

# 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° 130.

TOME XI.

OCTOBRE 1900

## L'INDUSTRIE DES VERNIS GRAS

### Les dissolvants

Ils peuvent très nettement se diviser en deux classes :

1° Les huiles végétales ;

2° Les dissolvants volatils.

Les huiles végétales jouent non seulement le rôle de dissolvants, mais elles donnent aux vernis gras des propriétés toutes spéciales sur lesquelles nous aurons à revenir quand nous aurons examiné la fabrication proprement dite des vernis.

Quant aux dissolvants volatils, la principale raison de leur emploi est qu'ils permettent d'amener la dissolution des gommés dans l'huile à un état de fluidité tel que le produit final obtenu puisse s'employer facilement au pinceau.

Alors que l'huile subit une modification profonde pendant le séchage et concourt largement à la qualité de la pellicule obtenue, le dissolvant volatil, au contraire, disparaît d'une façon presque complète et même totalement dans le cas d'un grand nombre de dissolvants.

*Huiles végétales.* — Les huiles végétales appartiennent à la famille des corps gras proprement dits et sont considérées comme des éthers gras de la glycérine. On les divise en :

1° Huiles siccatives ;

2° Huiles non siccatives.

Les premières, même à la température ordinaire, absorbent très facilement l'oxygène de l'air, et donnent comme produit final, dans un temps plus ou moins long, une masse solide et élastique.

Les huiles non siccatives, au contraire, dans les mêmes conditions, n'arrivent jamais à donner une masse solide : elles ne font qu'épaissir si l'action de l'air est prolongée pendant un temps suffisant. Pourtant, M. Livache a montré qu'une élévation de température suffisait seule pour obtenir un produit analogue à celui fourni par les huiles siccatives (1).

Toutes les huiles grasses, que l'on rencontre principalement dans les semences et dans les graines de différents végétaux, sont insolubles dans l'eau et d'une densité inférieure à celle-ci. A part l'huile de ricin, leur solubilité dans l'alcool, à la température ordinaire, est très faible.

Les acides gras combinés à la glycérine sont des acides saturés ou des acides non saturés ; ces derniers jouent un rôle important au point de vue de la siccativité de l'huile, comme nous aurons occasion de le voir en étudiant l'huile de lin. Les acides que l'on peut rencontrer en combinaison dans les huiles végétales sont donc :

(1) Comptes rendus à l'Académie des sciences, 1895.



- 1° Acid. sat. du type  $C^nH^{2n}O^2$  ac. stéariq.  $C^{18}H^{36}O^2$   
 2° » non » »  $C^nH^{2n-2}O^2$  » oléique  $C^{18}H^{34}O^2$   
 3° » » » »  $C^nH^{2n-4}O^2$   
 4° » » » »  $C^nH^{2n-6}O^2$

Avant d'examiner les principales huiles qui sont employées ou qui peuvent avoir un emploi dans l'industrie des vernis gras, il convient de décrire rapidement les procédés employés pour la fabrication des huiles végétales. Pour des détails complémentaires, nous renvoyons le lecteur au livre de M. Villon (1).

La première opération à faire subir aux graines est un nettoyage complet qui se fait d'ailleurs très aisément à l'aide d'un crible muni d'un aspirateur. Dans certains cas (amande, sésame, ricin, etc.), les graines sont en même temps nettoyées et décortiquées.

Les graines bien nettoyées sont soumises à l'opération du broyage qui s'exécute soit simplement à l'aide des meules verticales, soit avec un broyeur à force centrifuge, soit enfin avec un broyeur à cylindres (2 cylindres de diamètres différents).

La masse obtenue est chauffée à feu nu ou à la vapeur pour coaguler l'albumine et les matières mucilagineuses qui ôtent de la fluidité à l'huile.

Pour extraire l'huile de cette masse, il suffit d'opérer une pression énergique, ce qui, dans le plus grand nombre des huileries, se fait maintenant à l'aide de la presse hydraulique.

Les rendements en huile des différentes graines qui nous intéressent ici se trouvent dans le tableau suivant :

Colza (selon la provenance).	34	à 40	0/0
Lin ( — )	27,45	à 36	»
Ravison.....	21	à 22	»
Coton (selon la provenance).	14	à 19	»
Chenevis.....		25	»
OEillette.....		40	»
Ricin.....		46	»

Les résidus de la pression, appelés *tourteaux*, contiennent encore une certaine quantité d'huile, de l'azote et des phosphates : ils servent comme engrais ou pour l'alimentation des bestiaux.

On peut encore traiter ces tourteaux par le sulfure de carbone ou la benzine, pour en extraire l'huile qu'ils contiennent, dans un appareil à épuisement. Ce procédé s'applique également au traitement des graines, mais il donne des huiles colorées.

Les huiles de pression ont besoin d'être épurées :

(1) Villon, *Les corps gras*.

après un repos suffisant, on les traite par une petite quantité d'acide sulfurique, et malgré d'autres méthodes assez nombreuses, c'est encore le procédé à l'acide sulfurique qui est le plus employé.

Quant au blanchiment des huiles, il est obtenu à l'aide de différents réactifs chimiques : permanganate de potasse, bichromate de potasse, chlorure de chaux, etc. Mais les deux procédés les plus recommandables sont l'emploi de la chaleur ou l'action de la lumière.

Nous avons dit plus haut qu'il fallait considérer les huiles végétales comme des éthers gras de la glycérine. A côté de ces éthers, on rencontre toujours une quantité plus ou moins grande de principes odorants et de principes colorés variant avec chaque nature de graines.

Toutes les huiles végétales sont des composés ne renfermant pas d'azote. Des analyses élémentaires faites par Chevreul et de Saussure, nous extrayons les nombres suivants :

	C.	H.	O.
Huile de lin....	76	11,3	12,7
» de noix ..	79,7	10,5	9,1
» de ricin...	74	11	14,7

L'huile la plus employée par les fabricants de vernis est l'huile de lin, nous l'étudierons donc d'une façon toute spéciale et à côté d'elle une huile nouvelle et les différentes huiles siccatives ou non que l'on peut rencontrer dans l'huile de lin, quand elle a été falsifiée ou mal fabriquée.

