

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° 125.

TOME XI.

MAI 1900

La Revue de Chimie à l'Exposition

Nous aurions été très désireux de commencer avec ce numéro nos Etudes sur l'Industrie chimique à l'Exposition de 1900 et de promener par la pensée nos abonnés à travers les galeries si intéressantes dont les vitrines renfermeront les dernières créations de l'Industrie moderne. Mais, ainsi que l'a déclaré une voix autorisée, *l'Exposition est encore loin d'être prête*, et cette parole, qui était vraie le 14 avril dernier, l'est encore aujourd'hui, au moins pour la Section de Chimie ; l'Allemagne n'a encore ouvert que sa galerie de parfumerie et la plupart de nos exposants français se sont contentés de placer leur nom en vedette au-dessus de la place qui leur est réservée. Toutefois les envois se succèdent de jour en jour d'une façon plus serrée et nous pourrions dès le mois prochain commencer la *Revue de Chimie à l'Exposition*.

Pour éviter toute confusion et des répétitions fastidieuses, nous avons cru devoir adopter la classification suivante qui est à peu près l'ordre déjà accepté par le Congrès de Chimie qui doit se réunir à Paris en juillet prochain et qui est le suivant :

- 1° Chimie analytique. — Appareils de précision ;
- 2° Industrie chimique des produits inorganiques ;
- 3° Métallurgie, mines, explosifs ;
- 4° Industrie chimique des produits organiques ;
- 5° Sucrerie. — Industrie des fermentations ;
- 6° Chimie agricole. — Falsifications. — Chimie médicale ;
- 7° Electrochimie.

Autant que possible, chaque étude sera contenue en un seul numéro et la publication suivra l'ordre indiqué ci-dessus.

Les nouvelles Lois sur les falsifications et la réforme des expertises

Par M. Ferdinand JEAN

Une loi générale sur la répression des fraudes et des falsifications, avec pour corollaire, la loi Cruppi, sur la réforme des expertises, doit intéresser tout particulièrement le monde Industriel et Commercial. Nul en effet, n'est à l'abri de procès mal fondés, de poursuites injustifiées et ne peut prévoir si dans le cours

de son existence commerciale il n'aura pas à connaître de ces nouvelles lois et à y chercher les moyens de se défendre ou de se faire rendre justice.

En dehors de quelques syndicats, comme ceux des vins, de l'alimentation en gros et en détail, des chimistes et essayeurs de France, etc..., plus spécialement intéressés à ces projets, on peut dire qu'ils sont à peu près ignorés du public, parce que les grands journaux politiques ne se sont pas occupés de la question; aussi peut-on craindre que ces lois ne soient votées, sans que la libre discussion ait pu éclairer nos législateurs. L'étude de la nouvelle Loi Méline et de la Loi Cruppi nous a suggéré quelques observations sur leur économie et leur application: nous les soumettons à la discussion.

Le 6 avril 1898, M. Méline, président du Conseil, ministre de l'Agriculture, a lu au Sénat l'exposé de motifs d'un projet de loi, déposé par le gouvernement sur « la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles. »

Le 15 novembre 1898, M. Thévenet, au nom de la Commission chargée d'examiner ce projet, a déposé son rapport et le texte arrêté par la Commission, doit être discuté prochainement à la Chambre.

Ce projet de loi élaboré par le gouvernement et le Sénat, a pour objet de condenser dans un texte plus complet tous les principes et toutes les règles générales de la matière, de façon à mieux assurer la répression des délits de tromperies et de falsifications, et aussi de comprendre des mesures préventives et d'exécution.

Le Code pénal, article 423, exigeait que le délit eût été consommé pour qu'il fut punissable; avec la nouvelle loi, la tentative de tromperie sera considérée, comme délit, au même titre que le délit réalisé, ainsi que la tromperie sur l'identité ou sur la quantité.

Actuellement, la falsification d'un produit agricole ou naturel, n'est punissable que si le produit est destiné à l'alimentation de l'homme ou des animaux; le projet de loi à l'étude, supprime cette distinction.

La loi du 27 mars 1851 punit les détenteurs, sans motifs légitimes, de denrées falsifiées; le projet reproduit cette disposition, mais il la complète et, par son article 4 l'étend aux produits altérés ou en décomposition, qui pourront être trouvés dans les entrepôts, abattoirs, halles, etc.

Cet article 4 nous paraît de nature à créer des difficultés dont les détenteurs légitimes peuvent être les victimes. En effet, une marchandise expédiée en

bon état, peut par suite de cas fortuits, d'avaries en cours de route, de fortes chaleurs, etc., arriver dans les entrepôts, halles, dans un état d'altération partielle, dont le détenteur ne pourra, la plupart du temps, se rendre compte qu'au déballage des marchandises et à leur examen détaillé: comme la loi est muette sur les délais impartis au détenteur pour arguer de motifs légitimes, la légitimité, ne sera pas toujours facile à établir; il en résultera certainement des abus.

Voici par exemple un épiciier qui emmagasine des boîtes de conserves de poisson ou de légumes; il est évident qu'il ne peut ouvrir toutes les boîtes pour s'assurer qu'elles sont arrivées en bon état ou qu'elles se sont bien tenues dans son magasin. Il pourra cependant, d'après l'article 4, être inquiété si les commissaires trouvent dans ses réserves et magasins des conserves en mauvais état de conservation par suite d'un vice caché de fabrication, dont il ne pouvait se rendre compte que la vente réalisée, quand l'acheteur vient réclamer, ce qu'il obtient toujours, l'échange de la mauvaise boîte.

D'autre part, il faut faire remarquer que jusqu'à présent les négociants en vins pouvaient recevoir dans leurs entrepôts des vins surplâtrés destinés à fournir, par coupages, des vins qui mis en vente contiennent moins de 2 grammes de sulfate de potassium; il en est de même pour les vins salés; or, l'article 4 de la nouvelle loi permettra de saisir dans les entrepôts ces vins surplâtrés ou salés, tombant sous le coup de la Loi sur les vins.

On devra donc, pour être logique, interdire l'entrée en France des vins plâtrés, comme ceux d'Espagne, et saisir les vins salés naturels. Certains vins blancs qui ne peuvent supporter le voyage qu'à la condition de contenir de l'acide sulfureux et qui, reçus dans les entrepôts sont destinés à des coupages avec des vins non sulfités, tomberont également sous le coup de cet article 4.

L'application de cet article jettera certainement une grande perturbation dans le commerce des vins et dans la préparation, cependant licite, des vins dits de coupage.

L'article 63 du Code d'instruction criminelle porte que « toute personne qui se prétendra lésée par un « crime ou délit pourra en rendre plainte et se constituer partie civile devant le juge d'instruction du « lieu du crime ou délit, soit du lieu de résidence du « prévenu, soit du lieu où il pourra être trouvé. » L'article 10 du projet de Loi, que nous étudions, change entièrement la disposition de l'arti-

cle 63 ; il dit en effet « quelles que soient les stipulations relatives au transport, le plaignant pourra toujours saisir le tribunal au lieu où il aura pris effectivement possession de la marchandise et où il aura pu la contrôler. »

La Commission du Sénat a estimé que les délits visés par le projet de loi, n'étaient vraiment consommés que lorsque l'acheteur avait été mis réellement en possession des choses vendues ; c'est-à-dire lorsqu'il avait pu effectivement en vérifier la nature, l'identité, le poids, les substances essentielles, etc. . .

Les tribunaux pour s'attribuer compétence ne devront donc s'attacher qu'à cette prise de possession, lorsque l'acheteur aura reçu la marchandise « chez lui et en aura pris possession effective dans son domicile. »

Cette disposition de l'article 10 porte une atteinte très grave à la liberté des transactions, car il rend, en cas de prévention de délit, nulle toute stipulation concernant la livraison en gare d'expédition.

En général, les marchandises voyagent aux frais de l'acheteur, à ses risques et périls, c'est lui qui fixe les itinéraires, choisit le tarif, procède à l'enlèvement des marchandises en gare d'arrivée, etc. Du fait de l'article 10, la responsabilité du vendeur expéditeur s'étendra aux avaries en cours de route et l'on sait qu'il n'est pas toujours facile d'établir la responsabilité des Compagnies transporteurs, par exemple pour manque de marchandises, du fait de soustraction en cours de route, comme cela arrive malheureusement trop fréquemment, surtout pour les boissons : elle s'étendra aussi aux altérations pouvant résulter d'une trop longue durée du transport, par suite d'itinéraires mal choisis, ou de tarifs mal appropriés. L'expéditeur devra en outre payer les frais de transport, sans cela il perdrait tout recours possible contre la Compagnie transporteur. Sa responsabilité cessera-t-elle en gare d'arrivée ? Nullement, il devra procéder au magasinage et à l'enlèvement des marchandises, puisque d'après l'article 10, l'acheteur ne sera réputé être en possession effective que lorsque la marchandise sera rendue *chez lui, dans son domicile*.

N'est-il pas à craindre aussi, que certains acheteurs malhonnêtes, désireux de ne pas exécuter un marché devenu onéreux, par suite d'un changement de cours, par exemple, ne cherchent à dénaturer la marchandise dont ils auront pris possession, qui sera rendue dans leurs magasins, dans leurs caves, soit en les additionnant de conservateur, d'acide salicylique, par exemple, soit en soutirant clandestinement une partie de vin et en la remplaçant par de l'eau, comme

cela s'est déjà vu, pour avoir un prétexte de porter plainte en falsification ou en non identité de marchandise, contre l'expéditeur vendeur. Quelles garanties auront les vendeurs contre ces manœuvres frauduleuses, qui peuvent être pratiquées avec une extrême habileté. Que de procès, que de difficultés, quel perturbation dans les transactions résulteront de l'application de cet article 10 !

D'autre part, cet article 10 aura pour conséquence forcée de surcharger les parquets des grandes villes, et surtout celui de Paris, d'une foule d'affaires litigieuses, ce qui rendra les solutions pendantes encore plus tardives qu'elles le sont actuellement. Il obligera à de nombreuses commissions rogatoires et à des déplacements d'experts ; car, dans la grande majorité des cas la fraude ou la falsification ne pourra être établie qu'après enquête chez l'expéditeur, vérification des livres, marchandises, etc. . . Ainsi dans les affaires de falsification du lait, les tribunaux ordonnent très souvent le contrôle à l'étable, il faudra donc que les experts se transportent jusqu'à 30 ou 40 kilom. de Paris, par exemple, pour procéder à leur expertise chez le fermier ou l'agriculteur.

Le projet de loi que nous examinons, a confié à des règlements d'administration publique le soin de fixer les formalités relatives aux prélèvements, aux expertises, aux analyses, examen des livres, correspondances, etc. . ., en un mot, les précautions à prendre pour déjouer la fraude ou la constater ; ces règlements organiseront aussi le personnel qui sera chargé des opérations et de la surveillance.

D'après l'article 11 du projet de Loi, les décrets relatifs aux règlements d'administration seront pris sur l'avis du « Comité consultatif des stations agronomiques et des laboratoires agricoles » ; ils indiqueront la procédure à suivre pour fixer les méthodes d'analyses propres à déterminer les éléments constitutifs, la teneur en principes utiles des marchandises et à reconnaître les fraudes ; ils désigneront le personnel qui devra être chargé de la surveillance à exercer et des expertises auxquelles il devra être procédé.

Il peut paraître très étrange que les règlements d'administration qui doivent assurer le fonctionnement et l'efficacité d'une Loi sur les falsifications, aussi générale que celle élaborée par le Sénat, qui comprend « toutes les matières commerciales », soient confiées au Ministère de l'Agriculture seul. Il semblerait beaucoup plus rationnel de charger les ministères de l'Agriculture, du Commerce et de la Justice d'arrêter conjointement ces règlements d'administra-

tion ; nous verrions dans ce concours des trois ministères, des garanties de compétence autrement sérieuses que celles présentées par les rapporteurs officiels, *persona grata* du Ministère de l'Agriculture, qui ont donné leur mesure dans les publications officielles fixant les règles d'expertises chimiques en ce qui concerne les lois sur les engrais, sur les beurres et margarines et sur les huiles.

En confiant à des règlements d'Administration le soin de formuler les modes qui présideront à l'application de la nouvelle Loi, nos législateurs se déchargent de la partie la plus délicate de la question. Il ne suffit pas en effet d'élaborer des lois, il faut encore que ces lois puissent être appliquées avec efficacité et en toute équité.

Par les résultats de la mise en vigueur des lois sur les vins, les beurres et la margarine, on peut se rendre compte de l'importance capitale des décrets de réglementation en matière d'expertise. Les fameuses règles alcool-acides, alcool-extrait, les données officielles devant servir à calculer le mouillage, l'écrémage, la suralcoolisation des vins, etc., etc., sont chaque jour battues en brèche par les experts les plus autorisés. Aussi, en ces derniers temps, nombreux sont les acquittements en matière de falsification, prononcés par les tribunaux, parce que chaque jour les juges se trouvent mieux éclairés sur la valeur de règles qui comportent tant d'exceptions, qu'on ne sait plus si l'exception n'est pas la règle.

C'est ainsi que le décret d'administration concernant la suralcoolisation des vins est devenu lettre morte, depuis qu'il a été démontré, par des chimistes non officiels, qu'un grand nombre de vins naturels, du centre de la France, présentent les caractères des vins suralcoolisés et qu'une enquête officielle, dont le rapport n'a jamais été publié, et pour cause, a confirmé le fait en ce qui concerne beaucoup de vins naturels d'Espagne. Il est évident que si la Commission avait procédé avec toute la prudence voulue, fait appel au concours des personnalités scientifiques compétentes, même non officielles, et procédé, non après, mais avant la promulgation de la loi, aux enquêtes nécessaires pour éclairer la question, beaucoup de personnes n'auraient pas été frappées dans leur honorabilité et leur fortune, par des condamnations non méritées.

En ce qui concerne la loi récente sur les beurres et la margarine, les règlements d'administration qui président à son application l'ont rendue à peu près inefficace, au point de vue de la répression de la fraude. Les experts officiels désignés par le minis-

tre de l'agriculture pour les expertises de beurres, se trouvent enfermés dans le cercle étroit de règles d'expertise, de méthodes nouvelles, qui ne leur laissent aucune initiative pour le choix des moyens qu'ils pourraient mettre en œuvre pour arriver à établir la fraude; aussi se montrent-ils si circonspects dans leurs conclusions, ce dont nous les félicitons du reste, que dans les récentes condamnations prononcées par le parquet de la Seine, en vertu de la loi sur la fraude des beurres, sont seules atteintes les fraudes atteignant au minimum 35 0/0. A côté de ces fraudeurs à dose massive combien échappent, qui sont assez habiles pour ne frauder qu'à la dose de 10 à 15 0/0? évidemment le plus grand nombre. Pour aboutir à ce beau résultat, était-il nécessaire de voter une loi portant une grave atteinte à la liberté commerciale, et qui devait être rendue à peu près inefficace par les règlements d'administration mêmes, qui devaient en assurer l'application?

Par ces quelques exemples nous avons cherché à montrer l'importance qu'ont les règlements d'administration au point de vue de l'application de lois visant la répression des fraudes et des falsifications.

Il faut espérer que les différentes considérations que nous avons envisagées n'échapperont pas à la sagacité de la Commission et du rapporteur du projet de loi, soumis actuellement à la Chambre des Députés, l'honorable M. Trannoy.

Loi concernant la réforme des expertises

On sait que la Chambre des Députés a voté, presque sans discussion, un projet de loi sur la réforme des expertises, dû à l'initiative de M. Cruppi et que ce projet de loi a été renvoyé à une commission sénatoriale, présidée par l'honorable professeur Cornil.

Ce projet de loi ne visait primitivement que la réforme des expertises médico-légales : l'auteur du projet de loi a été amené à l'étendre aux expertises chimiques. M. Cruppi, comme ancien magistrat, a été à même de constater combien l'expertise, telle qu'elle est pratiquée par un seul expert désigné par le parquet, laisse à désirer, puisque le Code de 1808 prive l'accusé de tout contrôle, de toute surveillance sur l'expertise. M. Cruppi a jugé que puisque le prévenu avait maintenant le droit d'être assisté à l'instruction par un avocat, il était nécessaire d'assurer les moyens de la défense, en cas d'expertise, en laissant le pré-

venu libre de désigner un expert, qui aurait mêmes pouvoirs que l'expert du parquet.

Le point de départ de la réforme proposée par M. Cruppi est donc : deux experts ayant des droits égaux et un semblable mandat de chercher de concert la vérité scientifique, l'un désigné par le parquet et l'autre choisi par l'inculpé.

On ne peut qu'approuver les sentiments de haute équité qui ont inspiré l'auteur de ce projet de loi, qui réalisera une réforme importante dans les droits de la défense. Nous estimons cependant que le projet adopté par la Chambre des Députés, devra être modifié, sur beaucoup de points, par la commission sénatoriale.

D'abord le principe de l'expertise visé par l'article 7 et ainsi conçu : « Les experts désignés par le « juge d'instruction et le prévenu jouissent des « mêmes droits et prérogatives. Ils procèdent ensemble à toutes les opérations et les conclusions sont « prises dans un rapport commun après avoir été « discuté contradictoirement. »

On comprend très bien, lorsqu'il s'agit d'autopsies ou d'expertises médico-légales, que les experts soient tenus d'opérer ensemble, puisqu'ils ne peuvent se partager le cadavre pour l'examiner chacun de leur côté ; mais cette obligation ne saurait être étendue aux expertises chimiques, parce que ce genre d'expertise ne comporte pas le travail en commun des deux experts et que ce serait gêner l'initiative, qui doit présider aux expertises que d'obliger les experts à employer des procédés identiques, en ne leur laissant pas le champ libre dans leurs laboratoires respectifs, pour la recherche de la vérité, par les moyens qu'ils jugent personnellement être les plus probants. Aussi les experts près les Tribunaux ont-ils décidé, à l'unanimité, que s'ils acceptaient le principe de l'expertise contradictoire, ils refuseraient les expertises si l'obligation de « procéder en commun à toutes les opérations » étaient maintenue, conformément à l'article 7.

Comme il est plus que probable que le Sénat disjointra les expertises chimiques des expertises médico-légales, il convient d'attendre le projet de loi qui sera adopté par le Sénat ; aussi nous bornerons-nous pour le moment, à présenter quelques observations au sujet de la formation de la liste des experts.

