbure de calcium.

En dehors de l'acide cyanhydrique, il se forme, en même temps, de l'acide nitrique, qui peut être recueilli séparément.

Afin de régler, de manière utile, l'admission de l'air et de l'eau, on prend de temps en temps des épreuves du gaz dégagé pour l'analyser.

295 012 — 6 décembre 1899 — **Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis — Nouveau procédé de préparation de matières colorantes analogues à la fuchsine ou homologues.**

En faisant agir l'acide sulfurique sur un mélange d'aniline, de formaldéhyde et de phénylhydrazine, il se forme une matière colorante qui présente de grandes analogies avec la fuchsine. La formation de ce colorant a lieu, même à température relativement basse, et la réaction peut être effectuée dans des limites très étendues, par exemple de 20 à 80°C.

Les proportions des divers réactifs, qui semblent le plus convenables, sont : 1 molécule d'aniline, 2 molécules de phénylhydrazine et 4 molécule de formaldéhyde.

Cette réaction s'applique non seulement à l'aniline et à la phénylhydrazine ; mais on peut remplacer, d'une part, l'aniline par toutes les amines primaires substituées pourvu que leur position, para, par rapport au groupe  $AzH^2$  soit libre et, d'autre part, la phénylhydrazine par toutes les hydrazines aromatiques dans lesquelles la position para, par rapport au groupement hydrazinique, est libre.

Les colorants obtenus, à partir de ces produits substitués, ont les mêmes propriétés générales que le colorant obtenu au moyen d'aniline et de phénylhydrazine.

Les nuances seules varient et sont comprises entre le rouge bleuté et divers tons de jaune.

295 142 — 11 décembre 1899 — **Société anonyme des produits Fred. Bayer. — Procédé pour la préparation de colorants de la série de l'acridine.**

Ce procédé consiste à condenser les dérivés acétylés des métamidoalcoyldiamidobenzhydrols avec des amines ou diamines de la série aromatique telles que, par condensation avec diamidobenzhydrols alcoylés, on obtienne des produits contenant le carbure de méthane en position ortho du groupe amido. En traitant les produits de condensation résultant avec des acides, on arrive à des dérivés de l'acridine (de l'ammoniaque étant dégagée) qui, par des agents oxydants, sont transformés en colorants jaunes très précieux.

*Exemple.* — On ajoute 11 kg. de paratoluidine à une solution de 32,7 kg. d'acétylamidotétraméthylidiamidobenzhydrol dans 200 kg. d'acide acétique à 10 0/0 et on chauffe le mélange à 50-60°. La condensation est achevée en peu de temps et on chauffe ensuite dans un autoclave émaillé à 135-140°, après avoir ajouté 100 kg. d'acide chlorhydrique à 36 0/0.

Au bout de 5 heures environ, la réaction est achevée et on obtient une solution d'un jaune foncé, qui contient, dans la plupart des cas, le colorant déjà formé. C'est pourquoi l'addition d'agents oxydants n'est plus nécessaire.

Ensuite, on refroidit la solution, on neutralise la plus grande partie de l'acide par du carbonate de soude et on précipite le colorant par du sel marin et du chlorure de zinc. Le colorant, ainsi préparé, représente une poudre foncée à reflet métallique, facilement soluble à l'eau froide.

Sur coton mordancé au tanin, ou sur cuir, il se produit des nuances brunes.

On peut aussi modifier ce procédé, pour la préparation de colorants basiques jaunes ou bruns de la série de l'acridine, en traitant les produits, obtenus comme précédemment, avec des acides, puis en oxydant les leuco-composés, ainsi préparés.

Un troisième procédé consiste à traiter les amidoalcoyldiamidodiphénylméthanés avec les sels des amines aromatiques primaires.

294 244 — 13 novembre 1899. — Petersen. — Procédé pour le traitement des solutions de bisulfite et de bisulfate de sodium.

294 306 — 14 novembre 1899. — Wegelin. — Procédé pour la fabrication de noir de fumée à l'aide du goudron et d'autres substances contenant du carbone.

294 445 — 18 novembre 1899. — Andreoli. — Ozonisation de l'eau et des liquides.

294 447 — 18 novembre 1899. — Jaubert. — Procédé de préparation d'hydrates de bioxyde de sodium et leur emploi.

294 324 — 4 novembre 1899. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour la production de colorants contenant du soufre, en partant des dérivés de l'indazol.

294 325 — 14 novembre 1899. — Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz. — Procédé pour la fabrication des acides 4-8-aphylsulfamidonaphtolsulfoconjugués et des matières colorantes azoïques qui en dérivent.

294 425 — 17 novembre 1899. — Heusch. — Procédé de fabrication de feuilles de gélatine argentées, dorées ou bronzées.

294 304 — 14 novembre 1899. — Meyer. — Procédé de fermentation pour le moût de bière.

282 450 — 14 novembre 1899. — Slavicèk. — Certificat d'addition au brevet pris, le 26 octobre 1898, pour procédé et appareil pour distiller et rectifier les liquides, notamment les alcools.

294 281 — 14 novembre 1899. — Hoeck. — Nouveau succédané du café.

294 561 — 20 novembre 1899. — Lespagnol. — Système pluviogène pour l'élévation distillatoire des liquides.

294 692 — 27 novembre 1899. — Kestner. — Perfectionnements aux appareils à évaporer les liquides.

266 953 — 17 novembre 1899. — Otto. — Certificat d'addition au brevet pris, le 15 mai 1897, pour appareils à électrodes mobiles pour la production de l'ozone et autres applications.