*Huile de lin.* — Le lin, qui est une plante d'origine asiatique, est cultivé maintenant dans différents pays de l'Europe. Les huiles préparées avec le lin du nord de la France sont d'une qualité excellente et sont particulièrement recherchées à des prix plus élevés que les autres huiles de lin.

Les principales huiles de lin dont nous avons pu faire l'examen, au point de vue analytique et au point de vue industriel sont les suivantes :

1° *Huile de pays.* — Huile d'un jaune doré plus foncé que l'huile de Bombay. Conservée suffisamment en réservoir avant d'être mise en fabrication, cette huile se travaille d'une façon remarquable, notamment pour la fabrication des huiles lithographiques. Elle donne des vernis souples et brillants ;

2° *Huile de Bombay.* — Les différents types que nous avons eus étaient tous d'un jaune clair, d'un travail facile et c'est véritablement le type des bonnes huiles de lin courantes ;

3° *Huile de Plata.* — Plus foncée que l'huile de



Bombay, les résultats industriels obtenus avec quelques types de cette huile nous ont paru inférieurs à ceux obtenus avec l'huile de Bombay ;

4° *Huile d'Azof.* — D'un jaune d'oré, un peu plus foncé que l'huile de Bombay, l'huile d'Azof peut convenir dans beaucoup de cas et donne des résultats très sensiblement analogues à ceux obtenus avec l'huile de Bombay ;

5° *Huile de Riga.* — Très colorée en jaune foncé, nous en avons eu deux types : un de graines brutes et l'autre de graines nettoyées. Ce dernier nous a donné, comme on le verra plus loin, des résultats analytiques très intéressants. L'huile est très brillante et d'une clarté absolue.

Nous en avons eu une trop faible quantité pour pouvoir faire un essai industriel ;

6° *Huile de la Mayenne.* — Peu colorée, les résultats analytiques ne se sont rapportés en rien aux résultats courants. A la cuisson, cette huile nous a donné de très mauvais résultats ;

7° *Huile de Californie.* — Nous n'avons eu qu'un petit échantillon qui nous a donné de très bons résultats analytiques.

L'huile de lin, quelle que soit l'origine des graines, est un liquide mobile dont la densité varie d'après les différents auteurs entre 0,932 et 0,939.

Pour les divers types d'huile de lin dont nous venons de parler, nous avons trouvé les densités suivantes, en employant la balance de Mohr et en ramenant la densité à 15° par l'emploi de la formule :

$$D_{15} = D_t + 0,00064 (t - 15).$$

Huile de lin de Bombay...	$D_{15} = 0,928$ à $0,933$
— d'Azof.....	$\gg = 0,933$
— de Plata.....	$\gg = 0,931$
— de pays.....	$\gg = 0,930$ à $0,934$
— de Riga.....	$\gg = 0,935$
— de Californie..	$\gg = 0,933$
— de la Mayenne.	$\gg = 0,9255$

La solubilité dans l'alcool est assez faible à froid (1 partie dans 40 parties d'alcool), mais elle augmente considérablement dans l'alcool bouillant (une partie dans 5 d'alcool bouillant).

A 27° au-dessous de 0, il y a congélation de l'huile en une masse jaune clair.

Les acides gras, obtenus par saponification alcaline, fondent à 23°.

Les huiles, selon leur origine, étant siccatives ou non, sans que leurs compositions élémentaires changent beaucoup, on a publié toute une série de tra-

vaux pour expliquer ce phénomène, ce qui a permis de mettre en lumière la constitution de ces corps gras particuliers.

Les premiers travaux sont dus à Mulder. L'huile de lin, sur laquelle ont principalement porté ses études, était pour lui un glycéride dans lequel il avait reconnu les acides solides suivants :

Acide laurique.....  $C^{12}H^{24}O^2$

(Aiguilles fusibles à 43°6, bout à 225° sous une pression de 100 m/m.).

Acide myristique.....  $C^{14}H^{28}O^2$

(Feuilles ; fond à 53°8, bout à 248° sous une pression de 100 m/m.).

Acide palmitique.....  $C^{16}H^{32}O^2$

(Lames ; fond à 62°, bout à 268° sous une pression de 100 m/m.).

et enfin un acide liquide non saturé appelé par lui acide *linoléique*, et auquel il donne la formule  $C^{18}H^{30}O^2$ .

MM. Hasura et Bauer ont examiné d'une façon très complète les acides gras non saturés ; ils ont utilisé l'action du brome pour fixer la constitution et ont obtenu deux types d'acides qu'ils ont appelé :

1° Acide linoléique.....  $C^{18}H^{32}O^2$  ;

2° Acide linolénique.....  $C^{18}H^{30}O^2$ .

Le second est susceptible de fixer six atomes de brome ou d'iode et le premier quatre. En solution alcoolique, le permanganate les oxyde et donne : avec le premier, de l'acide *sativique*  $C^{18}H^{32}O^2 (OH)^4$ , et avec le second de l'acide *linusique*  $C^{18}H^{30}O^2 (OH)^6$ . Dans les mêmes conditions, l'acide oléique fournit de l'acide dioxystéarique  $C^{18}H^{34}O^2 (OH)^2$ .

De tous ces travaux, on peut donc conclure que l'huile de lin est un glycéride de différents acides gras et l'on admet ceux-ci dans les proportions suivantes :

Acide oléique.....	5
— linoléique.....	15
— linolénique et isolinonéique..	80

Ces acides à valances non satisfaites sont très aptes à absorber l'oxygène, d'autant mieux qu'ils contiennent un plus grand nombre de valances : comme l'huile de lin renferme 80 0/0 d'acides à six valances non satisfaites, on comprend aisément pourquoi cette huile est une des plus siccatives.