Comme une loi ne vaut que par les décrets d'administration qui en réglementent l'application, une expertise n'a de valeur que si elle émane d'une personnalité scientifique, dont la compétence et l'honorabilité sont indiscutables.

Actuellement, la liste des experts près les Tribunaux est dressée par les soins de M. le Président qui a tout pouvoir pour décider de l'inscription. Bien que la très grande majorité des experts qui figurent sur la liste du Parquet de la Seine, offrent toutes les garanties désirables de savoir et d'honorabilité, il n'en est pas moins vrai que l'inscription sur ces listes reste subordonnée à la faveur et aux hautes recommandations, conditions qui ne constituent pas toujours les garanties que le privilégié inscrit a la compétence, les qualités et l'expérience acquise, nécessaires pour remplir les très délicates fonctions d'expert.

Dans une société démocratique, il y a quelque chose de choquant de voir que des fonctions aussi importantes peuvent être accordées par pur favoritisme.

Le projet de loi, déposé par M. Cruppi a bien cherché, par son article 4, et par une disposition additionnelle, à porter remède à cet état de choses en spécifiant « que la liste des hommes de l'art admis « à pratiquer l'expertise en toutes matières pénales « est dressée, chaque année pour l'année suivante « par les Cours d'appel, le procureur général entendu, « sur l'avis des tribunaux de première instance. » On sera encore en droit de se demander à quels critères les Cours d'appel reconnaîtront que les experts qu'ils portent sur leurs listes ont la compétence scientifique et les qualités requises et si les inscriptions, dues à la faveur et aux hautes recommandations, ne continueront pas à former des listes d'experts privilégiés.

Pas plus qu'on ne comprendrait que les tribunaux publiassent une liste d'avocats ayant leur confiance, nous ne pouvons admettre que par la confection de la liste, le parquet impose au prévenu l'obligation d'y faire le choix de son expert.

Si l'on veut que l'expertise soit impartiale et réellement contradictoire, il faut que le prévenu ait le droit absolu de choisir son expert là où il veut, en toute liberté, à ses risques et périls.

C'est pourquoi nous sommes en principe opposé à toute confection de liste d'experts, et estimons, si l'on maintient le principe d'une liste d'experts, que la Loi Cruppi ne sera réellement une loi libérale et efficace qu'à la condition que cette liste soit ouverte à tous ceux qui demanderont leur inscription en justifiant de leur patente de chimiste expert, d'un exercice de leur profession de cinq années, dans la même localité et de la blancheur de leur casier judiciaire (1).

(1) Cela aurait encore pour résultat de faire cesser un abus assez criant : en effet, les seuls experts chimistes qui ne paient

Nous n'avons pas comme en Allemagne des conseils supérieurs des expertises, ce qui est peut-être regrettable, que les juges peuvent consulter; aussi nous comprenons très bien que les tribunaux, les juges d'instruction, qui ont à se prononcer dans des questions d'ordre absolument scientifique, aient recours à certains experts, en qui ils ont confiance, parce qu'ils ont pu apprécier, non seulement leur compétence scientifique, mais encore l'esprit juridique et judiciaire qui caractérise le véritable expert. Ces experts, sortes de collaborateurs officieux et discrets des juges d'instruction, pourraient figurer sur une liste « connue seulement du Tribunal et des juges d'instruction et paraître sans désignation spéciale, sur la liste générale des experts, inscrits sur leur demande; c'est à cette condition que la défense du prévenu sera réellement libre en fait d'expertises, c'est-à-dire s'il a le droit de choisir librement son expert, comme il a celui de choisir son avocat librement.

Ceux qui suivent les questions d'expertises chimiques qui se discutent chaque jour dans les affaires de falsifications, ont pu constater qu'il règne parmi les experts favorisés de l'inscription, une sorte d'atmosphère officielle formée de règles, de minima, de maxima, de prescriptions et de données officielles, au-dessus de laquelle bien peu osent élever la tête pour voir et juger en toute liberté d'esprit.

Une liste d'experts inscrits de droit, et la liberté pour les prévenus de choisir leurs experts, hors de toute pression morale des parquets, aurait encore pour résultat de donner accès à de nouvelles personnalités scientifiques, qui apporteraient dans la question d'expertises chimiques, un esprit plus dégagé des données officielles, et cela au grand profit de la vérité et de la science.

Fabrication de l'acide sulfurique ⁽¹⁾

Avec l'acide sulfurique, nous nous trouvons en présence de la plus grande révolution qui se soit produite depuis que cet acide est devenu un article commercial, au temps de Ward et Roebuck; révolution

pas la patente de chimiste expert, sont MM. les experts près les tribunaux, les seuls qui tirent bon profit des expertises; ils se donnent comme fonctionnaires et cependant beaucoup d'entre eux ne se privent pas de faire des travaux rémunérés par le public, et cela le plus souvent aux frais de la princesse, dans les laboratoires de l'Etat.

(1) Extrait du discours du Dr Lunge, à la Society of Chemical Industry.

à côté de laquelle l'invention de Gay-Lussac et de la tour de Glover, en dehors des colonnes à plateaux, etc., ne sont presque rien. Je veux évidemment parler de la suppression totale des chambres de plomb (vitriol chambers), et même de la suppression de l'emploi de vapeurs rutilantes nitreuses comme véhicules d'oxygène, suppression résultant de l'utilisation de la puissance catalytique du platine, peut-être aussi de celle de l'oxyde ferrique et d'autres substances, suivant une réaction dont la première antériorité littéraire fut donnée par le brevet anglais de Philipps, pris en 1831, mais qui a été principalement étudiée par des chimistes allemands: Dobereiner, Magnus, Wohler, Plattner, Clemens, Winkler et autres, sans oublier mon compatriote Messel, d'origine allemande. Tous s'étaient contentés d'appliquer la réaction à la préparation de l'acide sulfurique fumant dit de Nordhausen. Il y a quelques années le bruit courut que la Badische Soda und Anilin Fabrik avait perfectionné le procédé, en le rendant économique au point qu'elle fabriquait ainsi l'acide sulfurique ordinaire à meilleur compte que par l'ancienne méthode et qu'elle abandonnait peu à peu l'usage des chambres de plomb.

On ne crut pas la chose possible et l'on traita la nouvelle d'exagération, mais l'an dernier, des brevets furent pris dans tous les pays et quelques-uns sont déjà publiés. D'autres maisons ont travaillé dans le même ordre d'idées, en partie avec d'autres matières de contact, et parmi elles, l'oxyde de fer sous forme de cendres de pyrites, ce que j'expérimentai moi-même, il y a bien des années, comme moyen de combiner le SO_2 à l'O.

Nous connaissons maintenant l'invention de la Badische. Le caractère principal de la découverte est le fait qu'il est nécessaire d'éloigner la chaleur de la réaction afin d'obtenir l'union de la quantité d'anhydride sulfureux et d'oxygène nécessaire pour avoir de l'anhydride sulfurique et que, dans de telles conditions, il s'opère une union complète, même en employant les gaz ordinaires dilués industriels comme ceux qui proviennent des fours à pyrites. Pour se rendre compte du progrès accompli, je puis vous rappeler ce que j'écrivais fin 1897 dans le *Mineral Industry of the United States and other countries*, page 130:

« Probablement, 67 0/0 de l'acide sulfureux peuvent être considérés comme efficacement utilisés; le reste, soit 33 0/0, doit être envoyé dans les chambres de plomb en même temps que du meilleur gaz provenant d'autres brûleurs. »

Au lieu de 67 0/0, nous pouvons à présent parler de 98 0/0.

L'éloignement susdit de la chaleur provenant de la réaction peut s'effectuer de manière à chauffer les gaz entrants et à les porter à la température que nécessite la réaction, de sorte que les fours de contact une fois mis en marche, travaillent automatiquement.

Une autre particularité importante de l'invention de la Badische est la découverte de la cause d'inactivité, totale ou partielle au bout de peu de temps, de la substance de contact (amiante platinisée) et des moyens de prévenir cette inactivité. La cause est attribuée à certains éléments des gaz industriels, éléments dont l'influence nuisible était restée ignorée. Pour les éliminer, on a imaginé un procédé spécial de lavage qui, à certains égards, dépasse de beaucoup toutes les tentatives d'épuration connues jusqu'ici.

Naturellement, il y a loin de la connaissance de ces principes à leur mise en exploitation fructueuse; bien que des employés aient offert de vendre leur connaissance de ces principes, dont il est question depuis plusieurs années, je ne sache pas qu'on ait pu les appliquer industriellement avec succès d'après leur information. Mais il est absolument certain qu'à Ludwigshafen même, ce pas a été franchi, et que dans plus d'une grande usine, les chambres de plomb sont ou complètement supprimées ou sur le point de l'être.

C'est une assez triste perspective pour ceux qui ont engagé un grand capital dans les anciens procédés de fabrication d'acide sulfurique. Mais cependant, la plupart d'entre eux ne doivent pas désespérer. Il paraîtrait que, pour le cas d'acides moins concentrés, jusqu'au degré de l'acide de la chambre ou même de la tour de Glover, le procédé de la chambre peut encore rivaliser avec le procédé catalytique et pour un acide de semblable concentration, il n'y aurait pas nécessité d'encourir les frais d'introduction du système catalytique. En effet, voici comment s'exprime la Badische dans ses brevets :

« Des acides plus faibles que 50° B. (c'est-à-dire contenant 63 0/0 de H_2SO_4) peuvent d'après cette invention, être préparés au moins aussi économiquement qu'avec le procédé de la chambre, et tous les acides plus concentrés sont obtenus, suivant cette invention, plus économiquement, les avantages augmentant avec le degré de concentration de l'acide ».

Dans le cas, cependant où la pureté de l'acide constitue un point essentiel, le procédé de la Badische est plus avantageux, même pour des acides dilués,

car tous les acides obtenus d'après ce procédé sont extrêmement purs et surtout ne contiennent plus d'arsenic. Il vaut la peine de mentionner également que le coût de l'installation pour le nouveau procédé est considérablement inférieur à celui de l'ancien et exige moins d'espace. Ainsi, aux usines de la Badische, j'ai entendu dire que le capital à placer pour une installation préparant tous les degrés de l'acide jusqu'à l'acide faible, s'élève environ aux deux tiers de celui nécessité par une installation destinée à produire une quantité correspondante d'acide sulfurique marquant 66° B.

Puisque, dans le cas d'acides moins concentrés, disons jusque environ 80 0/0 de H_2SO_4 , le procédé de la chambre peut encore lutter quant au prix de revient avec le procédé catalytique, l'énorme capital versé dans les chambres de plomb pour la préparation des superphosphates, du sulfate de soude, etc., sera toujours mis à profit; mais évidemment, les fabricants d'acide sulfurique sont actuellement mis en demeure de rechercher les meilleurs moyens d'améliorer l'efficacité de leur installation et de leur méthode d'exploitation.

Pour des raisons diverses, je m'abstiendrai d'entrer dans des détails à ce sujet; mais on m'excusera de me laisser quelque peu entraîner par la musique de l'avenir, en mentionnant les avantages devant résulter de l'emploi de l'oxygène sous une forme plus concentrée que celle de l'air atmosphérique. La proposition de Messel de se servir d'oxygène électrolytique ou ma proposition relative à l'oxygène de Brin, arrivèrent sans aucun doute trop tôt, même pour la fabrication de SO_3 aux anciens prix; mais, depuis que nous pouvons obtenir un mélange gazeux riche en oxygène et très économique, par la liquéfaction de l'air, la possibilité d'employer ce mélange dans la préparation de l'acide sulfurique est décidément moins éloignée de la sphère d'actualité. En Allemagne, la « Linde-Luft » (air liquide), comme on l'y dénomme, est déjà un article commercial; on l'emploie actuellement pour la préparation d'un explosif et l'on a même pensé à des usages tels que le travail des gazogènes.

En Amérique, on avance dans cette voie beaucoup plus rapidement, et nous pouvons ajouter foi même à une partie des nouvelles à sensation qui nous parviennent.

N'oublions pas que dans ce cas, l'avantage sera encore aux nations possédant l'énergie à bon marché, sous forme de puissance hydraulique, afin de préparer l'air liquide.

Revenons des régions éthérées sur le terrain solide des faits présents ; il semble n'y avoir aucun doute que les procédés catalytiques possèdent une réelle supériorité sur les procédés des chambres lorsqu'il s'agit de préparer de l'acide d'une concentration supérieure à l'acide de la tour Glover ou d'une pureté spéciale.

La preuve en est dans le fait que, l'une après l'autre, les grandes fabriques allemandes de couleurs, où l'on se sert principalement d'acide concentré, ont introduit les nouveaux procédés ou se préparent à le faire. Mais, même ici, quelque consolation reste aux propriétaires des chambres de plomb, des cornues de verre ou de platine et autres appareils analogues. En effet, les fabriques ayant amorti les frais de première installation dans de fortes proportions pendant de meilleures années précédentes, et particulièrement les petites usines, pourront, en présence des frais de la nouvelle installation et des redevances à payer pour les procédés, être à même de se maintenir avec l'installation actuelle pendant un certain nombre d'années. Les premières usines à transformer seront probablement les usines où l'on dispose d'une grande quantité d'acide de déperdition devant être reconcentré, comme c'est le cas dans la fabrication des explosifs.

L'OZONE

Sa préparation pratique et ses nouvelles applications industrielles

Encore à notre époque, l'ozone est très peu et très mal connu.

L'ozone est très peu connu, parce qu'il y a très peu de temps que des travaux scientifiques sérieux ont permis de lui réserver une place dans l'enseignement. Aujourd'hui, même dans les Ecoles spéciales de chimie et de technologie, on se contente de citer l'ozone comme une rareté de laboratoire, difficile à produire, difficile à conserver, ayant des applications industrielles à peu près nulles, quand c'est le contraire qui a lieu. Ce qui du reste s'explique facilement, puisque les industriels ayant de bons résultats avec l'ozone, se refusent à faire connaître leurs procédés par crainte de la concurrence.

L'ozone est très mal connu, parce qu'un grand nombre d'aventuriers scientifiques ont lancé dans le commerce des produits soi-disant ozonés ne contenant pas trace d'ozone ; parce que d'autres ont fait

croire aux industriels par des mensonges qu'ils possédaient des appareils producteurs d'ozone puissants.

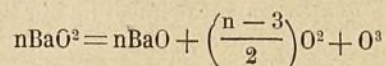
Celui qui désire employer l'oxygène polymérisé pour des essais ou pour son industrie, ne trouve dans ses cahiers de cours aucun renseignement ; dans les livres, en faisant des recherches, il découvre des théories abracadabrantes sur « l'odeur de la matière électrique », sur l'ozone et l'autozone, sur l'ozone atmosphérique. Ces renseignements ne peuvent lui être d'aucun secours, car ils sont presque toujours inexacts et contradictoires.

Il est donc de toute nécessité de renseigner les industriels sur l'état actuel de l'industrie de l'ozone, sur la préparation de ce gaz, sur les méthodes de dosage exactes permettant de juger la valeur des producteurs d'oxygène polymérisé et sur les applications industrielles réalisables de l'ozone.

Nous consacrerons ce premier article à la comparaison des appareils et procédés utilisés pour condenser l'oxygène O^2 en ozone O^3 .

Petits générateurs d'ozone

Les appareils producteurs d'ozone, ozoneurs, ozoniseurs, ozonateurs, réellement industriels, ne sont pas basés sur les réactions chimiques dont l'équation



est le type, ces préparations donnant des rendements trop faibles ; ils utilisent l'action d'une décharge électrique sur l'oxygène ou un mélange oxygéné tel que l'air.

Dans certains de ces appareils, la différence de potentiel nécessaire à la création des effluves ozonogènes est produite et maintenue par une machine statique. La décharge est alors produite entre deux pointes ou deux séries de pointes au milieu du gaz qu'on se propose de polymériser.

Ces appareils à effluves statiques produisent des quantités d'ozone essentiellement variables et leur réglage est impossible. Ces appareils donnent irrégulièrement des *bouffées* d'ozone.

Nous classerons dans la même catégorie les ozoneurs alimentés électriquement par une ou plusieurs piles actionnant une bobine d'induction (ozoneurs Seguy, Chardin, Girerd, etc.). Nous ne parlons que pour mémoire de ces petits appareils capricieux, incapables de rendre le moindre service industriel. Ils sont d'ailleurs utilisés exclusivement en méde-

cine, ce qui est fort regrettable pour les malades chez lesquels les fonctions de la circulation et de la respiration ont besoin d'être régularisées.

En effet, ces appareils à effluves statiques ou à bobine d'induction donnant des bouffées irrégulières d'ozone, tantôt le malade respire un air qui n'est même pas aseptisé, tantôt il respire un air contenant plusieurs milligrammes d'ozone par litre.

Dans le premier cas, l'action est nulle. Dans le second cas, l'action est néfaste. Comme on le voit, la moyenne ne saurait être bonne.

C'est pourtant en se basant sur des expériences faites dans ces déplorable conditions que bon nombre de médecins condamnent l'emploi de l'ozone.

Il existe encore une série d'appareils trompe-l'œil nommés ozonateurs — lampe à ozone, etc., — qui ne sauraient produire un milligramme d'ozone, pas plus que le papier d'Arménie qui jouit à peu près des mêmes propriétés désodorisantes.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur les générateurs (?) d'ozone dont nous venons de causer. Nous nous contenterons de dire qu'au point de vue industriel, leur utilité est nulle, et qu'au point de vue médical, leur action curative l'est aussi quand elle n'est pas nocive.

De la puissance des producteurs d'ozone

Nous avons dit que le procédé de fabrication de l'ozone qui paraît donner le meilleur résultat, consiste purement et simplement à faire jaillir dans le milieu à ozoneur une série d'étincelles, ou mieux des effluves plus ou moins nourries.

L'appareil générateur d'ozone sera donc, dans son élément le plus simple, une pointe placée vis-à-vis d'une autre pointe ou d'une surface. Ainsi constitué, cet ozoneur élémentaire, aucun facteur ne variant, devra consommer un nombre de watts et produire un nombre de milligrammes sensiblement constants. La consommation sera très faible, la production aussi.