282 350 — 21 octobre 1899. — Casalonga. — Certificat d'addition au brevet pris, le 22 octobre 1898, conjointe-

- ment avec M. Scoto, pour perfectionnements dans la fabrication d'un genre de couleurs en toutes nuances, et d'un émail pouvant s'y incorporer, ou les émailler à froid.
- 294 491 — 27 novembre 1899. — Société Banische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants noirs substantifs pour coton.
- 294 717 — 27 novembre 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation de dérivés du leuco-indigo résistant à l'action de l'air.
- 294 718 — 27 novembre 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de dérivés homologues des diamido-anthraquinones et des dilaphylido-anthraquinones.
- 294 590 — 22 novembre 1899. — Morane. — Appareil pour la fabrication de la poudre-coton et nitro-cellulose soluble « système Morane ».
- 294 529 — 21 novembre 1899. — Vaughan-Sherrin. — Perfectionnements apportés à la fabrication de certains produits tels que : vernis, huiles siccatives, peintures, émail, lessives, insecticides, etc.
- 294 477 — 20 novembre 1899. — Kummer et Wittich. — Système de maltage.
- 294 614 — 23 novembre 1899. — Compagnie générale pour la conservation des liquides. — Procédé et appareil pour stériliser les liquides.
- 294 574 — 22 novembre 1899. — Société W. Collin. — Procédé pour marbrer le cuir en différentes nuances.
- 294 613 — 23 novembre 1899. — Mohr. — Procédé de fabrication d'un vernis pour cuirs.
- 294 940 — 5 décembre 1899. — La firme Schröner et Krämer. — Procédé pour la préparation des sels doubles à base de quinine et de caféine, facilement solubles.
- 283 886 — 1<sup>er</sup> décembre 1899. — Jung, Brecher et Kittel. Certificat d'addition au brevet pris le 10 décembre 1896, pour un nouveau produit non conducteur de l'électricité et résistant aux acides.
- 294 830 — 30 novembre 1899. — Société anonyme des produits Fred. Bayer. — Procédé pour la préparation de nouveaux colorants de la série de l'anthracène.
- 294 887 — 2 décembre 1899. — Société, Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants de la série de l'anthracène.
- 294 918 — 4 décembre 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants dérivés de l'anthraquinone.
- 294 921 — 4 décembre 1899. — Société anonyme des produits Fred. Bayer. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques.
- 290 452 — 27 novembre 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrick. — Certificat d'addition au brevet pris, le 1<sup>er</sup> juillet 1899, pour préparation des nouveaux colorants jaunes.
- 292 793 — 27 novembre 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Certificat d'addition au brevet pris, le 25 septembre 1899, pour production d'un colorant noir-vert pour coton.
- 294 838 — 1<sup>er</sup> décembre 1899. — De la Houssaye. — Savon de mer.
- 294 769 — 28 novembre 1899. — Société Bapst et Hamet. Système d'appareil centrifuge pour la coagulation du caoutchouc.
- 274 799 — 29 novembre 1899. — Société Bapst et Hamet. — Nouveau mode de coagulation du caoutchouc par la chaleur.
- 294 761 — 28 novembre 1899. — Vallez et Giraud. — Procédé et appareil pour la fabrication directe du sucre en poudre.
- 294 902 — 6 décembre 1899. — Sauvage. — Procédé d'entretien du sucre de la betterave et autres végétaux, et son application à la production de l'alcool et du sucre.
- 294 795 — 29 novembre 1899. — Lenze. — Procédé et appareil propres à la fabrication d'un vinaigre fort par l'emploi d'un seul acétificateur.
- 294 732 — 28 novembre 1899. — Wimmer, Bucka et Hansen. — Procédé de conservation du lait à l'état sec.
- 295 002 — 6 décembre 1899. — Pictet. — Procédé de séparation des constituants des mélanges gazeux, applicable spécialement à l'extraction des éléments de l'air atmosphérique.
- 295 134 — 11 décembre 1899. — Sommer. — Filtre-presse.
- 294 954 — 5 décembre 1899. — Grist. — Perfectionnements apportés à la fabrication de compositions ayant comme base de l'huile oxydée, ou de l'huile oxydée et une matière fibreuse.
- 295 046 — 7 décembre 1899. — De San Julian y Belda de Cabra. — Filtre pneumatique pour huile et autres liquides.
- 295 153 — 12 décembre 1899. — Lehm Kuhl. — Procédé d'épuration des jus de diffusion ou jus de betteraves.
- 294 996 — 6 décembre 1899. — Sanchez. — Anto-siphon.
- 294 959 — 5 décembre 1899. — Eschwege. — Procédé de fabrication de l'extrait de café concentré.
- 295 130. — 11 décembre 1899. — Möller. — Procédé et dispositif pour conserver les produits d'alimentation et de consommation et pour désinfecter tous objets.
- 292 461 — 7 décembre 1899. — Gürber. — Certificat d'addition au brevet pris, le 11 septembre 1899, pour procédé de fabrication du lait condensé.

### AVIS

Ne pouvant insérer, *in extenso*, ni résumer les brevets des industries latérales à la chimie, qui cependant peuvent intéresser nos abonnés et nos lecteurs, nous nous tenons à leur disposition pour leur envoyer, au prix de 5 francs, une copie complète (*sans dessins ni croquis*) de chaque brevet pris à Paris, mentionné dans ce numéro ou dans les numéros antérieurs. Accompagner chaque demande d'un mandat-poste.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

Laval, Imprimerie parisienne, L. BARNÉOUD & C<sup>ie</sup>.