Les travaux de Hasura et Bauer ont permis d'établir que pendant l'oxydation d'une huile siccative l'oxygène qui était absorbé satisfaisait les valances libres et substituait en même temps des groupes oxhydrides à des atomes d'hydrogène de façon à fournir des groupements alcooliques.



L'oxydation des différents acides et celle des sels qu'ils peuvent former se fait de la même façon ; et l'oxydation porte uniquement sur les acides linoléiques et linoléiques, car on constate que l'oxydation à l'air de l'acide oléique ne fournit pas de corps solide. La première action, dans le phénomène d'oxydation des huiles, se porte sur la glycérine.

Le produit solide, résultant de l'oxydation complète de l'huile a été appelé par Mulder *linoxine*. M. Livache a repris d'une façon très complète l'étude de ce produit solide et voici rapidement résumées, les conclusions auxquelles il est arrivé : la linoxine est une masse solide, sèche, sur laquelle les dissolvants n'ont d'action qu'après un temps prolongé : il y a alors gonflement et une faible partie entre en solution ; la partie insoluble est élastique, mais friable ; le liquide évaporé donne au contraire un produit se ramollissant facilement et happant au doigt.

Le produit d'oxydation de l'huile est dû à l'action de l'oxygène, et, on s'en rend aisément compte en opérant dans un récipient contenant une quantité d'air limité : il y a disparition de l'oxygène et une augmentation du poids proportionnel à l'oxygène disparu.

La température et la lumière ont une action très marquée sur la marche du phénomène ; dans l'obscurité, l'oxydation est lente à partir.

L'oxydation de l'acide linoléique se fait fort lentement, et la formation de linoxine demande plusieurs mois ; l'oxydation partielle première, très rapide, donne un produit visqueux, l'acide *linoxique*, produit intermédiaire, qui s'oxyde ultérieurement pour donner la linoxine.

Le sel de plomb de l'acide linoléique évaporé de sa solution éthérée, en couche mince, donne un produit dur et cassant, qui, décomposé en solution alcoolique par l'hydrogène sulfuré, fournit par précipitation au moyen de l'eau, de l'acide linoxique blanc et visqueux. En chassant l'alcool par la chaleur le résidu visqueux, de même composition, est rouge sang : il y a donc 2 états de l'acide linoxique.

Tous ces faits sont résumés ainsi par M. Livache (1).

« 1° L'acide linoléique, combiné avec la glycérine à l'état de linoléine, donne progressivement, en un temps plus ou moins long, la linoxine, corps solide et élastique, base des couleurs et des vernis gras.

« 2° L'acide linoléique donne assez rapidement un

composé visqueux, l'acide linoxique, qui se transforme ensuite en linoxine, mais dans un temps beaucoup plus long que dans le cas précédent.

« 3° L'acide linoléique, combiné avec l'oxyde de plomb, durcit assez rapidement, par suite de formation de linoxate de plomb, mais ce produit se transforme ensuite en un produit friable et cassant ».

Il en résulte : 1° que l'action de l'oxygène doit être portée sur la linoléine ; 2° éviter la présence d'acide linoléique ; 3° éviter également la présence de linoléate de plomb.

Nous étudierons plus loin les procédés qui permettent d'augmenter la siccativité de l'huile de lin.

On a pu remarquer que M. Livache n'a pas tenu compte des travaux de M. Bauer et Hasura sur les différents acides gras incomplets : il fait d'ailleurs remarquer que Reformbasky a contesté les travaux en question.

*Huile d'eleococca*. — On la donne comme de beaucoup la plus siccative des huiles connues. Pourtant, les essais que nous avons faits sur [des types de différentes provenances et même sur les huiles purifiées que certains fabricants allemands offrent maintenant, ne nous ont pas permis d'arriver à la même conclusion. M. Livache dit que cette huile, étendue en couche mince sur une lame de verre, sèche en quelques heures.

Etendues au pinceau, en couches minces, sur un panneau, les huiles d'eleococca que nous avons essayées ont mis 41 heures pour donner une pellicule sèche ; dans les mêmes conditions, l'huile de lin de Bombay a mis 46 à 48 heures.

La première étude a été faite par Cloes. M. Ferdinand Jean (1) en a fait une étude complète et a donné ses principaux caractères :

D à 15° = 0.940

Point d'inflammation = 260°

Acidité en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  0,784 0/0

Nous avons trouvé les densités 0.941 et 0.940 pour l'huile brute et purifiée.

D'un jaune d'or, cette huile n'est pas trop limpide, sauf toutefois pour les échantillons d'huile purifiée que nous avons eus ; et pour l'huile brute après un très long repos.

D'après des renseignements parvenus au ministère du commerce, on estime la production annuelle et actuelle en Chine à 1.800 ou 2.400 tonnes. Cette huile est produite par l'arbre à huile de la Chine et de la Cochinchine. On l'obtient par pression à froid des

(1) Livache, *Comptes rendus*, 1895.

(1) Livache. *Vernis et huiles siccatives*, 1896.

(1) *Revue de Chimie Industrielle*, juin 1898.



graines décortiquées ; le rendement en huile est d'environ 35 0/0. Différents arbres de la famille des dip-térocarpées, donnent, en Cochinchine, des huiles découlant d'incisions faites sur ces arbres. Ce ne sont pas des huiles comparables à l'huile d'éléo-cocca.

De l'avis général, cette huile paraît présenter un grand intérêt, mais il convient d'examiner les conditions dans lesquelles elle peut rendre industriellement des services.

*Huile de ricin.* — On l'extrait du ricin commun, (famille des Euphorbiacées) ; les Anglais la nomme *castor oil*. Sa densité est d'après divers auteurs 0.969, 0.961 ou 0.964. Elle est très épaisse et complètement soluble dans l'alcool, ce qui est un caractère très net vis-à-vis des autres huiles.

Elle est congelée à 18° au-dessus de 0 ; les acides gras de saponification fondent à 12° et se solidifient à 4°.