Pour les grandes productions, on est conduit à multiplier les pointes, ce qui entraîne les constructeurs à former leurs ozoneurs d'électrodes (soit armées de pointes, soit unies), mais assez grandes et assez rapprochées pour que la résistance intérieure de l'ozoneur ne soit pas exagérée. On obtiendrait ainsi des ozoneurs consommant beaucoup et produisant beaucoup si chaque pointe ou chaque surface élémentaire de l'électrode dS fonctionnait comme générateur élémentaire isolé et absorbait seulement une intensité dI à voltage constant ; mais dans la prati-

que, cet équilibre parfait n'est pas stable, et au bout d'un certain temps si l'intensité monte, il se trouve toujours une pointe ou une surface élémentaire qui se charge de faire l'intégrale à son profit.

Le résultat immédiat est que l'effluve ou pluie de feu s'éteint dans tout l'appareil, sauf au point en faveur duquel l'équilibre a été rompu.

En ce point, il s'est établi un arc de court circuit qui fond les électrodes et brise les diélectriques interposés. L'appareil est donc mis hors de service. Pour le réparer, il est nécessaire de remplacer les électrodes entre lesquelles le court circuit s'est établi.

Cet accident se produit aussitôt qu'on veut alimenter avec un transformateur unique soit un ozoneur à grande surface, soit un grand nombre de petits ozoneurs.

Causes des variations de débit d'un ozoneur

Toute l'énergie électrique consommée par un producteur d'ozone doit, sous forme d'effluves, traverser la lame d'air circulant entre les électrodes.

Or, cette lame d'air a une résistance très variable. Les variations de cette résistance selon la température, la pression, l'état hygrométrique, la vitesse du gaz, sont si sensibles que le débit est diminué jusqu'à désamorçage de l'effluve ou augmenté jusqu'à formation d'un arc de court circuit.

Pour rendre moins sensibles les variations de cette résistance, on introduit dans la lame d'air une lame de verre de résistance invariable. Ce diélectrique absorbe évidemment de l'énergie, mais il régularise un peu le débit.

Nous avons vu qu'un ozoneur doit travailler à un régime invariable. Au-dessous de ce régime, sa production est très faible, au-dessus un arc se forme et brise tout. Au régime maximum qu'il peut supporter, un ozoneur donne le maximum de ce qu'il peut donner en ozone.

On a donc intérêt à atteindre ce régime maximum. Le problème a été résolu de deux manières différentes par deux catégories d'appareils :

1° Ozoneurs à électrodes mobiles ;

2° Ozoneurs à flux constant.

Ozoneurs à électrodes mobiles

Ces ozoneurs, inventés par M. Marius Otto, sont basés sur le principe suivant :

Pour faire débiter un ozoneur à un fort régime, il suffit d'empêcher les arcs de court-circuit de se produire ou de les couper dès leur formation.

Ce résultat a été atteint au moyen d'ozoneurs rotatifs dans lesquels une électrode cylindrique est immobile, et l'autre électrode, également cylindrique, est mobile autour de son axe. Les deux cylindres ont le même axe et sont tous deux interrompus entre deux génératrices à 30° au moins (fig. 1).

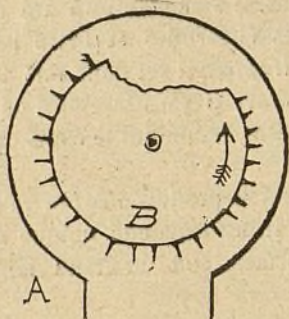


Fig. 1.

L'effluve jaillit entre les deux surfaces cylindriques.

Lorsqu'un arc se forme entre les électrodes, il est entraîné jusqu'au point A, puis court de pointe en pointe jusqu'au point B. Le mouvement de rotation de l'électrode intérieure armée de pointes, continuant, la distance AB augmente et l'appareil est dessiné de telle forme que AB s'allonge suffisamment pour couper l'arc.

Ce dispositif très ingénieux a l'inconvénient d'exiger une construction mécanique parfaite, un isolement électrique de la pièce mobile très complet et l'emploi de courants à voltages très élevés, ce qui conduit à une difficulté d'isolement et un danger pour celui qui se sert de l'appareil.

De plus, dans ces ozoneurs à électrodes mobiles, le flux se répartit mal à cause de la variabilité de résistance de la couche d'air. Il en résulte une polymérisation irrégulière du gaz et par suite une faible concentration en ozone.

L'ozone est un oxydant très énergique qui permet de réaliser toutes les oxydations difficiles à faire, à condition qu'il ne soit pas dilué dans un énorme volume de gaz inactif. Les ozoneurs à électrodes mobiles étant impuissants à faire de l'ozone très concentré, leur emploi se limite donc aux oxydations faciles.

D'un aspect absolument industriel, ces ozoneurs rotatifs ont l'inconvénient d'être d'un poids énorme relativement aux services rendus et perdent, au point de vue mécanique, plus d'énergie que les ozoneurs

à électrodes fixes n'en perdent dans leur diélectrique.

Ozoneurs à flux homogène constant

Dans ces ozoneurs, deux dispositifs permettent d'assurer :

- 1° L'homogénéité du flux dans l'appareil ;
- 2° La constance de ce flux qu'on peut alors maintenir à sa valeur maximum.

1° L'homogénéité du flux est obtenue par une construction raisonnée assurant l'équidistance des électrodes, l'invariabilité de la lame d'air interposée, une distribution d'air rationnelle par épanouissement, une isolation parfaite des parties métalliques entre lesquelles jaillit l'effluve.

L'appareil emprisonné dans une masse incassable et étanche, mérite son nom d'Ozoneur-Bloc ;

2° La constance du flux est assurée par un régulateur de flux électrique qui fait, à chaque instant, varier le voltage de la machine pour rétablir le flux à sa même valeur, quelles que soient les variations de la résistance de la lame d'air entre électrodes.

Nous décrirons ces appareils, dans un prochain article, nous nous réservons également de commencer dans cette Revue une série d'études sur les *Applications industrielles de l'Ozone*, qui comprendront un grand nombre d'industries, vaste encyclopédie pour laquelle nous avons amassé une quantité considérable de documents inédits.

ALBERT PRÉPOGNOT et BROTHIER DE ROLLIÈRE,
Ingénieurs-conseils.

Modification au procédé Kroncke

Dans une précédente note j'ai fait voir les inconvénients pratiques de l'emploi de la solution de protochlorure de cuivre préparé par la méthode connue (bichlorure de cuivre + Cu métallique). Voulant aller plus loin, j'ai essayé de préparer ce protochlorure dans le tonneau même d'amalgamation ; il est facile de comprendre qu'on évite ainsi beaucoup de frais, car on supprime des manœuvres, chauffages par la vapeur, etc.

J'opère de la manière suivante :

Après avoir mis dans le tonneau d'amalgamation du mercure, du sulfate de cuivre et du zinc métallique on y verse l'eau bouillante nécessaire et on ferme les couvercles ; on fait tourner pendant 5 à 10 minutes.

Il y a dissolution complète du sulfate de cuivre et précipitation du même métal par le Zn mis toujours en quantité insuffisante pour précipiter tout le cuivre; comme le sulfate de cuivre n'attaque point le mercure on n'a pas à craindre de perte de ce dernier métal pendant cette opération.

Une fois la dissolution faite on arrête le tonneau et on le charge de minerai d'argent bien sec; immédiatement après on verse du NaCl et du bisulfite de soude ou de chaux (on peut aussi employer les sulfites correspondants); on laisse tourner pendant 8 à 10 heures sans arrêter; au bout de ce temps l'opération est généralement achevée.

La réaction est presque instantanée; le bisulfite donne du protochlorure et il ne se forme aucun sous-produit nuisible à l'opération.

Les résultats obtenus dans la pratique ne laissent rien à désirer.

Il est bon de faire remarquer en passant qu'on a fait de nombreux essais pour employer l'hyposulfite de soude à l'amalgamation, mais toujours sans succès.

Les pertes d'argent sont dans ce cas sensibles; d'ailleurs l'hyposulfite double de soude et de cuivre se décompose à ces températures.

Avec le bisulfite il n'y a aucune décomposition à craindre; il ne se forme d'ailleurs que du protochlorure de cuivre et du sulfate de soude; ce dernier n'a aucune action défavorable.

Pour terminer, nous ferons observer que ce sont les illustres chimistes français Malaguti et Durocher qui ont recommandé pour la première fois l'emploi du protochlorure de cuivre pour le traitement des minerais argentifères par l'amalgamation.

D'ailleurs Kröncke n'a introduit d'autres perfectionnements que l'emploi de l'eau bouillante, ne serait-il donc pas de toute justice d'appeler ce procédé par les noms des savants cités plus haut?

EUSEBIO ZULOAGA.

LA PASTEURISATION DES VINS et leurs maladies.

Le vin est un corps nutritif de composition complète et qui est sujet à de nombreuses maladies. Les causes de celles-ci furent longtemps ignorées; le vin pour les anciens, était généralement considéré comme en travail perpétuel par suite des réactions continuelles qui, on le croyait, prenaient lieu entre les divers principes le composant.

Lavoisier, au siècle dernier, jeta quelque lumière sur la fermentation alcoolique, tandis qu'un italien, Fabroni, montra le premier; — quoique Thenard ait préparé cette opinion; — que le ferment-levure appartient à la catégorie des substances albuminoïdes.

Plus tard Gagnard-Latour, montra que le ferment est un être vivant et organisé; néanmoins, de l'aveu même de Pasteur (1), Fabroni fut un précurseur et, toujours d'après Pasteur (2), il aurait été aussi loin que les auteurs modernes!

Il faut cependant arriver jusqu'à l'ère de l'Ecole pasteurienne, pour avoir une idée exacte de la cause véritable des maladies du vin.

« La source des maladies propres au vin, écrivait l'illustre savant, résulte de la présence de végétations parasitaires microscopiques qui trouvent en lui des conditions favorables à leur développement, et qui l'altèrent soit par soustraction de ce qu'elles lui enlèvent pour leur nourriture propre, soit principalement par la formation de nouveaux produits qui sont un effet même de la multiplication de ces parasites dans la masse du vin. »

Comme la plupart de celles qu'il a donné, cette définition des maladies du vin par le grand Pasteur, souffre à peine quelques retouches; on y sent le profond génie du fondateur de cette Ecole, qu'illustre aujourd'hui tant d'hommes éminents et qui devait être un des plus beaux titres de gloire de la Science Française.

La plupart des maladies ont pour origine la présence dans le vin de microorganismes qui se développent sous certaines influences. La plupart de ces redoutables microbes coexistent sur le raisin, avec la levure vineuse, et, comme elle, font leur première évolution dans la cuve de vendange elle-même.

Là, ce pullulement d'êtres vivants, obéit à la loi fatale du plus fort, les plus vigoureux prennent le dessus et les plus faibles leur cèdent la place; voilà, pourquoi, nous avons toujours recommandé l'addition de levure vineuse au moût. Le plus souvent cependant dans les conditions ordinaires, ils ne meurent pas tous et tous les vins nouveaux contiennent en quantité plus ou moins grande, dans un état de vitalité également très variable (presque nul après une bonne fermentation), des germes de maladies.

C'est ce que Pasteur indique ainsi: « Le vin renferme le plus souvent dès son origine, et pour ainsi dire normalement, les germes de son altération ulté-

(1) Pasteur, *Etude sur le vin*, p. 8.

(2) Pasteur, *Etude sur le vin*, p. 8.

rieure : et ici par le mot *germes*, je n'entends pas parler d'une cause vague et indéterminée dans sa nature, mais d'un objet visible et tangible qui a déjà tous les caractères d'une organisation complète et qui se multipliera à profusion dès que les conditions de son développement seront favorables ».

Si l'on veut apprendre à faire l'étude d'un vin, il faut étudier Pasteur et lui surtout ; plus tard on pourra passer aux études plus récentes, ou se trouvent coordonnés les faits nouveaux, mais nul n'a fait l'étude des vins s'il n'a lu et étudié le grand Maître : « Pasteur, écrit notre éminent ami M. Malvezin nous apprend à reconnaître tous les corpusculs organisés qui se trouvent dans le vin ». Aussi était-il bien en droit de dire : « de là cette conclusion claire et précise, qu'il doit suffire de trouver le moyen de détruire la vitalité des germes des parasites pour prévenir les maladies du vin et empêcher leur développement ultérieur ».

L'air agit sur le vin soit par ses constituants propres, soit par les substances qu'il tient en suspension. Celles-ci sont de diverses sortes : d'inertes, de non susceptibles de se reproduire et de vivantes. Il paraît exister plus de 1.500 moisissures, germes des maladies du vin, dans un litre d'air ; et ce nombre, d'après les travaux de MM. Miquel et Gauthier semble varier presque proportionnellement de 6 à 22 par litre, de l'hiver à l'été.

Il faut donc tenir le vin à l'abri des substances en suspension dans l'air ; on a dit également qu'il fallait le soustraire à l'action de l'oxygène ; c'est une erreur et ici encore Pasteur a démontré par des expériences que tout le monde peut faire et contrôler que « le vin ne vieillit pas lorsqu'il est conservé à l'abri de l'air », et il en conclut : « la combinaison de l'oxygène avec le vin, tel est, ce me semble, l'acte essentiel du vieillissement des vins (1) ».

Avant d'aborder l'étude de la pasteurisation des vins et des pasteurisateurs nous dirons quelques mots des maladies du vin, que nous grouperons en trois catégories suivant qu'elles sont dues à des ferments aérobies (1^{re} catégorie), à des ferments anaérobies (2^e catégorie), ou à des ferments solubles et réactions chimiques (3^e catégorie).

Les ferments aérobies sont des organismes qui consomment de l'oxygène en proportion plus ou moins grande ; les uns abondamment, comme le *mycoderma aceti* ou le *mycoderma vini* ; les autres en très faible proportion, le ferment lactique et le ferment alcoolique par exemple. Ces petits êtres meu-

rent dans l'acide carbonique pur. Les ferments anaérobies sont au contraire des organismes qui ne demandent pas pour évoluer l'intervention de l'oxygène, et que ce gaz peut tuer en certaines circonstances, sa proportion fût-elle même très faible. Le type des organismes anaérobies est le ferment butyrique.

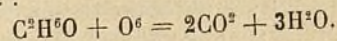
Les ferments solubles, plus connus sous le nom de diastases ou enzymes, diffèrent essentiellement des ferments proprement dits par ce fait qu'ils provoquent des réactions purement chimiques, que nous pouvons reproduire dans nos laboratoires au moyen de réactifs ordinaires ; et qu'il suffit d'une très minime proportion de ces substances pour décomposer une quantité de matière illimitée. Ce sont ces diastases qui, dans l'estomac, transforment les matières albuminoïdes en peptones ; ce sont elles également qui amènent, sous l'influence de l'orge germée, la transformation de l'amidon en dextrine et en maltose. Elles jouent un rôle des plus importants dans un grand nombre d'industries.

I. Maladies dues aux ferments aérobies.

Maladie de la fleur des vins. — La cause de cette maladie est un ferment aérobie le *mycoderma vini* ; elle donne les vins qu'on appelle éventés ou fleuris. Quoique encore buvables, les vins qui en sont atteints deviennent fades et plats.

Le *mycoderma vini* constitue ces pellicules blanches que tout le monde a pu voir sur les vins laissés en vidange à l'air. Au microscope elles apparaissent constituées d'une infinité de petites cellules ovales, turgescentes, ayant une ou deux vacuoles à l'intérieur.

Transportées dans un liquide alcoolique maintenu à l'air, ces cellules se multiplient rapidement et décomposent l'alcool en donnant de l'eau et de l'acide carbonique :



On peut comparer le fonctionnement de cet organisme élémentaire à celui d'un animal vivant d'aliments hydrocarbonés, tout en respirant de l'air dont il absorbe l'oxygène, et expirant abondamment l'acide carbonique, tandis qu'il s'échauffe et dépense l'énergie nécessaire à son fonctionnement et à son développement. La *fleur*, par elle-même, présente peu de dangers pour un vin, mais elle doit néanmoins être soignée car elle est le plus souvent accompagnée des bactéries de l'acescence et semble leur préparer le chemin. On préserve les vins de cette maladie en tenant les fûts bien pleins et en ayant soin de souffrir légèrement le vin, quand la couche de fleur a une épaisseur de

(1) Pasteur, *Etude sur le vin*, p. 108.

quelques millimètres, on recommande de l'isoler et de soutirer le vin.

Maladie de l'acence. — Cette maladie connue sous le nom de *pique* est due au *mycoderma aceti*, qui, de l'avis de Pasteur, est une des plantes les plus simples ; consistant essentiellement en chapelets d'articles, légèrement étranglés vers le milieu, ces cellules ne vivent bien qu'à la surface du vin et s'y reproduisent avec une rapidité telle qu'en vingt-quatre heures il peut s'en former plus de trois cent milliards par mètre carré. Elles vivent et évoluent au dépend de l'oxygène de l'air et de l'alcool qu'elles transforment rapidement en acide acétique. Cette absorption d'oxygène est telle qu'en vingt-quatre heures le petit organisme transporte sur l'alcool plus de 100 fois son propre poids de ce gaz.

Ce ferment se multiplie par sissiparité et forme des chaînes régulières mais très enchevêtrées. — L'acescence donne au vin un goût et une odeur de vinaigre prononcés et elle provoque dans sa masse un trouble plus ou moins grand.

Les causes de l'acescence sont nombreuses, c'est ainsi qu'elle prend naissance pendant la fermentation si on laisse le chapeau au contact de l'air. Un tonneau laissé en vidange en temps chaud s'acétifie ; enfin, la malpropreté du matériel vinaire peut être une cause d'acétification en facilitant l'envahissement du vin par le *mycoderma aceti*.

On doit éviter de confondre cette maladie d'origine microbienne, avec la *verdeur*, qui provient d'un excès de crème de tartre ou d'acide tartrique.

Quant un vin piqué est guérissable, le meilleur mode de traitement est sans contredit la *pasteurisation*, qui détruit d'une façon complète le *mycoderma aceti*, mais il ne faut pas attendre pour en faire l'application, que le champ soit complètement envahi, car alors on arrêterait bien la maladie, mais il resterait forcément dans le vin le goût de l'acide acétique formé.

Pour enlever la cause de celui-ci, c'est-à-dire l'acide acétique, plusieurs procédés ont été proposés : le seul que nous conseillons, car il est simple et très efficace, consiste à additionner le vin piqué de tartrate neutre de potasse qui neutralise l'acidité en donnant du bi-tartrate de potasse, qui est l'un des éléments du vin et qui du reste s'élimine facilement par les lies.

Comme en général on n'a pas des données très précises sur la teneur du vin en acide acétique on suit une méthode de tâtonnements, en opérant par essais

successifs, jusqu'à neutralisation suffisante de l'excès d'acidité.