Comme on peut l'obtenir tout à fait blanche et que c'est une huile siccative, on l'emploie quelquefois pour fabriquer certains vernis très peu colorés.

L'extraction de l'huile des graines de ricin se fait par pression et à froid.

*Huile de coton.* — En général, cette huile est classée parmi les huiles non siccatives (1), pourtant M. Livache la range parmi les huiles siccatives. Les graines du cotonnier, après tamisage, sont égrenées à la machine pour séparer le coton ; les cosses décortiquées, donnent les graines fournissant l'huile par pression.

On obtient pour 1 000 kgs. de graines de coton :

Coton en fibres....	10 k.
Cosses.....	490 »
Tourteaux.....	375 »
Huile.....	135 »

L'huile de coton raffinée est un liquide d'un jaune pâle, bien plus clair que l'huile de lin de Bombay.

La densité est à 15° : 0.9306 (Château), 0.922 (Millau).

Nous avons trouvé sur une huile parfaitement raffinée 0,925. L'huile brute est plus dense (0,928 à 0,932).

Les acides gras de l'huile de coton fondent entre 36° et 37°5 ; cette huile ne dévie pas le plan de polarisation. 1 partie d'huile se dissout dans 16 parties d'alcool.

Comme l'huile de coton est légèrement siccative,

(1) Théodore Chateau, *Corps gras industriels*.  
A. M. Villon, *Les corps gras*.

elle sert à falsifier l'huile de lin. Depuis que cette dernière est à des cours si élevés, on remarque que les entrées d'huile de coton en France augmentent considérablement. On l'utilise surtout en savonnerie et un peu en pharmacie.

*Huile de Chenevis.* — On l'obtient en pressant les graines des pieds femelles du chanvre cultivé. Elle est d'un jaune verdâtre foncé. Sa densité à 15° est 0.925, d'après tous les auteurs.

Elle est soluble dans 30 parties d'alcool froid. Elle est épaisse à - 16°, mais ne se solidifie qu'à - 27°5.

Les acides gras qu'on en retire sont :

Acide linoléique....	70
Acides linoléniques..	15
» oléique.....	15

Elle est peu siccative, bien que rangée dans la classe des huiles siccatives.

*Huile d'œillette.* — Extraite des graines de pavot, plante originaire de l'orient, c'est une huile d'un jaune clair doré, sa densité à 15° est 0,924 ; elle se solidifie à - 20°. Les acides gras de cette huile se solidifient à 16° et fondent à 20° 5.

L'huile de première extraction, dite *huile blanche*, est à peine colorée ; celle de seconde pression, assez foncée est appelée *huile rousse*. L'huile d'œillette se dissout dans 25 parties d'alcool froid.

*Huile de colza.* — D'un jaune foncé, elle est extraite des graines du colza ou *choux oléifère*, ce qui fait qu'on l'appelle vulgairement *huile de choux*. C'est une huile non siccative, qui se compose de 46 parties de stéarine contre 54 d'oléine.

Sa densité est 0,9136 (nous avons trouvé sur un échantillon d'huile de colza pure  $D_{15} = 0,915$ ). Elle est très peu soluble dans l'alcool et se congèle à - 6°.

*Huile de ravison.* — Le ravison est une plante sauvage, et on rencontre souvent des graines de ravison dans les graines de lin, surtout dans les lins d'Azof ; comme l'huile de ravison est une huile non siccative, il convient d'examiner particulièrement les huiles de lin d'Azof.

L'huile de ravison, sert surtout à l'éclairage et la fabrication des savons verts ; mais on la rencontre dans les huiles de colza et de lin, qu'elle sert à falsifier.

*Huile de cameline.* — La cameline ou sésame d'Allemagne, est une plante originaire d'Asie, dont les semences très fines, contiennent une huile fine, en assez grande quantité. 1000 kgs de graines donnent



300 kgs d'huile. Cette huile est d'un jaune d'or, elle se congèle à  $-18^{\circ}$  et sa densité est égale à 0.925. On le range dans les huiles non siccatives.

*Huiles de poissons.* — C'est une huile animale, dont nous parlons ici parce que nous avons rencontré certaines huiles de lin qui en contenaient. On obtient l'huile de poisson par macération et compression des foies de plusieurs poissons : sardine, hareng, merlan, raie, thon, lamproie, etc.

L'huile de poisson courante dans le commerce est rouge brun ; sa densité à  $30^{\circ}$  est 0.927 ; nous avons trouvé  $D_{15} = 0.926$ .

Son odeur est forte et repoussante. Son principal emploi est en tannerie.

CH. COFFIGNIER.

(A suivre)

## Fabrication du ciment Portland

par ED. NIHOUL

1

### Durcissement des mélanges plastiques.

D'une façon générale, le durcissement d'une pâte quelconque peut être due à deux causes bien distinctes :

- 1<sup>o</sup> Évaporation de l'eau d'imbibition ;
- 2<sup>o</sup> Combinaison de cette eau avec la matière solide délayée.

1. *Durcissement par évaporation d'eau.* — Toute matière solide minérale et même organique, insoluble ou peu soluble dans l'eau, forme avec celle-ci une pâte plus ou moins plastique, c'est-à-dire plus ou moins résistante à la pression et à la rupture. La pâte est d'autant plus plastique qu'il y a moins d'eau et que la division du corps délayé est poussée plus loin, ou qu'il se trouve en lamelles plus minces.

Ainsi, par exemple, le sable très fin forme avec l'eau une pâte assez résistante, alors que le sable ordinaire ne s'agglomère pas dans ces conditions. Les argiles forment avec l'eau des pâtes d'autant plus plastiques que leurs particules sont en lamelles plus minces. On peut former une pâte analogue avec des lames de mica broyées.