D'autres procédés ont été indiqués : M. Boireau préconise le carbonate de magnésie ; Pasteur, la potasse caustique ; le docteur Corpené enlève l'acide acétique par dialyse, mais ce procédé, très séduisant en théorie est d'une application coûteuse et a l'inconvénient de déséquilibrer le vin.

II. Maladies dues à des ferments anaérobies.

Maladie de l'amertume. — On doit, ainsi que l'a montré Vergnette-Lamotte, distinguer deux sortes d'amertume dans les vins ; la première, celle qui les atteint de la deuxième à la troisième année de leur âge ; et l'autre que l'on reconnaît dans les vins très vieux.

Au début du mal, le vin commence par présenter une odeur *suis generis*, sa couleur est moins vive, au goût il semble fade ; la saveur amère n'est pas encore prononcée, mais elle est imminente si l'on n'y prend garde. Bientôt le vin devient amer, et l'on reconnaît à la dégustation, un léger goût de fermentation dû à la présence du gaz anhydride carbonique. Enfin la maladie peut s'aggraver encore, la matière colorante s'altère complètement et le vin n'est plus buvable.

Cette affection est due à un ferment formé de filaments, sortes de branchages, tout rameux, tout noueux, d'un diamètre plus ou moins large, plus ou moins articulés, incolores parfois, mais en général légèrement colorés en jaune, rouge ou brun, et souvent associés à des lamelles de couleur uniforme ou à des amas mamelonés, ou à des cristaux solubles dans l'alcool.

La transformation qui s'opère dans le vin consiste dans une augmentation des acides volatils, acide acétique et surtout de l'acide butyrique, au détriment de la glycérine qui finit par disparaître totalement.

Le meilleur des remèdes primitifs est ainsi que l'a si bien montré M. Malvezin, la pasteurisation ; on doit pasteuriser aux premiers symptômes.

Quand la maladie est avancée, M. Chuard, recommande d'opérer un collage du vin avec des lies fraîches soigneusement lavées ; un semblable traitement aurait comme effet d'entraîner le ferment dans le dépôt de lie.

M. Jacquemin, d'accord avec les œnologues les plus distingués, recommande une bonne pasteurisation suivie d'une refermentation par les levures sélectionnées, après légère addition de sucre : c'est encore le meilleur procédé.

H.-C. COUQUET.

M.-E. POZZI-ESCOL.

(A suivre).

Peintures anciennes et peintures modernes Peintures sans huile ni vernis (1)

Par M. Joseph GIRARD

La fabrication de la peinture semble intéresser fort peu les artistes modernes et nous trouvons dans cette tendance esthétique à considérer comme un vil métier la fabrication de la matière première, une différenciation très nette de la méthode antique et de la méthode actuelle; différenciation qui a permis de classer les peintres en plusieurs catégories, le fabricant de peinture, le peintre en bâtiment, le peintre en décors et l'artiste peintre. Ce dernier n'envisage que l'esthétique dans les formes et la représentation des teintes observées dans la nature, ou bien encore l'impression visuelle, la réalisation d'un assemblage purement imaginaire.

Je ne voudrais point tenter une comparaison entre le génie des peintres de la Renaissance et celui de nos grands artistes modernes; cette question aride a été bien fréquemment et bien inutilement soulevée et jamais résolue. Le système actuel n'est peut-être point le système ancien, l'esthétique n'a pas changé, le progrès industriel n'a pas créé le progrès des sensations, je ferai remarquer simplement que les œuvres anciennes sont arrivées jusqu'à nous dans un état de conservation presque parfait, tandis que les œuvres actuelles se détériorent très rapidement, et que nous devons par conséquent nous poser le problème suivant :

1^o Quelle est la méthode employée par les antiques pour fabriquer la peinture.

2^o Transformer le système de fabrication actuel pour éviter l'altérabilité de la teinte.

— Quand on parle de peintures, on entend presque toujours « peinture à l'huile » : il n'existe en réalité qu'un seul mode opératoire et je n'en parlerai que sommairement, étant donné qu'il est très connu.

Une fois les matières colorantes finement broyées, on les triture avec de l'huile jusqu'à ce qu'on obtienne le degré de dilution voulu.

L'huile qu'on emploie est de préférence l'huile de lin; pour les peintures fines de l'intérieur on se sert d'huiles blanches, telle que l'huile de noix et les huiles d'œillettes, comme ces substances n'ont aucune action siccative, on est obligé d'employer un siccatif quelconque approprié à chaque teinte, ainsi :

Pour les teintes foncées on se sert de siccatifs co-

(1) Extrait d'une communication faite à la Société des Gens de Science,

lorés tels que la litharge, le soleil, etc., et pour les teintes claires les matières impalpables et incolores, de manière à ne pas altérer le ton naturel.

La peinture broyée et détrempée est prête à être employée par l'ouvrier.

Les peintures intérieures demandent une préparation un peu différente de celle utilisée pour les peintures extérieures; pour la première couche, il est bon d'ajouter environ les trois quarts d'huile et le quart d'essence de thérébenthine; la seconde couche moitié d'huile, moitié d'essence, et la troisième est composée d'huile d'œillette.

La substance ne doit pas être trop liquide et doit parfaitement couvrir la surface lorsque les trois couches sont posées. La préparation des teintes exige beaucoup de soin et beaucoup de propreté pour les travaux soignés. On devra passer les poudres colorées dans une passoire très fine et surtout faire en sorte que les camions soient propres.

Je ne dirai pas qu'il suffit théoriquement de trois couleurs, le rouge, le bleu et le jaune pour obtenir toutes les teintes.

Ce qui est réalisable en photographie, MM. Lumière et Chaupe nous l'ont prouvé, ne l'est point en peinture : il est nécessaire de pouvoir produire un grand nombre de matières colorantes pour obtenir le maximum d'effets colorés, de teintes, et les précipités chimiques nous permettant de réaliser ces matières directement. C'est ainsi que pour les teintes blanches ou grises on emploie :

Le blanc de céruse, le blanc de zinc, le blanc d'argent, le blanc d'Espagne, le blanc de Meudon, le blanc de Bougival.

Les jaunes sont composés d'ocre jaune, de jaune Mexico, de jaune de chrome, d'ocre de Rhue, de terre de Sienné naturelle, de terre d'Italie, de bistre, de terre d'ombre naturelle, de jaune brillant, de jaune de Naples.

Les bruns sont formés par les corps suivants : brun Van-Dyck, terre de sienné calcinée, Mexico foncé, terre d'ombre brûlée, ocre rouge, terre de Cassel.

Les rouges : ocre rouge, minium, mine orange, rouge d'Andrinople, vermillons, laques, etc.

Les verts sont composés de : cendres vertes, vert anglais, vert brillant, vert milori, vert de gris, vert en grains, etc.

Avec ces variétés de verts on peut créer un très grand nombre de mélanges : ces poudres colorées sont désignées dans le commerce, sous le nom de

vert de Londres, vert de Paris, vert prussique, vert olive, etc.

Les bleus peuvent être classés comme il suit : bleu de Prusse, cendre bleue, bleu de cobalt, bleu minéral, bleu d'outre-mer. Les noirs : noir léger, noir de fumée, noire d'ivoire, noire de charbon, noire de vigne, noire de pêche.

On comprend qu'on puisse réaliser par le mélange de toutes ces substances, une infinité de teintes et réaliser industriellement le problème de la reproduction exacte des couleurs naturelles.

La céruse se décompose sous l'influence de la chaleur et noircit au contact des vapeurs sulfhydriques, par suite elle ne doit pas être employée pour former les blancs ou abaisser les teintes des peintures internes des salles de réunion, théâtres, etc. Elle offre un certain danger dans sa manipulation et peut occasionner de graves accidents (coliques de plomb) à l'ouvrier qui manque de propreté. On échappe assez aisément à ce danger en ayant soin de mettre des vêtements spéciaux pour le travail.

Le blanc de zinc est de l'oxyde de zinc sublimé, soit qu'il provienne du grillage du métal ou de son sulfure ; il est beaucoup plus blanc que la céruse, moins lourd aussi et ne présente que peu de dangers d'empoisonnement dans son emploi. Le blanc de zinc couvre un peu moins que la céruse, il donne de plus beaux tons surtout lorsqu'il s'agit d'obtenir des couleurs tendres, telles que les gris perles, gris lilas, roses, bleus pâles, etc. Les blancs d'Espagne, blancs de Meudon, blancs de Bougival sont des composés crayeux, ces blancs ne servent que pour la peinture en détrempe ou à la colle. Le sulfate de Baryte est une substance très lourde qui s'emploie à la falsification de la céruse et présente cependant plus de qualités que ce dernier corps, elle est d'un très beau blanc. Traité par les chromates ou les prussiates, le sulfate de Baryte se transforme en un corps bleu ou vert, suivant qu'on emploie l'un ou l'autre de ces agents chimiques.

Je ne dirai qu'un mot des autres matières colorantes, ces substances sont moins importantes que les blancs et sont toujours mélangées en partie à ces dernières.

Les ocres sont des terres ferrugineuses dont la teinte varie avec le degré de calcination.

Tous les verts, qui ne proviennent pas du mélange de poudres jaunes et bleues, sont à base de cuivre ou de chrome et par cela même très vénéneux.

Le bleu de Prusse couvre très bien, mais noircit

au contact de l'huile, il est composé de ferrocyanure ferrique.

Le bleu minéral, l'outre-mer, les cendres bleues sont en réalité des ammoniures de cuivre et d'indigo dont la constitution chimique est variable. Le bleu de cobalt ou sous-phosphate de cobalt est d'un très joli ton mais coûte fort cher.

Une fois la peinture appliquée, il est nécessaire, je le répète, de passer une couche de vernis qui donnera l'éclat et empêchera le contact immédiat de l'air. Ce vernis est un liquide composé avec des gommes, des huiles et des essences ; plus les gommes sont belles, plus les vernis sont beaux. Il existe plusieurs sortes de vernis qu'il est nécessaire d'employer suivant la nature des travaux. Un vernis pour surface externe ne doit pas avoir la même composition qu'un vernis interne. Nous reviendrons sur cette question.

J'ai montré en quelques mots l'état actuel de l'industrie de la peinture en tant que mode opératoire. Voyons maintenant quels sont les modes anciens.

Les anciens appliquaient sur les murs trois sortes de peintures : la fresque, l'encaustique au pinceau, la détrempe vernie.

La peinture en fresque consiste essentiellement à appliquer sur la couche de mortier qui forme le dernier crépiment d'un mur et lorsque cette couche est encore molle, des couleurs surtout terreuses, détrempees à l'eau et mêlées à un peu de chaux. La matière colorante pénètre dans le mortier et se durcit avec lui.

Les expériences de Régulé ont permis de reconstituer le procédé de peintures connu sous le nom d'encaustique au pinceau.

La cire et les couleurs étaient mêlées à des matières résineuses que les auteurs de l'époque désignent sous le nom générique de « Pharmaca ». Ces substances résineuses étaient :

- 1° La sarcocolle.
- 2° Le bitume solide.
- 3° Le mastic ou l'encens.

La cire que ces peintures enfermaient, jouait le même rôle que la chaux dans les fresques, c'est-à-dire qu'elle permettait la pénétration.

MODE OPÉRATOIRE. — Le mur destiné à recevoir la peinture était d'abord enduit d'une couche d'huile, puis d'une deuxième couche faite de poix grecque, de mastic ou d'encens. On faisait pénétrer ces substances dans le plâtre en promenant sur la surface des torches enflammées, puis on apposait l'impres-

sion qui était formée d'un mélange de cire et d'une substance colorante ordinairement blanche.

L'artiste exécutait alors son ouvrage avec des couleurs broyées à l'eau et mélangées de cire et de résines, il avait préalablement fait durcir ce mélange.

En dernier lieu, il recouvrait la peinture d'un vernis fait généralement de cire vierge, de mastic et de bitume liquide, mais il ne pouvait obtenir ainsi une surface brillante.

On ramollissait enfin les substances à l'aide de la chaleur jusqu'à ce qu'on les fasse *suer* au dehors, au refroidissement elles se prenaient alors d'un bloc et faisaient corps avec le mur, d'où le nom générique d'encaustique au pinceau.

PEINTURE A LA DÉTREMPE. — Elle était constituée à vrai dire par un encaustique imparfait; on fixait les couleurs par trituration avec une émulsion de gluten et on recouvrait le tout d'un vernis contenant un peu d'huile, diverses résines et de la cire; il semble aussi qu'on ait conservé à cette époque le procédé de fresques à la chaux pour les peintures murales.

La mosaïque n'a jamais constitué une peinture; elle est fabriquée par l'assemblage de cristaux colorés par les procédés ordinaires ou dorés qu'on recouvre de verres incolores pour les rendre plus brillants.

Tous ces modes anciens sont bien différents du procédé actuel de peinture à l'huile; la peinture à l'huile a pourtant, elle aussi, une origine déjà reculée. Les novateurs en furent Théophile et Eraclius et surtout Jean Van Eyck, qui vécut à Bruges au commencement du quinzième siècle.

Ces peintres ignoraient la distinction qui existe entre l'huile de lin pure et l'huile de lin siccativ, ils éprouvaient donc des difficultés insurmontables pour le séchage.

Je dirai enfin que la méthode d'application de la peinture a relativement peu changé: on employait chez les anciens le pinceau et la brosse, on peignait sur toile sous les premiers empereurs romains et on recouvrait déjà cette toile d'une impression à base d'huile, de gomme et de colle de taureau. Un vernis recouvrait presque toujours ces peintures.

Les premiers essais modernes de peintures anciennes furent faits à Lyon, où l'on employa beaucoup pendant quelque temps le procédé au galipot et le procédé à l'esprit de vin.

Le procédé au galipot consiste essentiellement dans le broyage de la couleur à l'essence de térébenthine et dans le séchage qui doit amener l'évaporation de cette essence. Pour délayer ensuite cette poudre

broyée on se sert d'un liquide dit vernis au galipot. Ce vernis est composé d'une espèce de résine appelée galipot et d'essence de térébenthine; il doit être employé au fur et à mesure des besoins et la teinte doit elle-même être délayée en petite quantité, car la matière séchant très vite, il serait impossible de pouvoir l'employer.

Le procédé à l'esprit de vin ou à l'alcool est à peu près identique, le vernis seul diffère.

Depuis quelques années on fabrique d'importantes quantités de peintures laquées ou porcelainées spécialement destinées aux recouvrements des surfaces murales internes et des objets d'ameublement; c'est ainsi que nous entendons parler du ripolin, de la majolique, de la bengaline, etc., sans savoir au juste si on doit considérer ces produits comme des peintures proprement dites ou des vernis colorés, ce doute venant de ce que ces substances très dures ne peuvent être appliquées au pinceau et permettre la reproduction du paysage ou même le dessin d'ornementation qui nécessite parfois une grande finesse du trait coloré.

M. Charles Henry fait quelques remarques historiques sur la question et étudiée par M. J. Girard.

Dans un livre publié en 1884, avec Henry Cros, sur l'*Encaustique et les autres procédés de peinture chez les Anciens*, Paris, 1884, il a montré que la peinture à l'encaustique proprement dite, ne s'appliquait pas principalement avec le pinceau, mais avec des instruments de métal ayant la forme de la bétoune, du trait, de la spatule, portant le nom technique de *cestrum*, le nom générique de *cauteria*. L'outillage du peintre comprenait en outre une boîte à couleurs renfermant les cires colorées et un foyer pour fondre ces cires. On trouve des traces de *cestra* sur les monuments.

De ce procédé en sont dérivés trois autres: 1° peinture à chaud avec des bâtons de cire et de résine colorées, amollis par l'addition d'une huile, puis fondus et modelés au *cestrum*; 2° peinture à froid avec des bâtons de cire et de résine colorées, amollis par l'addition d'une huile, transportés directement sur le panneau, puis travaillés au *cestrum*; 3° peinture à froid et au pinceau avec des bâtons de cire et de résine colorées, dissous dans une huile essentielle et volatile. La peinture à l'huile n'est qu'un cas particulier de cette manière. Un passage du médecin Aétius, prouve que les anciens connaissaient avant Van Eyck les propriétés siccatives de l'huile de noix; ils pratiquaient la dissolution de la cire dans le naphte et dans l'essence; ils extrayaient de la poix une essence analogue à notre essence de térébenthine.

FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

ET DU VINAIGRE (Suite)

Analyse complète des vinaigres commerciaux

L'analyse complète d'un échantillon de vinaigre comporte trois groupes distincts d'opérations : Dosage des différents principes constitutifs du vinaigre ; recherche des falsifications ; discussion des résultats obtenus.

Dosage des différents principes constitutifs du vinaigre

Les déterminations à effectuer sont :

- Détermination de la densité ;
- Dosage de l'acidité totale ;
- Dosage de l'alcool non transformé ;
- Dosage de l'extrait ;
- Dosage des cendres ;
- Dosage de la crème de tartre ;
- Dosage des matières réductrices.

Détermination de la densité. — La connaissance de la densité d'un vinaigre ne présente pas une importance primordiale, elle constitue une simple indication sans aucune valeur absolue.

On sait, en effet, que l'on ne peut déduire de cette détermination la teneur en acide acétique d'un vinaigre ; de plus cette densité peut varier suivant la nature et la quantité des matières extractives contenues dans le vinaigre.

Cependant de la valeur de cette densité, le chimiste peut tirer certaines conclusions intéressantes sur la nature du vinaigre examiné.

On détermine la densité d'un vinaigre en plongeant dans le liquide, maintenu à la température de 15° c., un densimètre gradué en millièmes de 1.000 à 1.030 et en lisant directement le niveau auquel affleure le densimètre.

Si la détermination est effectuée à une température supérieure à + 15° on peut faire une correction au moyen du tableau suivant.

Détermination de l'acidité totale. — Nous avons vu, dans le précédent article, les procédés utilisés en vinaigrerie pour déterminer rapidement et avec l'exactitude nécessaire, la teneur d'un vinaigre en acide acétique.

On peut également employer ces différents modes d'opérations dans les analyses de vinaigre. Au Laboratoire municipal par exemple on opère de la façon suivante :

On prend exactement 10 cc. de vinaigre que l'on dilue à 100 cc. ; 10 cc. du mélange ainsi obtenu sont placés dans un vase approprié et on titre au moyen de la solution décime de potasse en se servant comme indicateur de la phenol-phtaléine ; il est même préférable pour les déterminations exactes d'opérer à la touche sur du papier tournesol sensible. Du nombre de centimètres cubes de solution alcaline employés, on déduit facilement la quantité d'acide acétique contenue dans le vinaigre examiné.

Une autre méthode de dosage de l'acidité d'un vinaigre est le procédé de Mohr, qui donne indirectement la quantité totale d'acide contenu dans le vinaigre.

Ce procédé est basé sur le principe suivant : si on ajoute à un vinaigre quelconque un poids connu de

Tableau indiquant la correction à effectuer pour obtenir la densité à + 15°.

Acide acétique en poids par litre.	TEMPÉRATURE						
	16	17°	18°	19°	20°	21°	22°
40 grammes ...	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	1.3
50 — ...	0.1	0.3	0.5	0.7	0.8	1.1	1.4
60 — ...	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	1.1	1.4
70 — ...	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.3	1.5
80 — ...	0.2	0.4	0.6	0.9	1.1	1.3	1.6
90 — ...	0.2	0.4	0.7	1.0	1.3	1.6	1.9
100 — ...	0.2	0.4	0.7	1.1	1.3	1.6	1.9

carbonate de baryte pur, ce carbonate est en partie décomposé par l'acidité du liquide. L'excès de carbonate employé peut alors être dissous dans une quantité connue mais plus que suffisante d'acide nitrique. La détermination de l'excès d'acide nitrique employé permettra de connaître la quantité de carbonate de baryte utilisé pour la neutralisation du vinaigre.

On commence par déterminer une fois pour toute la quantité exacte d'acide nitrique nécessaire à la décomposition d'un poids donné de carbonate de baryte, 4 gr. par exemple. A cet effet, on place le carbonate dans une fiole conique et on l'arrose de 10 cc. d'acide nitrique étendu de son volume d'eau ; la réaction terminée, on dose l'excès d'acide non employé au moyen d'une liqueur alcaline titrée.

La différence entre la quantité d'acide nitrique mis en réaction et la quantité d'acide resté représente la proportion de cet acide qui est nécessaire pour saturer les 4 gr. de carbonate de baryte. Cette détermination effectuée, on verse alors sur 4 gr. de carbonate de baryte 20 cc. de vinaigre, on favorise la réaction en chauffant doucement puis on recueille sur filtre le carbonate non décomposé. On lave à l'eau chaude ce précipité pour éliminer tous les sels de baryum solubles et on le dissout dans 10 cc. d'acide nitrique étendu. Lorsque la décomposition est terminée, on dose dans le liquide ainsi obtenu la quantité d'acide restant. — Comme on sait, par l'essai préalable, combien les 4 gr. de carbonate de baryte exigent de centimètres cubes d'acide nitrique pour se décomposer, la différence entre ce chiffre et le chiffre obtenu représente la quantité d'acide contenu dans le vinaigre. Ce résultat que l'on obtient ainsi en acide nitrique est transformé par le calcul en acide acétique.

On peut supprimer l'emploi de l'acide nitrique en pesant le carbonate de baryte, non dissous par les 20 cc. de vinaigre ; on a ainsi par différence le poids du sel de baryum nécessaire à la neutralisation de l'acidité du vinaigre analysé.

Ces différents procédés qui sont généralement suffisants ne donnent cependant que l'acidité totale d'un vinaigre. Or, dans le vinaigre de vin cette acidité ne provient pas seulement de l'acide acétique, mais encore de certains autres acides organiques, acides succinique, tartrique qui se trouvent dans le vin ayant servi à la préparation du vinaigre.

D'autre part, Pasteur a montré que des acides volatils autre que l'acide acétique se formaient également pendant l'acétification des liquides alcooliques

et venaient augmenter la proportion réelle d'acide acétique contenu dans le vinaigre.

Il est donc nécessaire, dans un dosage rigoureusement exact de déterminer la proposition de ces différents acides et de retrancher cette quantité de l'acidité totale ; cependant comme ce ne sont là que des opérations extrêmement rares dans l'analyse courante des vinaigres, nous n'insisterons pas plus longtemps sur les procédés employés en pareil cas.

Dosage du l'alcool non transformé. — Le dosage de l'alcool non transformé existant dans un vinaigre constitue pour le vinaigrier une opération d'une très grande utilité, car elle lui permet de se rendre compte d'une façon absolument exacte de la marche de l'acétification. Généralement la quantité d'alcool non transformé que l'on peut trouver dans un vinaigre est minime, aussi faut-il avoir recours à des appareils très sensibles pour pouvoir déterminer avec exactitude cette proportion.

On peut, pour cette opération, utiliser les appareils spéciaux connus sous le nom d'ébullioscopes, mais en général la sensibilité de ces instruments n'est pas suffisante, aussi est-il préférable d'avoir recours à d'autres appareils plus sensibles et parmi ces derniers un des meilleurs est le *vaporimètre* de Geissler.

Cet instrument très ingénieux est applicable aux déterminations les plus exactes de l'alcool dans toutes sortes de liquides ; comme il sert spécialement pour déterminer l'alcool contenu dans des mélanges peu riches, il convient très bien pour doser l'alcool non transformé que peut renfermer un vinaigre. Malheureusement, en raison de sa grande fragilité il n'est pas d'un emploi courant dans les vinaigriers, ce fait est regrettable car tous les industriels qui ont eu l'occasion de l'utiliser sont unanimes à déclarer que les résultats qu'il fournit sont de beaucoup plus exacts que ceux fournis par d'autres appareils ; les ébullioscopes par exemple.

Le principe sur lequel est basé le vaporimètre de Geissler repose sur la mesure de la tension des vapeurs des liquides à essayer. La tension de la vapeur d'alcool étant de beaucoup supérieure à celle de la vapeur d'eau, il est clair qu'un mélange des deux vapeurs tiendra en équilibre une colonne de mercure, d'autant plus haute qu'il contiendra une plus forte proportion d'alcool. Les expériences spéciales ayant établi la tension des vapeurs de liquides alcooliques de richesse connue, on peut aisément construire une échelle pour la colonne de mercure

qui indique immédiatement la proportion alcoolique des liquides essayés.

On conçoit facilement que le liquide soumis à l'analyse ne doit pas donner naissance à d'autres vapeurs que celle de l'eau et celle de l'alcool; il est donc nécessaire d'éliminer au préalable tous les corps étrangers pouvant donner lieu à la production de vapeurs. Dans le cas du vinaigre plus particulièrement, il faudra donc neutraliser au préalable les acides libres, l'acide acétique ayant une tension de vapeur qui n'est pas négligeable; cependant pour les essais plus rigoureux il nous paraît plus avantageux d'opérer ainsi. On prend un volume déterminé de vinaigre 100 cc. par exemple, on rend le liquide légèrement alcalin au moyen de soude ou de potasse et on distille le tout dans un appareil distillatoire quelconque en ayant soin de condenser le liquide distillé dans une éprouvette renfermant déjà une certaine quantité d'eau afin d'éviter toute cause de perte en alcool. Lorsque l'on a ainsi distillé 50 cc. de liquide environ on arrête l'opération et on complète le volume obtenu à 100 cc. On obtient ainsi une solution ne contenant que de l'eau et de l'alcool avec laquelle on peut effectuer l'essai au vaporimètre.

Ce vaporimètre se compose d'un flacon éprouvette qui, renversé, se pose hermétiquement sur le bout d'un tube doublement recourbé sur lequel est placée l'échelle. Cet ensemble se trouve placé dans une double enveloppe métallique dans laquelle peut circuler la vapeur d'eau produite par une petite chaudière inférieure; la partie supérieure de tout l'appareil possède de plus un thermomètre très sensible gradué de 95 à 100° en dixièmes de degrés. Pour se servir de l'appareil on remplit la petite éprouvette de mercure jusqu'à un niveau indiqué et l'on complète le volume par le liquide à essayer (dans le cas du vinaigre, on utilise le liquide provenant de la distillation mentionnée plus haut). On renverse alors l'éprouvette sur le tube coudé et l'on chauffe l'eau de la chaudière inférieure.

Sous l'influence de la température, le liquide émet des vapeurs dont la pression fait monter le niveau du mercure dans le tube coudé. Aussitôt que la température est constante l'expérience est terminée. On lit alors le niveau du mercure dans le tube coudé et l'on note la température; au moyen d'une table convenable qui accompagnée toujours l'appareil, on obtient facilement la teneur alcoolique du liquide analysé.

Dosage de l'extrait. — Le dosage de l'extrait a une

grande importance dans l'analyse du vinaigre. Il permet, en effet, de se rendre compte, par des procédés que nous indiquerons plus loin, de la nature du vinaigre soumis à l'analyse.

Ce dosage s'effectue d'une manière analogue au dosage de l'extrait des vins. On mesure une certaine quantité de vinaigre, 10 cc. ou 25 cc. et on les évapore dans une capsule de platine tarée, pendant sept heures au bain-marie à 100°. Après refroidissement on pèse de nouveau. L'augmentation du poids de la capsule donne la quantité d'extrait contenu dans le volume de vinaigre évaporé.

Dosage des cendres. — Les cendres se dosent en incinérant au rouge sombre l'extrait sec, préalablement pesé et séché à 110°.

Dosage de la crème de tartre. — Ce dosage s'effectue comme pour les vins, par la méthode de Berthelot et Fleurien; il est spécialement utilisé pour les vinaigres de vin et de raisins secs, les vinaigres d'alcool ne renfermant pas de crème de tartre.

Ce dosage présente un réel intérêt parce que la présence de crème de tartre dans un vinaigre indique que l'on se trouve en présence d'un vinaigre contenant du vinaigre de vin ou de raisins secs.

L'opération s'effectue de la manière suivante: 25 cc de vin sont introduits dans une fiole conique de 250 cc. environ de capacité; on leur ajoute 100 cc. d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux; on bouche la fiole et on la porte dans un lieu frais ou elle séjourne au moins 48 heures. Au bout de ce temps on décante le liquide surnageant et on lave le résidu cristallin avec le mélange éthero-alcoolique jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides.

Le filtre et son contenu sont alors introduits dans la fiole où s'est effectuée la précipitation et on dissout le tartre formé dans l'eau bouillante. On titre alors la solution obtenue au moyen de la potasse décimale normale en se servant de la phenol-phtaleïne comme indicateur. Le titrage achevé on calcule la quantité de tartre renfermé dans la prise d'essai en sachant que 1 cc. de solution alcaline correspond à 0,01881 de bitartrate de potasse. On ajoute au résultat trouvé par litre 0 gr. 20, correspondant au tartre non précipité par le mélange éthero-alcoolique ou entraîné dans les lavages.

Dosage des matières réductrices. — Pour le dosage des matières réductrices, il est nécessaire d'opérer sur un liquide dépourvu d'acide acétique; à cet effet 100 cc. du vinaigre sont évaporés au bain-marie jusqu'à ce que le résidu ne fournisse plus l'odeur de

l'acide acétique. Ce résidu est repris par de l'eau et le volume obtenu est complète à 110 cc. On décolore ensuite par le noir animal et on dose les matières réductrices par la liqueur de Fehling; le résultat est calculé en glucose.

Cette opération s'effectue comme pour les vins. 10 cc. de liqueur cupropotassique sont introduits dans un ballon à fond plat de 250 cc. de capacité; on leur ajoute quelques centimètres cubes de solution de potasse, puis 100 cc. d'eau distillée et on porte le tout à l'ébullition.

On verse alors dans ce liquide bouillant le liquide décoloré, préalablement versé dans une burette

graduée. On arrête l'opération lorsque le liquide est décoloré; sachant la teneur en glucose des 10 cc. employés on en déduit facilement la quantité de matières réductrices contenues dans un litre de vinaigre.

Par exemple si les 10 cc. de liqueur cupropotassique correspondent à 0,025 de glucose et si on a employé n centimètres cubes de vinaigre pour les décolorer on aura la quantité de sucre contenu dans 1 litre de vinaigre par la formule suivante :

$$x = \frac{0,025 \times 1.000}{n}$$

Le tableau suivant évite tout calcul.

Dosage du sucre réducteur

Centimètres cubes	Dixièmes de centimètres cubes									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	25.0	22.72	20.84	19.23	17.81	16.66	15.62	14.70	13.88	13.16
2	12.5	11.90	11.36	10.86	10.42	10.00	9.61	9.25	8.92	8.62
3	8.33	8.06	7.81	7.57	7.36	7.14	6.94	6.75	6.57	6.41
4	6.25	6.07	5.95	5.81	5.68	5.55	5.43	5.31	5.20	5.10
5	5.00	4.90	4.80	4.71	4.62	4.54	4.46	4.38	4.31	4.23
6	4.16	4.09	4.03	3.96	3.90	3.84	3.78	3.72	3.67	3.62
7	3.57	3.52	3.47	3.43	3.39	3.33	3.28	3.24	3.20	3.16
8	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.94	2.90	2.89	2.84	2.80
9	2.77	2.74	2.71	2.68	2.65	2.62	2.60	2.58	2.56	2.53
10	2.50	2.47	2.45	2.41	2.39	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29
11	2.27	2.25	2.23	2.21	2.19	2.17	2.15	2.13	2.11	2.10
12	2.08	2.07	2.06	2.04	2.02	2.00	1.99	1.98	1.96	1.93
13	1.92	1.90	1.89	1.88	1.87	1.85	1.84	1.83	1.80	1.79
14	1.78	1.77	1.76	1.74	1.73	1.72	1.71	1.70	1.68	1.67
15	1.66	1.65	1.64	1.63	1.62	1.61	1.60	1.59	1.58	1.57
16	1.56	1.55	1.54	1.52	1.51	1.50	1.49	1.48	1.48	1.47
17	1.47	1.46	1.45	1.44	1.43	1.42	1.41	1.41	1.40	1.39
18	1.38	1.38	1.37	1.36	1.35	1.35	1.34	1.33	1.32	1.32
19	1.31	1.31	1.30	1.30	1.29	1.29	1.28	1.27	1.27	1.26
20	1.25	1.25	1.24	1.24	1.22	1.21	1.21	1.20	1.20	1.19
21	1.19	1.18	1.17	1.17	1.16	1.15	1.15	1.15	1.14	1.14
22	1.13	1.13	1.12	1.12	1.11	1.11	1.10	1.10	1.09	1.09
23	1.08	1.08	1.07	1.07	1.07	1.06	1.06	1.05	1.05	1.05
24	1.04	1.04	1.03	1.03	1.03	1.02	1.02	1.01	1.01	1.01
25	1.00	0.99	0.98	0.98	0.98	0.97	0.97	0.97	0.96	0.96
26	0.95	0.95	0.95	0.95	0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	0.93
27	0.92	0.92	0.91	0.91	0.91	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90
28	0.89	0.88	0.88	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.86
29	0.86	0.85	0.85	0.85	0.85	0.84	0.84	0.84	0.84	0.83
30	0.83	0.83	0.82	0.82	0.82	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
31	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	0.78	0.78	0.78	0.78
32	0.78	0.77	0.77	0.77	0.77	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
33	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.74	0.74	0.74	0.73	0.73
34	0.73	0.73	0.73	0.73	0.72	0.72	0.72	0.71	0.71	0.71
35	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.69	0.69	0.69
36	0.69	0.69	0.69	0.69	0.68	0.68	0.68	0.68	0.67	0.67
37	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.66	0.66	0.66	0.66	0.65
38	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.64
39	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
40	0.62	0.62	0.62	0.62	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
41	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
42	0.59	0.59	0.59	0.59	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
43	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
44	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55

Falsifications du vinaigre

La recherche et l'étude des falsifications des vinaigres constituent une des parties les plus importantes de l'analyse de cette denrée.

De tous les vinaigres, le vinaigre de vin est celui que l'on falsifie le plus souvent. L'adultération la plus commune consiste dans l'addition d'eau ou de vinaigre de prix inférieur et notamment de vinaigre d'alcool. L'addition d'acide acétique industriel ou d'acides minéraux peut également servir à augmenter sa force, mais ce ne sont là que des fraudes excessivement rares et que les industriels n'ont pas intérêt à pratiquer. Enfin on ajoute quelquefois aux vinaigres fabriqués des principes colorés ou amers pour lui donner la couleur et l'arôme nécessaires, tels sont : le caramel et certains aromates : poivre, piment, gingembre, etc.

Recherche des acides minéraux libres. — L'addition d'acides minéraux dans le vinaigre n'est, de nos jours, que très rarement employée ; au siècle dernier elle constituait, au contraire, une falsification courante et si, de nos jours, elle est moins fréquente, on doit l'attribuer aux poursuites nombreuses entreprises contre les fraudeurs, ainsi qu'à la surveillance spéciale et continue à laquelle sont soumis les fabricants et les marchands de vinaigres.

Les principaux acides employés pour cette adultération étaient : l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

Pour rechercher l'acide sulfurique on peut utiliser la réaction que donne cet acide avec les sels de baryum solubles. Si on ajoute à du vinaigre pur un sel de baryum-soluble il se produit généralement un louche léger dû à la présence d'une certaine quantité de sulfate ; si, au contraire, on obtient un précipité notable, il y a lieu de soupçonner la présence d'acide sulfurique libre.

Pour le rechercher avec plus de certitude on évapore au bain-marie 50 cc. de vinaigre jusqu'à consistance sirupeuse, on épuise le résidu ainsi obtenu par 50 cc. environ d'alcool absolu, et après avoir ajouté 50 cc. d'eau distillée on élimine l'alcool par distillation. On laisse refroidir le liquide qui contient alors tout l'acide sulfurique libre à l'exclusion des sulfates qui n'ont pas été dissous par l'alcool absolu. C'est sur cette solution que l'on effectue la précipitation par le sel de baryum soluble.

M. Runge propose, pour rechercher cet acide sulfurique, d'opérer de la façon suivante : on évapore au bain-marie presque jusqu'à siccité 30 ou 40 cc. de

vinaigre et on y fait tomber un petit morceau de sucre de canne qui noircit immédiatement en présence d'acide sulfurique.

Böttger reconnaît la présence de l'acide sulfurique dans un vinaigre au précipité de sulfate de chaux obtenu par chauffage du vinaigre falsifié avec une solution saturée de chlorure de calcium. Ce précipité se forme encore plus facilement par refroidissement.

La recherche de l'acide chlorhydrique est basée sur la réaction que donne cet acide avec le nitrate d'argent ; dans cette recherche, il convient d'opérer sur le liquide obtenu par la distillation d'une certaine quantité de vinaigre.