La plasticité est donc due à l'attraction des surfaces. Multiplie-t-on celles-ci, l'attraction augmente et par suite la plasticité. Ajoutons de plus que par le travail, le laminage, le moulage, etc., les particules ont une tendance à se disposer parallèlement les unes aux autres, les surfaces en contact augmentent, l'attraction de même ; et si semblable pâte est soumise

à la dessiccation, l'évaporation de l'eau rapproche les surfaces des lamelles, la cohésion devient de plus en plus forte et la pâte desséchée est solide et résistante ; c'est le cas des terres réfractaires.

Lorsque les particules sont de forme quelconque, la cohésion est évidemment inférieure. Un moyen employé pour l'augmenter consiste à mélanger dans la pâte des grains de différentes grosseurs. Les petits viennent alors occuper les interstices laissés par les plus gros ; les surfaces de contact sont augmentées et par suite la cohésion ; c'est le cas des mortiers ordinaires ; ils deviennent d'autant plus durs que les particules ont une forme s'écartant davantage de la forme sphérique.

Toutefois, la résistance des mortiers desséchés est beaucoup inférieure à celle des produits argileux, les particules qui les constituent étant irrégulières et non lamellaires, comme c'est le cas pour les argiles. Ceci s'entend toutes choses égales, bien entendu, et abstraction faite des réactions chimiques qui peuvent se produire pendant le durcissement.

Toutes ces pâtes durcissent par suite de l'évaporation de l'eau d'imbibition et subissent conséquemment le phénomène du retrait, c'est-à-dire se contractent par suite de la disparition totale ou partielle de l'eau de gâchage.

II. *Durcissement par suite de la combinaison de l'eau avec la matière gâchée.* — Les substances chimiques peuvent se combiner avec l'eau de deux façons :

1<sup>o</sup> Elles peuvent former avec elles un corps complètement nouveau ; la combinaison est alors très vive, accompagnée de chaleur, etc. Le corps, mis en présence de l'eau, a, dans ce cas, pour le dissolvant une affinité telle qu'il se combine avec lui avant toute dissolution préalable ; tel est l'exemple de la chaux et de la baryte. Ces corps, en se combinant avec l'eau, augmentent considérablement de volume et se désagrègent ;

2<sup>o</sup> Il peut se faire que le corps, tout en pouvant entrer en combinaison avec l'eau soit susceptible de s'y dissoudre préalablement ; c'est le cas des sels anhydres tels que  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , etc.

Par évaporation de leurs solutions, ces corps cristallisent avec de l'eau ; celle-ci est dite de cristallisation, et la combinaison est appelée combinaison moléculaire.

Si l'on pouvait dissoudre du sulfate de chaux ou du sulfate de cuivre anhydres dans la quantité d'eau voulue pour que par combinaison de cette eau avec la quantité de sel anhydre en solution, il se forme exactement  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{aq.}$  ou  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{aq.}$ , il est de toute



évidence que le mélange d'abord pâteux se solidifierait complètement.

En réalité, la chose est rarement possible, ces corps n'étant généralement pas assez solubles. Pour obtenir leur dissolution complète, on est le plus souvent obligé d'employer un excès d'eau; alors se pose la question suivante: le corps hydraté est-il plus soluble ou moins soluble dans l'eau que le sel anhydre?

Dans le premier cas, il ne pourrait évidemment être question de durcissement. Dans le second, au contraire, le durcissement se produira d'autant plus rapide et plus parfait que la différence de solubilité entre le sel anhydre et le sel hydraté sera plus forte. C'est généralement le cas, à froid, des composés dans lesquels l'eau existe sous forme de combinaison moléculaire. Ainsi, le sulfate de soude hydraté,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ , est beaucoup moins soluble que le sulfate de soude dépourvu d'eau de cristallisation:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Voici le tableau de solubilité des trois sulfates de soude:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ , en rapport avec la température:

Températures en centig.	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ dissous %	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ dissous %	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ dissous %
0°	»	36,85	11,35
10°	53	60,2	22,70
20°	52,8	84,36	44,38
26°	51,3	103,4	68,10
33°	49,7		115,32
34°	49,5		124,85
50°	46,8		
103°	42,6		

Ce tableau indique que le sel anhydre devient de moins en moins soluble à mesure que la température s'élève, tandis que c'est exactement le contraire pour les sels hydratés, le sel à 7 molécules d'eau étant plus soluble que le sel à 10 molécules.

Pour que ces chiffres puissent être comparés, ils doivent être exprimés, non pas en sels dissous, mais en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre. Le tableau devient alors:

Températures en centig.	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ % exprimés en sel anhydre	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ % exprimés en sel anhydre	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ % exprimés en sel anhydre
0°	»	19,6	5
10°	53	32	10
20°	52,8	44,7	19,4
26°	51,3	55	30
33°	49,7		50,8
34°	49,5		55
50°	46,8		
103°	42,6		

Comme on le voit, à la température ordinaire, le sulfate hydraté  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$  est de beaucoup le moins soluble des trois, le sulfate anhydre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est au contraire le plus soluble. Dans ces mêmes conditions, le gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ aq}$  est cinq fois moins soluble que le plâtre,  $\text{CaSO}_4$ .

Les solutions de sels anhydres ne sont évidemment pas stables, le sel anhydre se combinant plus ou moins facilement avec l'eau sitôt qu'il existe en solution. Or, le sel hydraté étant beaucoup moins soluble, toutes choses égales, que le sel anhydre, cristallise et la formation du premier cristal amène la cristallisation du tout.

On se trouve en réalité ici en présence de solutions sursaturées, et nous savons que cet état d'équilibre instable peut être rompu par différents agents. Les principaux sont:

1° Un cristal du sel en solution, que ce cristal soit introduit artificiellement ou par le contact de l'air, tenant en suspension des poussières cristallines du même corps, ou bien encore que le sel anhydre dissous présente à sa surface une trace quelconque du sel hydraté. Tel serait le cas, par exemple, dans les conditions ordinaires de la pratique industrielle, le sel anhydre n'étant jamais exempt de petites quantités de sel hydraté. Dans ce cas, il se produira deux phénomènes concurremment et en sens inverse: la dissolution du sel anhydre d'une part, la cristallisation du sel hydraté d'autre part, les deux phénomènes étant absolument indépendants l'un de l'autre. On conçoit, de plus, que la rapidité de la solidification sera d'autant plus grande que le nombre de centres de cristallisation sera plus grand, que, par exemple, le sel employé aura été chauffé moins fort ou moins longtemps pour le rendre anhydre. On conçoit également que la température doit intervenir, les coefficients de solubilité variant avec la température et la chaleur dégagée pouvant être assez considérable dans la solidification de solutions sursaturées. Enfin, les corps étrangers en présence peuvent avoir une influence pour ou contre le durcissement suivant leur nature. Tous ces facteurs expliquent pourquoi on peut obtenir des résultats si différents dans la mise en œuvre de ciments de composition sensiblement la même;

2° L'agitation de la masse;

3° Le frottement de deux corps solides au sein de la solution sursaturée. C'est probablement à cette cause que se rattache la précédente. Tout le monde sait que c'est un moyen fréquemment employé en chimie pour provoquer la cristallisation, témoin la



formation du pyro-antimonié de sodium dans la recherche des sels sodiques. D'un autre côté, l'obtention des précipités en chimie analytique est souvent subordonnée à une agitation préalable.

Contrairement à ce qui se produit lors des pâtes plastiques, les pâtes hydrauliques augmentent généralement de volume par le durcissement. Dans tout produit bien fabriqué, l'augmentation est bien homogène et jamais considérable, tout au moins dans les produits à prise lente.

On remarque que les cristaux formés au sein d'une solution sursaturée présentent toujours une forme asciculaire. Ils peuvent atteindre en longueur plus de 100 fois leur épaisseur. Il en résulte un développement énorme, des surfaces en contact, et par suite une cohésion bien plus considérable, que dans les agglomérations cristallines ordinaires. Lorsque semblable cristallisation se produit, on se trouve donc dans des conditions très voisines de celles des terres plastiques dans lesquelles les particules argileuses sont lamellaires. La multiplication des surfaces vient augmenter considérablement la dureté des produits hydrauliques.

III. *En résumé et comme conclusion* de ce chapitre, on peut annoncer que dans la fabrication des produits hydrauliques, il faut :

1° Partir de mélanges tels que par la cuisson, ils donnent naissance à des réactions chimiques produisant des sels anhydres, susceptibles, en présence d'eau, de se transformer en sels hydratés ;

2° Obtenir des composés anhydres plus solubles dans l'eau que les composés hydratés correspondant et se dissolvant dans l'eau avant de se combiner avec elle préalablement ;

3° Pour les constructions destinées à subir l'action des intempéries, il faut de plus que le sel hydraté ainsi d'ailleurs que les éléments étrangers incorporés dans la pâte soient insolubles dans l'eau et inaltérables par les agents atmosphériques.

On prend aussi en considération les changements d'état allotropiques que peuvent présenter certains composés.

## II

### Composition chimique des ciments.

La composition chimique des ciments est assez complexe ; parmi les éléments constitutifs, il en est un certain nombre qui jouent un rôle vraiment actif.

Voici quelques résultats d'analyses de ciments belges et étrangers :

	CIMENT BELGES						C. FRANÇAIS		C. ANGLAIS		C. ALLEMANDS	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Silice combinée.....	24.85	24.50	24.30	23.80	26.10	24.30	23.30	24.50	23.72	24.07	25.63	23.81
Sable non combiné.....	—	0.60	1.30	—	—	—	—	0.40	—	1.47	1.13	—
Chaux.....	61.44	60.03	60.19	62.32	62.44	64.12	64.07	62.40	54.40	60.23	61.74	57.83
Alumine.....	6.45	8.51	6.13	6.39	5.79	5.33	7.45	7.09	7.73	6.92	6.17	9.38
Oxyde de fer.....	2.70	2.84	3.47	2.51	2.61	2.67	2.95	2.81	5.50	3.41	0.45	5.22
Magnésie.....	0.70	0.88	0.70	0.72	0.79	0.72	0.58	0.85	0.86	0.82	2.24	1.35
Acide sulfurique.....	1.03	1.54	1.13	1.17	0.85	0.74	0.60	0.70	1.12	1.67	1.64	1.11
Perte au feu.....	2.95	1.20	2.70	2.94	1.35	1.95	0.85	1.25	2.80	—	1.60	—

On a constaté que ces ciments étaient bons à l'usage et dans la pratique, il faut autant que possible se rapprocher de cette composition :

22 à 24 0/0 de silice ;

60 à 65 0/0 de chaux ;

6 à 8 0/0 d'alumine ;

2 à 4 0/0 d'oxyde de fer ;

0,5 à 2 0/0 de magnésie ;

0,5 à 1,5 0/0 d'acide sulfurique ;

2 à 4 0/0 d'eau et d'acide carbonique.

Ces chiffres expriment les résultats d'analyses en quelque sorte élémentaires des ciments, en ce sens qu'ils renseignent sur les quantités relatives des

groupes chimiques, basiques et anhydriques, qu'ils renferment. Mais le point le plus intéressant serait certainement de connaître les résultats d'une analyse immédiate, indiquant la façon dont ces groupes sont unis. Cette question n'est pas encore connue d'une façon complète et nous nous bornerons à étudier les différentes combinaisons que les groupes précédents produisent en réagissant les uns sur les autres dans les proportions dans lesquelles on les rencontre dans les ciments et les propriétés intéressantes que ces composés peuvent présenter.

(A suivre).



## La Pasteurisation des vins et leurs maladies

(Suite)

### II. Maladies dues à des ferments anaérobies (suite).

Cette maladie semble avoir une prédilection toute particulière pour les vins blancs, chez qui elle est fréquente, alors qu'elle est rare dans les vins rouges.