Enfin la recherche de l'acide nitrique, dont l'emploi est des plus rares, s'effectue par les procédés habituellement employés en analyse ; décoloration du sulfate d'indigo, formation de vapeurs nitreuses, etc.

À côté de ces recherches un peu spéciales, il peut être utile de se rendre compte d'une façon générale si un vinaigre renferme ou ne renferme pas d'acides minéraux.

Plusieurs réactions ont été proposées à cet effet. Une des plus courantes est celle qui est basée sur l'action des acides minéraux sur le violet de méthylaniline qui devient vert en présence de ces alcools tandis que les acides organiques, l'acide acétique en particulier, ne modifient pas cette couleur. L'essai se fait sur 20 cc. de vinaigre que l'on introduit dans un tube à essai et auxquels on ajoute quelques gouttes d'une solution de violet de méthylaniline (violet de Paris) à 0,01 0/0.

Le rouge Congo peut également servir à cette recherche ; cette matière colorante vire au bleu par les acides minéraux. Cependant de tous les procédés employés le plus courant est celui imaginé par M. Payen ; ce procédé est basé sur l'action des acides libres sur l'amidon. On sait en effet que l'amidon est susceptible de se saccharifier par l'action des acides minéraux étendus, les acides organiques, au contraire, n'ayant aucune action. Si donc on fait bouillir le vinaigre essayé avec une quantité déterminée d'amidon et si on dose dans le liquide obtenu les matières sucrées on trouvera une augmentation des matières recherchées dans le cas où le vinaigre renfermait des acides minéraux.

Recherche du caramel. — Cette recherche ne présente pas un grand intérêt car elle ne constitue pas à proprement dire une falsification.

Deux méthodes sont généralement recommandées pour cette recherche : 1^o l'action réductrice du cara-

mel sur la liqueur de Fehling; 2° la précipitation de la matière colorante par la paraldehyde.

MM. Crampton et Simons n'ayant pas trouvé dans ces procédés toute la satisfaction désirable, ils recommandent le procédé suivant :

Si l'on agite un vinaigre coloré naturellement avec de la terre à foulon, la matière colorante n'est que très légèrement modifiée, tandis qu'au contraire le même liquide, coloré artificiellement avec du caramel, abandonné à la terre à foulon la majeure partie de sa coloration. Si, par conséquent, on compare, avant et après le traitement au colorimètre, ce liquide coloré, on peut déterminer avec beaucoup d'exactitude la matière colorante. La marche d'un essai est la suivante : 35 gr. de terre à foulon sont ajoutés à 50 cc. du liquide à essayer ; le mélange est placé dans une fiole bouchée, et, après agitation, on laisse en contact pendant au moins une heure ; puis on filtre. On examine ensuite au colorimètre. Un second examen, sur le liquide tel quel, permet de se rendre compte de la proportion de matière colorante absorbée. On peut aussi comparer les résultats avec un liquide type coloré naturellement.

Cet essai, appliqué au vinaigre de cidre, donne les mêmes résultats que ceux énoncés précédemment, c'est-à-dire que, lorsqu'il est traité par la terre à foulon, sa couleur naturelle n'est presque pas influencée, tandis que, si on l'additionne de caramel et qu'on le traite ensuite par la terre, sa coloration additionnelle disparaît et la couleur primitive reste seule. De l'acide acétique, amené avec de l'eau à la concentration du vinaigre ordinaire et coloré également avec du caramel, puis traité par la terre à foulon, est entièrement décoloré ou ne possède plus qu'une très légère coloration.

Recherche des vinaigres étrangers dans le vinaigre de vin

Cette recherche constitue la partie la plus délicate de l'analyse d'un vinaigre. En effet l'addition d'un vinaigre étranger au vinaigre de vin est l'adulteration la plus fréquente et cette opération est naturellement assez délicate à constater.

C'est généralement le vinaigre d'alcool que l'on emploie à cet effet, comme ce produit ne peut être décelé par un caractère spécial, il faut donc avoir recours à des considérations spéciales pour affirmer la présence de ce vinaigre d'alcool.

On sait que dans un vin naturel il existe un rapport déterminé entre le poids de l'alcool et celui de l'extrait ; pour les vins rouges la valeur de ce rapport est

fixée au maximum à 4,5 avec une tolérance de 1/10 en plus ; pour les vins blancs ce chiffre est également fixé à 6,5.

On conçoit donc aisément qu'un vinaigre fabriqué avec un vin naturel devra également posséder un rapport déterminé entre le poids non plus de l'alcool, mais de l'acide auquel cet alcool a donné naissance et le poids de l'extrait que possède ce vinaigre.

Les vins rouges ainsi que les vins blancs servant indifféremment à la fabrication du vinaigre la valeur de ce rapport sera assez variable puisque dans ces vins le rapport de l'alcool à l'extrait atteint le maximum de 4,5 pour les vins rouges et de 6,5 pour les vins blancs. Ces chiffres donnent pour les rapports acide-extrait des vinaigres correspondants les valeurs de 5,64 pour les vinaigres de vins rouges et 7,98 pour les vinaigres de vins blancs (1).

Il en résulte qu'un vinaigre de vin ne pourra être déclaré contenant un vinaigre étranger que lorsque la valeur du rapport acide-extrait sera supérieure à la valeur maxima de ce rapport, c'est-à-dire supérieure à 7,98.

Pratiquement il est loin d'en être ainsi. Le Laboratoire municipal de la Ville de Paris admet comme limite supérieure 4,9 avec une tolérance de 1/10 en plus ; passé cette valeur on pourra, dit ce laboratoire, conclure à une addition de vinaigre d'alcool.

Pour arriver à ce résultat il faut admettre que dans un vin normal les poids de l'alcool et de l'extrait sont, entre eux, comme 4 est à 1, ce qui donne pour le rapport acide-extrait qui en résulte la valeur de 4,9. Ce chiffre est certainement très discutable car il est courant dans l'analyse des vins d'admettre pour un vin rouge normal non plus le chiffre 4 comme valeur de ce rapport, mais le chiffre 4,5 ; quant aux vins blancs cette valeur peut atteindre le maximum de 6,5.

Les conclusions basées sur la valeur de ce rapport sont donc en défaut lorsque le vinaigre aura été fabriqué soit au moyen d'un vin rouge dont le rapport alcool-extrait sera de 4,5 ou bien encore lorsque ce vinaigre aura été produit par du vin blanc, ce qui est très fréquent.

Cette question est si importante qu'elle fut l'objet de la part d'un fabricant de vinaigres d'une plainte adressée à M. le ministre de l'Intérieur. Se basant sur les conclusions adoptées par le Laboratoire municipal, cet industriel fit remarquer, avec

(1) Ces chiffres s'obtiennent en multipliant les précédents par 1.228.

juste raison, qu'il était dans bien des cas impossible de certifier dans un vinaigre de vin déterminé la présence d'un vinaigre étranger par la seule connaissance du rapport acide-extrait puisque, suivant la nature du vin ayant servi, ce rapport pouvait déjà posséder une valeur supérieure à celle fixée comme étant le maximum. Le Conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine fut saisi de la question et nous publions in-extenso le rapport établi à ce sujet par M. le Professeur Riche.

Au sujet des procédés d'analyse des vinaigres pratiqués par le Laboratoire municipal

RAPPORT DE M. RICHE AU CONSEIL D'HYGIÈNE PUBLIQUE ET DE SALUBRITÉ DU DÉPARTEMENT DE LA SEINE (24 AVRIL 1896).

M. le professeur Riche donne lecture du rapport dont la teneur suit :

Monsieur le Préfet,

M. C..., fabricant de vinaigre à Paris, a adressé à M. le ministre de l'Intérieur une réclamation sur l'essai des vinaigres de vin, tel qu'il est pratiqué, dit-il, par le Laboratoire municipal de Chimie de Paris. Cette plainte a été transmise à votre Préfecture et vous demandez au Conseil de vous faire connaître son avis sur cette question.

Le pétitionnaire base sa réclamation sur une instruction pratique pour l'analyse des vins, formulée par le Comité consultatif des Arts et Manufactures, qui est appliquée dans les laboratoires des douanes, des contributions indirectes et des commissaires-experts du ministère du Commerce.

Voici les termes de cette instruction en ce qui a trait au vinaigre, seul en cause dans l'affaire présente :

« 1^o Vins rouges. — L'expérience a démontré que, dans les vins de vendange naturels ; il existe un rapport déterminé entre le poids de l'extrait sec et celui de l'alcool.

« Le poids de l'alcool est, au maximum, quatre fois et demie celui de l'extrait. Lorsque ce rapport est dépassé avec une tolérance de un dixième en plus, soit 4,6, on doit conclure au vinage ;

« 2^o Vins blancs. — Pour les vins de cette nature, le rapport maximum est fixé à 6,5. ».

Le pétitionnaire déclare que le Laboratoire municipal, et avec lui, un certain nombre d'experts près les tribunaux, continuent à admettre que le rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait ne doit pas dépasser 4, tant dans les vins blancs que dans les vins rouges : ce qui les conduit à admettre, comme rapport

maximum de l'acide à l'extrait pour les vinaigres, le chiffre de 4, 9 et à conclure à la falsification lorsque ce rapport est dépassé.

M. le Chef du Laboratoire répond que cette règle a été établie pour empêcher les fraudeurs d'entrer en France des vins vinés à 5^o et 6^o ; que, dans ce but, on a choisi les chiffres les plus élevés du rapport alcool-extrait dans les vins naturels, quitte à laisser passer des vins faiblement vinés pour servir de base à la perception des douanes.

Il ajoute ce qui suit :

« Du reste le Laboratoire tient compte bien plus de la proportion réelle de l'extrait, du tartre, des cendres, des matières réductrices et même de l'acide succinique que de ce rapport de l'alcool ou de l'acide à l'extrait, et, pour les vinaigres, ce rapport n'est indiqué dans nos analyses que comme un moyen propre pour le tribunal à graduer la peine suivant l'intensité de la falsification ; car nous ne considérons pas les vinaigres, plus que les vins comme créés d'après les règles absolues, mais comme formant chacun une espèce.

« Multipliant les dosages élémentaires jusqu'à ce que notre conviction soit arrêtée, laissant passer des vinaigres que nous sommes fondés à croire normalement faits, même si le rapport, acide-extrait dépasse 5, etc... »

Nous avons tenu à donner les termes mêmes dont s'est servi M. le Directeur du Laboratoire municipal, parce qu'ils établissent nettement — contrairement aux affirmations de M. C. — que le Laboratoire municipal est loin de se servir exclusivement du rapport acide-extrait pour avoir la preuve qu'un vinaigre est ou n'est pas additionné de vinaigre d'alcool.

Ce rapport ne constitue qu'un élément d'appréciation qui sert à corroborer les dosages des principes du vinaigre, — extrait, cendres, tartre, matières réductrices, etc... — dosage qui sont la base de la conclusion du Laboratoire.

Ce point important établi, examinons la question en elle-même.

Le vinaigre d'alcool fait au vinaigre de vin une concurrence telle que, depuis 1875, on fabrique à Orléans même, centre principal de la vinaigrerie de vin, une proportion de vinaigre d'alcool qui dépasse celle du vinaigre de vin.

Depuis 1877-1878, on y livre commercialement des vinaigres mixtes, constitués, moitié avec du vinaigre de vin, moitié avec du vinaigre d'alcool.

Le vinaigre de vin qui valait de 20 à 26 francs les 120 à 125 litres en 1824, dont le prix suit le cours du

vin, est coté maintenant, suivant les années, 25 à 35 francs l'hectolitre.

Le vinaigre mixte se vend 15 à 17 francs.

Le vinaigre d'alcool est successivement descendu de 12 à 13 francs, jusqu'à 6 et 7 francs, et aujourd'hui il a suivi la baisse des alcools au point de ne valoir que 4 à 5 francs.

Les quantités de matières premières mises en œuvre annuellement en France dans les vinaigrieres s'élèvent.

Pour les vins, à.....	48.500	hectolitres
— bières, à.....	1.300	—
— cidres, à.....	500	—

Quant aux dilutions alcooliques, elles ne représentent pas moins de 54.000 hectolitres d'alcool pur, soit 540.000 hectolitres de dilution à 10°.

La quantité de vinaigre fabriquée monte à 627.000 hectolitres environ, représentant 5.500.000 kilos d'acide acétique.

La consommation se chiffre par 590.000 hectolitres, contenant en moyenne 8 0/0 d'acide acétique.

D'après ces données, la fabrication des vinaigres de vin, bière et cidre, n'entrerait pas pour un dixième dans la fabrication générale.

Tous les vinaigres payent le même droit, 5 francs par hectolitre. D'après le projet de loi sur les boissons, il y aurait deux catégories, le vinaigre de vin qui paierait 1 franc et le vinaigre d'alcool qu'on surchargeait d'une taxe de 10 à 12 francs.

L'emploi, devenu à peu près général, des coupages de vin pour la consommation courante, la facilité des transports, l'invasion des vins étrangers et algériens, l'extension désastreuse des nombreuses maladies du raisin et du vin ont profondément modifié les conditions économiques des industries viticoles.

Tels vins, comme ceux du Centre, autrefois délaissés par la consommation en raison de la petitesse de la qualité, de la faiblesse du degré, de la difficulté de conservation, alimentaient la vinaigrierie. Ces vins sont aujourd'hui très achalandés pour les coupages des gros vins du Midi, d'Espagne, d'Algérie. Les vins de l'Orléanais ont acquis des prix trop rémunérateurs pour être acétifiés, et même certains vins blancs font prime sur le marché pour la fabrication des Champagnes.

L'interdiction du plâtrage, à plus de deux grammes, a jeté une grande perturbation dans la fabrication des vins du Midi de la France, d'Espagne, d'Algérie, de Tunisie, parce qu'il faut des soins extrêmes pour éviter leur altération ; des quantités considérables de vins de ces régions, indemnes autrefois, sont frappées

de diverses maladies ; — fleurs de vin, ferment acétique, ferment de la tourne, de la pousse, de l'amer, etc. — et avant que l'altération soit totale ils sont expédiés à la vinaigrierie.

Comme le dit très justement M. Quantin, directeur de la Station agronomique du Loiret, « le vin pour la vinaigrierie commence là où finit le vin de table. Les vins sont envoyés à la vinaigrierie lorsqu'un défaut d'équilibre entre leurs éléments constitutifs les prédispose aux maladies. C'est généralement à l'apparition de l'acescence, de la tourne, de la pousse que l'on se hâte d'envoyer les vins compromis au vinaigrier après avoir tenté parfois l'emploi de remèdes qui subsistent quelquefois dans le vinaigre produit ».

L'auteur fait allusion, dans ces derniers mots, à une pratique malheureusement assez commune, qu'on nomme le dépiquage. Dans les vins piqués et mildioués les acides augmentent aux dépens de la crème de tartre ; on les soumet alors, pour saturer l'acide en excès, à l'action du tartrate neutre de potasse, de la craie ou du carbonate de soude, et lorsque ce traitement échoue, on se hâte de les changer en vinaigre ; ceux-ci contiennent, par conséquent, des sels de potasse, de chaux ou de soude en proportions anormales.

Il s'est établi dans les environs des grandes villes, aux portes de Paris par exemple, des vinaigrieres de vin et d'alcool et c'est là surtout que la fabrication est alimentée par les vins que l'on n'est pas arrivé à faire consommer directement.

Les vinaigres obtenus avec des vins mildioués et tournés ne paraissent pas acquérir des propriétés nuisibles ; de tous temps, d'ailleurs, on a préparé le vinaigre dans les campagnes avec le résidu des tonneaux et le vin piqué.

Néanmoins, ils ne possèdent pas la saveur et l'arôme du vinaigre produit avec de petits vins en nature, droits de goût. D'autre part, s'opposer à l'emploi des vins en voie d'altération pour fabriquer le vinaigre serait enlever au vigneron sa seule ressource lorsque le mildew, ou une autre maladie a envahi sa vigne ou son vin.

J'ai cherché à me renseigner par l'analyse sur la composition actuelle des vinaigres.

Le tableau (p. 149) résume mes résultats :

On voit que les vinaigres de vin essayés se tiennent dans de bonnes limites, mais le nombre des analyses est trop restreint pour qu'on puisse en tirer une conclusion générale. Les vinaigres d'alcool pris à Orléans, semblent contenir du vinaigre de vin car on y trouve jusqu'à 9 grammes d'extrait et 1 gr. 52 de tartre ; il

	Acidité en acide acétique 0/0	Extrait à 100°	Tartre	Cendres	Matières réductrices	Rapport acide extrait
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Vinaigre de vin pris à Orléans d'origine authentique.	53.2	15.8	2.45	2.30	4.70	3.3
Vinaigre pris à Orléans, alcool et vin.....	59.4	10.4	1.98	1.60	3.60	5.7
Vinaigre déclaré d'alcool (Orléans).....	62.8	4.7	1.05	0.80	2.16	13.3
Vinaigre déclaré d'alcool (Orléans).....	57.2	9.1	1.52	1.40	6.42	6.2
Vinaigre à 1 fr. le litre acheté à Paris garanti Orléans.	63.9	14.1	2.07	2.9	5.86	4.5
Vinaigre à 0 fr. 80 même maison.....	63.4	15.1	1.89	2.6	5.09	4.2
Vinaigre à 0 fr. 60 même maison.....	50.5	2.5	1.04	0.4	1.22	20.0
Vinaigre de vin (pris autre maison).....	61.3	16.8	2.80	3.3	3.75	3.7

est vrai d'ajouter que pour nourrir le ferment on ajoute à l'alcool un peu de vin, souvent du vin de raisin sec, même de la mélasse.

Il est à ma connaissance que des vins français mildiousés titrant 8° et contenant 12 grammes d'extrait, ont dû être envoyés à la vinaigrerie. Or, le rapport alcool-extrait de ce vin était 5,3 : ce qui correspond à 6,5 pour le rapport acide-extrait dans le vinaigre formé. On m'a cité l'exemple d'un mélange de vin d'Espagne tourné et d'un vin nantais mildiousé, transformé en vinaigre. L'ensemble titrait 9° et l'extrait était de 11 gr. 5, ce qui a dû donner un vinaigre

dans lequel le rapport acide-extrait était de 7,8.