Sa caractéristique est de rendre le vin visqueux, souvent la surface libre du vin se recouvre d'une matière huileuse et mucilagineuse. Si l'on agite le liquide il dégage de l'anhydride carbonique et semble reprendre momentanément son état normal. Ainsi que l'a fait remarquer Pasteur, la maladie se déclare dans les tonneaux ou dans les bouteilles les mieux bouchées.

Voici, d'après M. Malvezin qu'elle était anciennement l'opinion des œnologues sur cette maladie : « Pour concevoir, dit Chaptal, cette dégénération des vins, il faut se rappeler les principes que nous avons déjà développés sur la fermentation. J'ai observé que les deux principes nécessaires à la fermentation étaient le sucre et un ferment qui se rapproche du gluten animal. J'ai ajouté que pour que cette fermentation fut complète, il fallait qu'il existât une juste proportion entre ces deux substances. Si le gluten prédomine, il en reste une partie dans le vin, qui peut s'en dégager, et c'est cette substance qui forme la graisse dans les vins faibles ».

On le voit, ces idées, qui ont été reprises par M. François, étaient un peu vagues ; il était réservé à Pasteur de nous renseigner scientifiquement sur la nature même du mal. Il a reconnu en effet que la cause de cette maladie résidait dans un ferment filamenteux, qui apparaît sous l'objectif du microscope en filaments de petits globules sphériques réunis en chapelets. Ces ferments se réunissent souvent en une masse gélatineuse et mucilagineuse formant, suivant le mot expressif de M. Malvezin, comme « une véritable peau glissante au toucher », pellicule ou couenne ressemblant beaucoup à la mère du vinaigre. — On donne quelquefois à cette substance le nom de *glutine*.

D'après Pasteur la graisse serait une fermentation accessoire due au développement d'un parasite dont le germe doit être emprunté au raisin et probablement à certains grains de raisins qui ont pourri sur

le cep par le fait de ce même parasite, ou de l'une de ses variétés ou métamorphoses.

Comme les vins blancs sont presque les seuls à contracter la graisse et que la vinification en blanc se différencie très nettement de la vinification en rouge par ce fait que le moût ne fermente pas avec la grappe, on a cherché à attribuer la tendance qu'ont ces vins à contracter la graisse à leur faible teneur en tanin. Les vins blancs seraient altérables par ce ferment, s'ils ne contiennent au minimum cinq décigrammes d'acide tannique par litre et le docteur Cazalès a qui on doit cette intéressante remarque ajoute : « On sait que pour faire les fameux vins de Champagne, on est dans l'usage d'ajouter au vin deux décigrammes de tanin par litre de vin ». Il est bon de signaler d'autre part que le ferment de la graisse ne peut se développer dans un vin contenant plus de 42 p. 100 d'alcool.

Comme le ferment de cette maladie ne peut se développer qu'en présence de glutine on a proposé comme remède curatif de « supprimer l'aliment pour tuer ce champignon ».

Le meilleur remède nous semble être un bon tanisage et une pasteurisation soignée. L'action de la chaleur sur le ferment est en effet des plus marquées ; on doit à M. Gayon, le distingué professeur de Bordeaux, d'intéressantes expériences sur ce sujet. Il a reconnu que qu'elle que soit la composition du vin, une température de 62° tue radicalement le ferment en moins d'une minute. On opérera donc une pasteurisation à 70° environ après addition d'une forte dose de tanin ou d'Oenotannin d'Appert.

*Maladie de la pousse.* — Suivant M. A. Gauthier, la pousse se distinguerait de la tourne par ce fait que la tourne a lieu avec production d'acide tartroïque et d'acide lactique, alors qu'avec la pousse il y a absence de ces derniers, mais production d'anhydride carbonique et d'acide propionique.

Pour M. Duclaux, toute fermentation du tartre qui se fait avec dégagement d'anhydride carbonique pur et production d'acide acétique et propionique doit être appelée maladie de la pousse.

D'après Pasteur, cette maladie serait due à un filament d'une ténacité extrême, mais de longueur variable, formant en général, des amas mucilagineux, enchevêtrés les uns dans les autres et se tenant en fils muqueux.

La pousse atteint tous les vins, mais à l'inverse de la graisse ses préférences vont aux vins rouges, et spécialement aux vins faibles et de mauvaise année ; elle apparaît aux changements de température et au



moment des variations atmosphériques qui font remonter la lie.

Le vin atteint, suinte à travers les douves du fût qui le renferme et exerce de fortes pressions contre les parois. Le vin poussé est louche, désagréable à la vue, à l'odorat, au goût. Il est légèrement piquant au sortir du fût, mais devient fade et plat en quelques instants.

Un des signes les plus caractéristiques de cette maladie est indiqué par M. G. Jacquemin (*Les fermentations rationnelles*) : « mettant un peu de ce vin dans un tube à essai ou dans un verre étroit, une flûte à champagne par exemple, et si l'on agite doucement, on remarque dans la masse des ondes soyeuses qui se déplacent et se meuvent dans tous les sens ».

Le seul remède préventif est une bonne fermentation.

Comme remède curatif, il en existe plusieurs. Il faut agir dès le début de la maladie ; quand la maladie est trop avancée, il n'y a plus qu'à distiller le vin, ce qui constitue une perte brute.

M. Wieumann recommande le traitement chimique suivant : ajouter par pièce un litre d'alcool rectifié à 90° ou deux litres de cognac, en ayant soin de verser doucement par la bonde et sans remuer. L'alcool se mélange ainsi peu à peu au vin et précipite les germes de la pousse. Quand la maladie est très avancée, on peut essayer un soutirage du vin avec addition de 10 à 20 grammes d'acide tartrique, 10 à 20 grammes de crème de tartre, et 3 à 4 grammes de tanin par hectolitre. On laisse reposer et on colle. On coupe ensuite par un gros vin.

La pasteurisation se recommande également dans le cas de la pousse et paraît être le seul remède réellement efficace ; elle peut être faite seule ou après addition de crème de tartre ou d'acide tartrique.