En conséquence, il n'est plus exact de considérer le vinaigre, dit d'Orléans, comme exclusivement préparé avec de petits vins du Centre titrant 7° à 10° et contenant 14 à 17 grammes d'extrait. Et comme aucun règlement n'a établi que, dans le vin servant à la vinaigrerie, le rapport de l'alcool à l'extrait ne doit pas dépasser 4, on n'est pas fondé à exiger que, dans le vinaigre de vin, le rapport de l'acide à l'extrait ne soit pas supérieur à 4,9, qui correspond au rapport 4 dans le vin producteur de ce vinaigre.

Convient-il de fixer, comme le demande M. C...,

	Alcool 0/0 en volume	Extrait à 100° par litre	Matières réductrices par litre	Tartre par litre	Cendres par litre	Acidité en SO ³ NO par litre	Rapport de l'alcool à l'extrait	Nombre d'analyses sur lesquelles la moyenne a été calculée
		gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
Bourgogne.								
Moyenne.....	8.6	15.2	1.1	2.97	1.81	5.79	(1) 4.6	9 vins
Maximum.....	10.3	21.6	3.5	3.67	2.00	7.25	5.9	»
Minimum.....	6.8	11.8	0.7	2.58	1.68	4.45	3.2	»
Centre.								
Moyenne.....	7.7	19.0	1.0	»	»	»	3.3	4 vins
Maximum.....	9.7	21.9	1.2	»	»	»	4.4	»
Minimum.....	5.7	17.4	0.7	»	»	»	2.0	»
Midi.								
Moyenne.....	10.0	17.2	2.8	1.81	2.31	4.26	5.2	108 vins
Maximum.....	15.2	29.3	15.6	3.20	3.90	6.12	9.3	»
Minimum.....	7.7	11.9	0.5	0.72	1.20	2.60	0.8	»
Algérie.								
Moyenne.....	11.6	17.8	1.9	1.79	2.27	4.24	5.6	20 vins
Maximum.....	14.3	28.6	10.4	2.50	3.76	6.18	7.0	»
Minimum.....	9.9	12.2	0.7	0.80	1.54	3.35	4.0	»

(1) Moyenne du rapport de l'alcool à l'extrait dans les 9 vins ; 5, 9 maximum de ce rapport pour ces 9 vins, etc.

une limite supérieure pour le rapport de l'acide à l'extrait dans les vinaigres de vin ?

On a vu plus haut que l'analyse des vins français et étrangers a conduit le Comité consultatif des arts et manufactures à poser en règle que le rapport de l'alcool à l'extrait ne dépasse pas 4,6 dans les vins rouges naturels, et 6,5 dans les vins blancs.

Plus récemment, ce Comité, à la suite d'une consultation demandée à MM. de Luynes, A. Gautier, Bardy et Riche, a confirmé ces rapports, en admettant cependant qu'il existe des circonstances où ils sont dépassés, et il a prescrit les mesures suivantes : une enquête sera faite sur le pays d'origine du vin, sur le cépage qui l'a fourni, sur son âge ; on déterminera la nature et la proportion des autres principes essentiels du vin, de la glycérine notamment.

Aujourd'hui, les vinaigres sont généralement fabriqués avec les vins blancs ; assez souvent avec des vins

rosés, produits par une fermentation de quelques heures seulement en présence de la pellicule, ou mildioués rarement avec des vins rouges, qui sont décolorés quelquefois au noir animal avant l'emploi.

Raisonnons sur les vins blancs, qui sont le plus usités, et chez lesquels le rapport est le plus élevé, 6,5.

Le Laboratoire municipal a publié un tableau qui donne la composition moyenne des vins français et étrangers. Ces moyennes ont été calculées sur plus de 7.000 analyses de vins naturels entrés au Laboratoire de 1880 à 1891. On y trouve le résumé suivant pour les vins français : (tableau p. 149).

C'est surtout dans les vins des pays méridionaux que le rapport de l'alcool à l'extrait est élevé. Néanmoins, le fait se rencontre aussi dans les vins de certains départements plus au Nord, celui de l'Yonne par exemple :

	Alcool 0/0 en volume	Extrait à 100° par litre	Matières réductrices par litre	Tartre par litre	Cendres par litre	Acidité en So ¹⁰ No par litre	Rapport de l'alcool à l'extrait	Nombre d'analyses sur lesquelles la moyenne a été calculée
Yonne.								
Moyenne.....	9,1	16,8	0,8	2,20	1,87	5,15	4,4	46 vins
Maximum.....	11,7	22,4	3,1	3,13	2,73	7,35	7,1	»
Minimum.....	6,5	11,2	Traces	1,02	1,32	2,52	2,5	»

Le rapport 6,5 n'est donc pas un maximum sans exception pour les vins blancs, pas plus que celui de 4,6 pour les vins rouges, et, par suite, les rapports qu'on en déduit pour l'acide-extrait, soit 7,98 pour les vinaigres blancs et 5,64 (1) pour les vinaigres rouges, ne présentent pas davantage de certitude.

Il est presque impossible d'établir l'état signalétique d'un vinaigre, parce qu'il est généralement

(1) Ces chiffres se déduisent des précédents en les multipliant par 1, 228. Ce n'est qu'une approximation reposant sur les données suivantes : on admet que 100 en poids d'alcool donnent 130 d'acide acétique, qu'il y a perte de 10 0/0 de l'extrait et de 15 0/0 de l'acide acétique formé, par évaporation, actions secondaires, pertes diverses.

formé par des mélanges de vins divers et que l'acétification se fait peu à peu dans des tonneaux où il reste du vin, à demi acétifié, plus ou moins ancien.

D'autre part, et surtout, le vinaigre provient de vins en cours d'altération ; cette altération est plus ou moins profonde et, suivant sa nature, elle modifie très différemment le rapport acide-extrait.

Certains ferments, le *mycoderma aceti*, n'atteignent que l'alcool et le changent simplement en acide acétique. D'autres, comme le ferment de la tourne, s'attaquent à la crème de tartre en produisant de l'acide propionique, etc..., il existe même diverses sortes de tournes, car on a signalé, au moins, un

micrococcus et six à sept espèces de bacilles dans les vins tournés.

M. Gayon a établi que dans les vins mildiousés, l'extrait est diminué et l'acidité augmentée; que la

crème de tartre disparaît; que l'alcool n'est, pour ainsi dire, pas touché.

Le tableau suivant est très instructif à cet égard :
Le rapport acide-extrait est profondément modifié,

	1°		2°		3°		4°	
	Vins de 1884		Vins de 1885		Vins de 1886		Vins de 1887	
	Sain	Malade	Sain	Malade	Sain	Malade	Sain	Malade
Alcool 0/0.....	9°6	9°6	8°8	8°8	11°3	11°2	12°	12°
Extrait sec par litre, gr.....	18.25	18.00	18.50	16.25	23.25	21.00	23.15	20.00
Crème de tartre, gr.....	2.05	0.00	1.70	0.00	2.85	0.00	2.40	0.00
Acides fixes, gr.....	3.37	4.45	2.59	3.37	2.56	2.32	2.73	4.08
Acides volatiles, gr.....	0.83	1.25	0.91	1.33	0.55	1.38	0.47	0.92
Acidité totale, gr.....	4.20	5.70	3.50	4.70	3.11	3.70	3.20	5.00

puisque l'extrait peut diminuer de plusieurs grammes et l'acidité croître d'autant; l'expert qui se confierait à ce rapport serait induit en erreur.

On remarquera que, dans cette circonstance, l'établissement du maximum ne serait pas avantageux pour le fabricant puisque le rapport acide-extrait s'élève notablement; or, elle se présente fréquemment, parce que la tourne et le mildiousage sont les maladies les plus ordinaires des vins envoyés à la vinaigrerie.

Il y a lieu d'insister aussi sur ce point que personne n'a le droit d'imposer des règles aux experts près les tribunaux. ils ne dépendent que de leur conscience. Ce sont des chimistes trop exercés pour que après avoir dosé les principes constitutifs du vinaigre, ils ne calculent pas le rapport de l'acide à l'extrait et n'apprécient pas à sa juste valeur l'importance de ce renseignement.

En résumé, je n'aperçois aucune raison de fixer un rapport maximum infranchissable entre l'acide et l'extrait. Il y a même lieu d'être surpris que le commerce formule une pareille demande, lorsqu'on se rappelle les reproches cruels qu'il adressait, il y a quelques années, au laboratoire municipal, de n'avoir qu'un même mode d'appréciation pour des produits aussi différents que le sont les vins.

Je prévois, au contraire, un sérieux inconvénient dans l'établissement de ce maximum. Cela revient,

en définitive, à créer un type légal pour le vinaigre de vin, type défini par des proportions déterminées d'alcool et d'extrait auxquelles on ramènera tous les vins par des additions d'alcool et d'eau, qui permettra, en toute impunité, aux fraudeurs de mêler au vinaigre de vin du vinaigre d'alcool qu'on prépare à un titre plus élevé et qui est d'un prix infiniment moindre.

ALFRED RICHE.

Sur la proposition de MM. Troost et Armand Gautier, le Conseil, considérant qu'on ne saurait statuer après simple audition sur un travail de cette importance, décide que l'intéressant rapport de M. Riche sera publié au *Compte Rendu* préalablement à toute discussion.

SÉANCE DU 8 MAI 1896.

Au sujet du procédé d'analyse des vinaigres pratiqués par le Laboratoire de Chimie.

M. Armand Gautier déclare approuver en tous points les termes de cet intéressant rapport; toutefois, il désirerait que la conclusion qui se dégage de l'ensemble de cette étude fût résumée d'une façon absolument précise à la fin même du travail.

Déférant à ce vœu, M. Riche, propose d'ajouter les lignes suivantes au texte de son rapport :

« Conclusion. — Il n'y a pas lieu de fixer pour les

vinaigres des vins soit blancs, soit rouges, un rapport maximum entre le poids de l'acide acétique et celui de l'extrait sec, comme le demande le pétitionnaire ».

Sous le bénéfice de cette addition, l'ensemble du travail de M. Riche est mis aux voix et adopté à l'unanimité.

BIBLIOGRAPHIE

Les parfums comestibles, par M. Georges-F. JAUBERT, docteur ès sciences, ancien préparateur à l'Ecole Polytechnique, directeur de la *Revue générale de Chimie pure et appliquée*. Petit in-8 (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*).

Ce volume sur les *Parfums comestibles* contient des données aussi complètes que possible sur les nombreuses matières odorantes qui trouvent de jour en jour un emploi plus étendu dans les industries si importantes de la confiserie, de la pâtisserie et de la distillerie. La vanille artificielle ou vanilline a pris dans cette branche de l'activité humaine une place tout à fait prépondérante; aussi a-t-elle été étudiée en détail par M. Georges-F. Jaubert, avec toutes les indications se rapportant à la littérature chimique la concernant, littérature qui devient toujours plus considérable. L'auteur a donné en outre de nombreux extraits de la plupart des brevets concernant cette substance; de même pour l'héliotropine ou héliotrope artificiel ainsi que pour les matières premières utilisées pour la préparation de ces deux produits: l'eugénol et l'isogénol, le safrol et l'isosafrol.

Ce volume contient encore des indications précises sur certaines matières odorantes qui sans être, à proprement parler, des parfums comestibles, ont trouvé néanmoins un grand emploi en pharmacie, comme le thymol, la créosote, l'apiol, etc.

Ce volume sur les *Parfums comestibles*, quoique formant un tout bien déterminé, est une suite naturelle de deux autres Aide-Mémoire, parus dans cette Encyclopédie: *Les Matières odorantes artificielles* et *Produits aromatiques*.

Ajoutons en terminant que toutes les abréviations usitées dans ce volume sont celles du *Lehrbuch der organischen Chemie*, universellement généralisées par Beilstein.

BREVETS D'INVENTION

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

295 238 — 13 décembre 1899. — **Société Verein Chemischer Fabriken in Mannheim et M. Adolf Clemen.** — Procédé de fabrication de l'anhydride sulfurique.

Ce procédé a pour but de transformer l'acide sulfureux en anhydride sulfurique, en faisant passer le premier acide sur des résidus de pyrites grillées chauffées, puis en les soumettant à un filtrage par voie sèche, avant leur admission dans l'appareil de transformation par le platine.

En faisant passer les gaz à travers les résidus de pyrites grillées, on transforme la majeure partie de l'acide sulfureux en anhydride sulfurique, puis on purifie également les gaz pendant ce passage: en partie par filtrage mécanique, en partie par combinaison chimique.

Grâce à ce fait que la majeure partie de l'acide sulfureux s'est déjà transformée en anhydride sulfurique pendant le passage à travers les résidus de pyrites grillées, la teneur des gaz en acide sulfureux, avant l'entrée de l'appareil de contact par le platine, a tellement diminué que, pendant l'action de ces gaz sur le platine, la chaleur de réaction devenue libre n'augmente plus au point de rendre nécessaire l'emploi d'un appareil réfrigérant spécial. Cependant, comme les gaz renfermant le reste d'acide sulfureux qui doivent être soumis à l'effet de contact du platine, contiennent encore de légères traces d'impuretés, sous forme de brouillard blanc, impuretés qui pourraient nuire à l'action de la masse de platine de contact, il est nécessaire de soumettre ces gaz à un filtrage mécanique avant de les laisser agir sur le platine.

Lorsque les gaz ont quitté ce filtre, ils sont dans un état de pureté tel et leur teneur en acide sulfureux a tellement diminué que les influences nuisibles à la transformation sont absolument empêchées de se produire et qu'on assure ainsi au platine une activité presque illimitée.

L'anhydride sulfurique des gaz est absorbé, de la manière connue, par l'acide sulfurique.

Dans le passage des gaz à travers les résidus de pyrites grillées, il ne se présente pas de résistance importante.

Pour réduire également la résistance du filtre autant qu'il est possible, il faut donner des dimensions convenables aussi bien à la surface qu'à la hauteur de filtrage.

La troisième résistance que rencontrent les gaz, en traversant la masse de platine, est réduite au minimum, en établissant la masse de contact avec des tissus platinés réfractaires et non attaqués par les acides, et en montant ces tissus dans la chambre de transformation sur des cadres convenables.

295 253 — 13 décembre 1899. — **Lumière frères.** — Procédés de fabrication de combinaisons organiques de l'anhydride de l'orthosulfamide benzoïque.

Dans un brevet allemand du 9 décembre 1885, MM. Fahlberg et List ont décrit un procédé de fabrication pour obtenir des sels de saccharine des alcaloïdes: quinine, cinchonine, strychnine et morphine, qui consiste à saturer la saccharine par les alcaloïdes en question.

Ce procédé n'a pas reçu d'applications, probablement parce qu'il donne difficilement des sels purs, que ces sels sont généralement très peu solubles dans l'eau et ne cristallisent pas de leurs solutions.

On peut arriver à préparer aisément ces sels:

1° En traitant le saccharinate de baryum, en solution concentrée, par les sulfates correspondants des alcaloïdes.

A cet effet, on traite les solutions concentrées dans l'eau ou dans d'autres dissolvants par une solution concentrée de saccharinate de baryum, jusqu'à ce que le sulfate de baryum ne se précipite plus. Après filtration, la solution est évaporée au-dessus de 100°;

2° Dans le cas où la combinaison formée est peu soluble dans l'eau, on peut les obtenir en traitant le sulfate, le chlorhydrate ou tout autre sel soluble de l'alcaloïde par le sel de sodium, d'ammonium ou tout autre sel soluble de la saccharine.

Le sel d'ammonium convient généralement mieux à cause de sa très grande solubilité;

3° En dissolvant l'alcaloïde et la saccharine dans des liquides autres que l'eau et appropriés, tels que : l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine, la ligroïne, etc., et choisis de telle façon que le sel formé ne soit pas soluble dans le dissolvant ou le mélange des dissolvants choisis. En mélangeant ces solutions, la combinaison des corps qu'elles renferment s'effectue, tantôt à froid, tantôt en élevant légèrement la température, et le sel formé se précipite.

Si, avec les alcaloïdes, l'action directe de la saccharine ne donne pas, la plupart du temps, des résultats satisfaisants, on peut constater que d'autres corps organiques à fonction basique sont capables de former directement des sels définis jouissant de propriétés intéressantes. Tels sont : l'antipyrine, la pyramidone, l'orthoforme, l'amido-antipyrine, la para-phénétidine, la pyridine, la pipérazine, l'hydrazine, etc.

295 324 — 15 décembre 1899. — **Eugène Donard.** — **Procédé d'extraction et de purification de la glycérine, applicable aux liquides fermentés et à toutes matières et résidus qui en contiennent.**

Voici les revendications de ce brevet :

1° Procédé d'extraction de la glycérine consistant à traiter les liquides fermentés par des dissolvants de la glycérine, notamment les alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, isobutylique, amylique, isoamylique, etc. (ou leurs différents éthers) ou des mélanges de ces corps, par exemple un mélange d'alcool éthylique et d'essence de pétrole, l'alcool amylique étant le dissolvant qui permet le plus généralement d'obtenir de la glycérine à l'état de grande pureté;

2° Pour réaliser ce procédé, le traitement du liquide fermenté par le dissolvant de la glycérine ou le mélange de dissolvants, lorsque le liquide fermenté a été concentré, puis associé à des matières inertes, des drèches notamment, les produits solides inertes, ainsi enrobés extérieurement, du liquide visqueux étant finement divisés pour rendre plus complète l'action du dissolvant ou du mélange de dissolvants, en vue de l'extraction de la glycérine;

3° Dans le cas où on veut extraire la glycérine produite dans le travail des grains par le malt, l'utilisation pour

l'évaporation des dessiccateurs à drèches, ce traitement donnant des poudrettes contenant à la fois la partie solide de la drèche et la partie liquide contenant la glycérine à extraire;

4° La faculté d'employer des mélanges de dissolvants variables suivant la composition de la matière à traiter, en vue d'éviter l'entrée dans la solution d'une impureté spéciale au produit traité qui générerait lors de la purification;

5° La régénération du dissolvant de la glycérine par refroidissement, qui produit la séparation de la presque totalité de la glycérine, ou par distillation, comme dans l'appareil Donard et Boulet ou tout autre, l'élimination complète du dissolvant se faisant par addition d'eau, que l'on porte à l'ébullition et dont la vapeur débarrassera la matière solide du dissolvant restant après le départ de la glycérine;

6° L'extraction simultanée de la glycérine, des acides gras produits au cours de la fermentation et aussi des matières grasses par l'opération précédemment décrite.

295 379 — 18 décembre 1899. — **Otto Meurer.** — **Procédé permettant de produire directement du sulfate de sesquioxyde de fer et des sulfates de métaux des pyrites et minerais sulfurés.**

On part des pyrites et de minerais analogues contenant du bisulfure de fer, et le procédé a pour but d'extraire du sulfate de sesquioxyde de fer ou des sulfates de métaux exempts de fer.

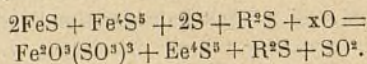
Dans la pyrite et dans d'autres minerais sulfurés, le fer est à l'état de bisulfure FeS_2 . Si l'on chauffe ce bisulfure avec un polysulfure alcalin dans un moufle, le bisulfure de fer se décompose en pyrite magnétique, en soufre libre et en monosulfure de fer. Le monosulfure de fer, ainsi obtenu, se trouve à un état tel qu'on peut l'oxyder avec la plus grande facilité.

Lorsqu'on retire du moufle, après l'avoir chauffé, le mélange de pyrite, ou autre minerai sulfuré, et le polysulfure alcalin, on laisse refroidir ce mélange à l'air, on le laisse se déliter, opération qu'on active en humectant la masse et on lave éventuellement à l'eau pour éliminer de la masse les sels ajoutés. On sépare du résidu la solution qui en résulte, on sèche ce résidu et on l'expose à l'air. Il se produit alors une oxydation du monosulfure de fer sans qu'il faille chauffer la masse à un point élevé par un chauffage extérieur, comme cela a lieu dans le grillage ordinaire des pyrites. Au contraire, l'oxydation s'opère d'elle-même, la masse s'échauffant jusqu'à la combustion spontanée, par suite de la chaleur qui se développe lors de l'oxydation. Pour accélérer cette oxydation, on peut chauffer les chambres dans lesquelles on expose à l'action de l'air le mélange traité par un polysulfure alcalin; toutefois, ce chauffage n'est pas nécessaire et il ne doit pas excéder 200° centigrades.

Après la combustion spontanée, la masse s'est convertie, par oxydation, en sulfate de sesquioxyde de fer; on l'a

lessive à l'eau et on extrait le sulfate de sesquioxyde de fer ainsi formé.

Dans le cas de minerais contenant des sulfures de cuivre, de zinc, de nickel, etc., et dans lesquels il y a toujours plus ou moins de pyrites, le sulfate de sesquioxyde de fer, qui peut se former lors de l'oxydation à l'air, se décompose et se convertit en sesquioxyde de fer, en donnant son acide aux autres métaux qui forment, en même temps, des sulfates des métaux présents : cuivre, zinc, nickel, etc., selon la formule :



295 391 — 18 décembre 1899. — **Société Krauschwitzer Thouvaarenfabrik für chemische Industrie vormals Ludwig Rohrmann Actiengesellschaft.** — **Procédé et installation, pour la production en grand d'acide acétique concentré, au moyen de distillations fractionnées.**

En traitant l'acétate de calcium ou de sodium par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide acétique brut qui, suivant des procédés connus, est soumis à la distillation fractionnée dans des alambics métalliques, parfois garnis intérieurement de métaux précieux et comprenant des colonnes et des serpentins condenseurs de matières inattaquables par les acides.

D'après ce procédé, on obtient, en partant de l'acide acétique brut, obtenu dans les appareils connus, le dirigeant dans de grands compartiments en pierres ayant 2 m. 50 de hauteur, de largeur et de longueur (soit plus de 15 mètres cubes de capacité), le traitant par des agents convenables d'oxydation à l'aide de distillations fractionnées successives, par une opération continue, de l'acide acétique de la concentration voulue.

En somme, l'invention est caractérisée par ce fait que, sur les produits acides à 56-70 et 80 0/0 obtenus en soumettant à la distillation fractionnée l'acide acétique brut dans un compartiment en pierre qui sert d'alambic et comprend un condenseur, ces produits ayant été débarrassés de l'acide sulfureux, les produits à 70 et 80 0/0, après avoir été oxydés par une addition de 2 0/0 de chromate de sodium, sont soumis, dans un deuxième compartiment en pierre, servant d'alambic, à une nouvelle distillation fractionnée, et que des produits acides depuis 62,77 à 90 0/0 obtenus, le dernier tiers, après avoir été oxydés au moyen de 2 0/0 de permanganate alcalin, est finalement soumis à une dernière distillation fractionnée dans un troisième compartiment en pierre, servant d'alambic, pour obtenir le vinaigre glacial ou acide acétique chimiquement pur, dit à 100 0/0.

295 404 — 18 décembre 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — **Procédé pour la fabrication de matières colorantes bleues de la série des anthraquinones, teignant sur mordant.**

On peut obtenir des matières colorantes pures à mor-

dant, analogues au bleu d'anthracène, si les produits, obtenus d'après le brevet allemand abandonné n° 6526, sont chauffés sous pression, d'après la méthode dudit brevet, avec des alcalis dilués, des terres alcalines, ou mieux encore sous forme de leurs laques calcaires, avec des alcalis aqueux, ou avec ou sans addition d'oxydant approprié, comme par exemple le salpêtre, jusqu'à insolubilité dans l'eau. Outre l'élimination des groupes sulfoniques, une substitution des groupes amidés a lieu ici par l'hydroxyle avec formation d'ammoniaque.

Exemple. — On introduit dans un vase clos, muni d'un agitateur, 100 gr. du produit obtenu, d'après le brevet allemand abandonné n° 6525, dans 3 litres d'eau additionnée de 50 gr. de chaux vive, de préférence sous forme de lait de chaux et de 100 gr. de soude caustique; le tout est chauffé pendant 20 heures à environ 180°C. A cette fusion, on peut ajouter éventuellement 20 gr. de salpêtre.

La laque calcaire insoluble, ainsi formée, après avoir été lavée, est traitée à chaud dans une solution d'acide chlorhydrique dilué, et les hexaoxyanthraquinones éliminées sont libérées par filtration et lavage du peu d'acide sulfonique, resté non attaqué; ils sont identiques aux acides sulfoniques obtenus d'après le brevet allemand n° 104 750.

En dissolvant, par exemple, ces hexaoxyanthraquinones, de la manière usuelle, dans une solution de carbonate de soude ou d'alcali dilué, ou lavée à l'acide sulfurique, on obtient un colorant à mordant, teignant en bleu, jouissant des propriétés des hexaoxyanthraquinones.

295 289 — 14 décembre 1899. — **Paul Baumert.** — **Procédé pour projeter, déplacer et faire sauter les projectiles et autres objets quelconques.**

Un des mélanges explosifs les plus puissants est un mélange d'une partie de gaz acétylène pour huit parties d'air.

Si l'on remplit la chambre d'une cartouche de fusil, qu'on charge généralement de poudre, d'un mélange d'acétylène et d'air et qu'on provoque par allumage l'explosion de ce mélange, on obtient un effet qui est identique à l'explosion de la poudre.

Les charges explosives des grenades, des torpilles, des mines marines et les cartouches de mineurs peuvent être remplacées avantageusement par un mélange d'acétylène et d'air.

Avec certaines modifications, on peut, sans organe moteur intermédiaire, déplacer, au moyen de la force réactive de mélanges explosifs de gaz acétylène et d'air, des véhicules sur terre, sur l'eau ou dans l'air.

Selon les diverses applications, on doit employer le mélange explosible de gaz acétylène et d'air sans pression normale de l'atmosphère ou bien à l'état comprimé.

L'allumage du mélange peut se faire de la manière ordinaire par percussion sur une matière fulminante, ou bien par une étincelle électrique qui, par exemple, pour les cartouches de fusil, est fournie à l'aide d'une pile sèche dis-

posée dans la crosse du fusil et qui, lorsqu'on décharge le fusil, est produite dans la cartouche.

Il n'est pas nécessaire de faire des modifications visibles aux cartouches ou aux armes de tir, ou bien leurs modifications de construction sont insignifiantes.

Les avantages du procédé résident dans le bon marché extraordinaire, la simplicité, la légèreté, l'absence de fumée et la propreté, par rapport aux procédés qui utilisent d'autres matières explosibles.

295 475 — 21 décembre 1899. — **Paul Boessneck.** — **Procédé pour la fabrication d'acide acétique.**

La fabrication de l'acide acétique par la distillation d'acétate ou de pyrolignite ne se fait encore nulle part, d'une manière continue. Or, pour l'extraction de l'acide acétique par la distillation continue d'acétates et d'acides, il convient particulièrement d'employer un mélange de pyrolignite de chaux et d'acide chlorhydrique, parce que ce mélange laisse, comme résidu de la distillation, une dissolution concentrée de chlorure de calcium, qu'on peut liquéfier avec facilité.

La distillation ininterrompue de l'acide acétique peut être pratiquée dans des appareils de différents systèmes :

1° Dans des appareils tels qu'on les emploie, par exemple, à la concentration de l'acide sulfurique, c'est-à-dire des appareils dans lesquels le mélange d'acide chlorhydrique et de pyrolignite de chaux se rapproche peu à peu, dans un récipient fermé, de la source de chaleur, et le résidu, formé d'une dissolution de chlorure de calcium, quitte l'appareil quand l'extraction de l'acide acétique est terminée, tandis que l'acide acétique extrait prend le chemin opposé vers le réfrigérant ;

2° Dans une batterie de cornues de distillation dans laquelle le produit de la distillation de la dernière passe d'abord successivement par toutes les cornues et s'enrichit en acide acétique ;

3° Le plus avantageusement dans des appareils construits d'après le principe qui trouve son application dans la construction des colonnes de distillation.

Dans ces appareils, on charge le mélange d'acide et de pyrolignite de chaux sur le plateau supérieur, tandis que le résidu, débarrassé de l'acide acétique, sort en bas de la colonne. Dans ce cas, on utilise, comme source de chaleur, soit de la vapeur d'eau, au besoin surchauffée, soit de l'air chaud, soit enfin des gaz de combustion. La colonne pourrait aussi être chauffée indirectement.

Enfin, on peut aussi, pour la fabrication continue d'acide acétique par la distillation, d'acide chlorhydrique et de pyrolignite de chaux, conduire de l'acide chlorhydrique gazeux par un système tubulaire chargé de pyrolignite de chaux.

295 538 — 21 décembre 1899. — **Lumière frères.** — **Procédé de fabrication de persulfate de sodium.**

Le persulfate de sodium peut se préparer ainsi qu'il suit :

Le persulfate de baryum, en solution saturée, est mélangée de sulfate de sodium, finement pulvérisée, ou en solution saturée. Lorsque le mélange des solutions ou des corps, en proportions équimoléculaires, est terminé, on filtre pour éliminer le sulfate de baryum formé, et on fait cristalliser par évaporation spontanée, dans des récipients à grande surface. Il se dépose bientôt de petits cristaux de persulfate de sodium que l'on recueille, essore et sèche à une température peu élevée.

L'évaporation et le séchage s'effectuent plus rapidement et plus sûrement dans le vide, mais peuvent cependant avoir lieu à la pression ordinaire et à l'air libre.

On peut encore traiter le persulfate de baryum, en solution saturée, par la quantité correspondante d'acide sulfurique, le mélange étant fortement refroidi pour éviter la décomposition de l'acide persulfurique formé ; on ajoute ensuite, par petites portions et en évitant tout échauffement, soit de la soude, soit du carbonate ou du bicarbonate de sodium à l'état solide ou à l'état de solution.

Lorsque l'acide persulfurique est saturé, on filtre pour éliminer le sulfate de baryum, puis on fait évaporer comme ci-dessus.

Le persulfate de sodium, ainsi préparé, se présente sous la forme de petits cristaux anhydres très solubles dans l'eau. Cent parties d'eau dissolvent 53 parties de persulfate de sodium à 25°.

Il s'applique, dans l'industrie, comme oxydant ou décolorant et comme antiseptique.

295 445 — 19 novembre 1899. — **Société Vereinigte Sterilisator-Werke Kleemann und Co.** — **Procédé pour pasteuriser et stériliser les liquides en général et le lait en particulier.**

Dans les appareils aujourd'hui en usage, la vapeur qui est généralement employée comme agent calorifique et qui est introduite sous pression dans la chambre de chauffe de l'appareil, donne aux parois chauffées sur tous les points presque la même température ; de sorte que le lait, qui arrive à froid dans l'appareil, entre brusquement en contact avec des parois fortement chauffées, ce qui, ainsi que le démontre l'expérience, a pour conséquence, malgré le fonctionnement de l'agitateur, un dépôt ou même la calcination du lait sur les parois chauffées.

Un autre inconvénient consiste en ce que la pression avec laquelle le lait est aspiré dans l'appareil, produit dans celui-ci un courant qui, corroboré par l'agitateur, produit le transport accéléré de diverses parcelles de lait à travers l'appareil ; par suite, celles-ci quittent l'appareil sans être complètement pasteurisées et stérilisées. Il est vrai que l'emploi de réchauffeurs-régénérateurs, dans lesquels le lait fraîchement introduit est chauffé au préalable par le lait chauffé qui sort, diminue l'inconvénient du dépôt et de la calcination éventuelles ; mais il ne supprime pas le danger d'une pasteurisation ou stérilisation imparfaite.

La présente invention supprime les deux inconvénients qui viennent d'être exposés. Elle consiste à chauffer le lait dans deux batteries, comprenant chacune deux ou plusieurs

appareils reliés entre eux et dont l'un sert à chauffer le lait, chauffé préalablement, par exemple, par la vapeur, tandis que l'autre batterie sert à chauffer le lait froid au préalable au moyen du lait chauffé dans la première batterie.

295 620 — 26 décembre 1899. — **Société Badische Anlin und Soda Fabrik.** — Production de colorants disazoïques primaires noirs.

En préparant, en solution acide, des colorants monoazoïques des acides amidonaphtosulfoniques et en les combinant, en second lieu, avec l'acide diazonaphtionique, on obtient des matières colorantes beaucoup plus solides à la lumière que celles formées en introduisant, en second lieu, l' α -naphtylamine non sulfoconjuguée. En copulant, par exemple, l'acide 1-8-amidonaphtosulfonique, en premier lieu, avec le diazonaphtionique, il résulte un colorant plus résistant à la lumière qu'en combinant d'abord, en solution acide, les acides diazobenzènesulfonique et amidonaphtosulfonique, et ensuite le produit avec l' α -naphtylamine. L'intervertissement du groupe sulfonique dans la molécule ne produit, du reste, aucun effet remarquable quant à la nuance de ces deux colorants isomères.

De même, on parvient à des colorants résistants bien à la lumière, en remplaçant l'aniline par les autres bases citées dans le brevet 213 232, ou bien par la β -naphtylamine ou l'amidoazobenzène. Egalement, on obtient des colorants précieux, en substituant à l'acide naphthionique les acides naphtylaminesulfoniques 2 : 5 ou 2 : 8 et en les combinant avec l'acide amidonaphtosulfonique 1 : 8 : 5.

Les matières colorantes, ainsi préparées, sont de nuance plus rouge que celles dérivées de l'acide naphthionique.

En outre, l'orthonitraniline et son acide para-sulfonique, comme composants dans les colorants de ce groupe, augmentent considérablement leur résistance à la lumière. Dans une certaine mesure, l'effet de ces composants dépend de la place qu'ils occupent dans la molécule ; il ressort le plus clairement quand les diazoïques des amines se sont au côté phénolique de l'acide amidonaphtosulfonique. En introduisant ces composants du côté amido, ils exercent néanmoins leur influence favorable en fournissant des matières colorantes d'une beauté particulière.

Pour servir de deuxièmes composants avec l'orthonitraniline et son acide para-sulfonique, on peut employer ces amines mêmes ou les amines citées dans le brevet 213 232, ainsi que la β -naphtylamine et l'amidoazobenzène et l'acide naphthionique. De plus, on a vérifié que les colorants formés d'une molécule d'acide 1 : 8 amidonaphtol 1-4 ou 5-sulfonique d'une molécule d'acide sulfonique et d'une molécule soit d'amidoazobenzène, soit de β -naphtylamine, possèdent des qualités très précieuses, l'acide amidé étant placé dans les deux cas, du côté amido de l'acide amidonaphtosulfonique.

Dans le cas spécial de l'acide 1 : 8 amidonaphtol-4-sulfonique, en introduisant du côté amido l'acide diazosulfanilique, et du côté phénolique le diazoazo-orthotoluène, on obtient un colorant d'une grande solidité au lavage, doué

de la faculté de bien égaliser sur des tissus composés de laine et de soie.

Enfin, d'une façon générale, les colorants dérivés de l'acide 1 : 8 amidonaphtol-5-sulfonique sont plus verts que ceux de l'acide isomère-4-sulfonique.

295 236 — 13 décembre 1899. — Von Reinolts. — Nouvelle composition perfectionnée destinée à remplacer la céruse dans la préparation des peintures.

292 760 — 14 décembre 1899. — Raschig. — Certificat d'addition au brevet pris, le 23 septembre 1899, pour procédé pour séparer le matériel du paracrésol.

295 206. — 12 décembre 1899. — Salivas. — Système d'appareil de stérilisation des eaux gazeuses et autres.

295 328 — 16 décembre 1899. — Société Gebrüder Linde. — Procédé pour griller ensemble le malt vert et le café en grains.

295 213 — 12 décembre 1899. — Adler. — Procédé et composition perfectionnés pour le mégissage des peaux dans la fabrication du cuir.

295 558 — 23 décembre 1899. — Mauborgne. — Brillant pour les cuirs.

291 352 — 23 décembre 1899. — Société Jean Rod. Geigy et Cie. — Certificat d'addition au brevet pris, le 1^{er} août 1899, pour procédé pour la préparation de l' α -aniline de l'isatine et de l'isatine.

291 416 — 23 décembre 1899. — Société Jean Rod. Geigy et Cie. — Certificat d'addition au brevet pris, le 2 août 1899, pour procédé pour la préparation de l' α -aniline de l'isatine, de l'indigo pur et des mélanges d'indigo avec du rouge indigotique.

295 481 — 21 décembre 1899. — Bilharz. — Mode perfectionné de fabrication d'objets creux moulés en caoutchouc.

295 484 — 21 décembre 1899. — Duflos frères et Naudet. — Procédé et appareil pour la carbonatation continue des jus sucrés.

295 597 — 23 décembre 1899. — Ullrich. — Dispositif réchauffeur réfrigérant et malaxeur pour cuves matières.

295 446 — 19 décembre 1899. — Société Vereinigte Sterilisator-Werke Kleemann und Co. — Récipient de stérilisation démontable.

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 & Co.