*Maladie de la tourne.* — Cette maladie due à un ferment anaérobie, a longtemps été confondue avec la pousse. Ici, il n'y a pas de dégagement gazeux comme avec cette dernière ; le vin prend une couleur brun chocolat, sa matière colorante profondément altérée, se précipite, et le liquide demeure, en dernière analyse, brun jaunâtre, orange.

Au point de vue chimique, la tourne est caractérisée par la formation d'acide tartrique et d'acide lactique, aux dépens de l'acide tartrique et de ses dérivés ; il y a également formation d'acide acétique, modification de la forme tanin et de la couleur.

D'après M. Armand Gauthier, voici les modifications graduelles que subit le vin à partir de la décu-

vaision : pour commencer le vin semble normal, mais quelques mois après la décuvaision, il jaunit, et si on le soulève, si on l'expose à l'air, même pendant fort peu de temps, il se trouble fortement, sa matière colorante se précipite et brunit ; lorsqu'on filtre le vin ainsi atteint il se développe une odeur et la couleur d'un sirop cuit acidulé et tant soit peu amer.

*Traitement.* — Quand la maladie est peu accentuée, il faut, avant toute manipulation, séparer le plus tôt possible la partie indemne de celle contaminée, ce qui se fait facilement par décantation, le foyer de l'infection se trouvant toujours à la partie inférieure du tonneau et le mal s'étendant toujours de bas en haut. Ce premier traitement préalable fait, il faut reconstituer le vin, c'est-à-dire lui redonner les éléments détruits par le ferment : acide tartrique, crème de tartre.

On ajoute au vin de 20 à 50 grammes d'acide tartrique et de 10 à 20 grammes d'acide citrique par hectolitre. Quelques jours après on fait une addition de tanin, 3 à 4 grammes par hectolitre et le lendemain, on opère un collage. Enfin, il convient de soutirer le vin dans des fûts légèrement soufrés, au bout d'une quinzaine.

Quand la maladie est très avancée, il faut opérer un filtrage, et ensuite une refermentation par les levures sélectionnées après addition d'acide tartrique et de tanin. On peut également pasteuriser le vin après addition des éléments soustraits par le ferment, et, ensuite, opérer un bon coupage.

*Maladie de la mannite.* — Cette maladie a fait beaucoup parler d'elle dans ces dernières années et a donné lieu de divers côtés à de grosses contestations.

La mannite  $C_6H_{14}O_6$ , est un alcool polyatomique du groupe des hexites, c'est une substance sucrée, non fermentescible, découverte par Proust en 1806 dans la manne du frêne (*Annales de Chimie et de Physique*, 57-131) ; depuis lors elle a été signalée dans une foule d'autres produits (Voir notamment : MAQUENNE, *Les sucres et principaux dérivés*, p. 130 et 131). La manne du commerce, qui contient de 30 à 45 p. 100 de mannite, s'extrait du suc du *fraxinus ornus* et du *fraxinus rotundifolia*. On l'extrait également avec avantage de certains champignons deséchés et en particulier de l'*Agaricus integer* ; Strecker en a obtenu de grandes quantités en évaporant les eaux mères de la préparation de l'acide lactique par le procédé Beusch (*Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 39-56). En 1863, Prat, chimiste œnologue bordelais, découvrit la mannite dans les vins au château Yquem.



M. Carles, le chimiste bien connu de tous ceux qui s'occupent d'œnologie, constata en 1891, la présence de la mannite dans les vins d'Algérie et en attribua la présence à une addition frauduleuse de vin de figues, contenant de 6 à 8 grammes de mannite par litre.

Dans les vins naturels, la mannite provient le plus souvent d'une fermentation visqueuse, dite fermentation mannitique, des sucres de la famille du glucose, avec hydrogénation. Le ferment mannitique diffère de celui de la tourne, par sa forme, par ses dimensions et le mode de groupement de ses articles. Il est constitué par des bâtonnets très courts, immobiles, en amas difficiles à désagréger [Gayon et Dubourg, *Annales de l'Institut Pasteur*, t. II, 1893].

Le ferment mannitique se développe exclusivement dans les vins contenant encore du sucre. Par elle-même la mannite ne constitue pas un danger, car ainsi que l'a fait remarquer avec juste raison le docteur Carles, un vin contenant jusqu'à 6 grammes de mannite par litre, peut constituer un très bon vin. L'inconvénient grave réside dans la coexistence de ferments pathogènes abondants. Quoique insensible à l'action de la levure vineuse, la mannite peut-être attaquée par un certain nombre d'organismes inférieurs.

Le *mycoderma aceti*, le *bacillus butylicus* de Pitz donnent de l'alcool butylique normal et des acides de la série grasse, parmi lesquels dominent l'acide butyrique. Enfin d'autres ferments dont la nomenclature nous entraînerait trop loin, donnent de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'acide succinique, de l'acide carbonique, etc., etc..., acides qui ont été caractérisés dans le domaine pratique par les mots d'*aigre doux* et de *louche persistant*.

Comme remède préventif, on doit effectuer la fermentation des vins sujets à la mannite à l'aide de levures sélectionnées, il est également très utile de relever l'acidité totale par une addition de 20 à 30 grammes d'acide tartrique par hectolitre. Le seul moyen d'opérer curativement est d'effectuer une bonne pasteurisation. Un moyen réussissant également très bien avec les vins fortement mannités, c'est de les couper par moitié avec des vins un peu maigres et de pasteuriser le tout.

H.-C. C.

M.-E. Pozzi Escot.

(A suivre).

4<sup>e</sup> CONGRÈS DE CHIMIE APPLIQUÉE (PARIS, 1900)

## SUR LA RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

### DES HUILES VÉGÉTALES

Par M. Ferdinand JEAN.

Le rapport que M. Halphen a présenté à la 1<sup>re</sup> section du Congrès de Chimie appliquée a, entre autres mérites, celui de marquer l'état actuel de la question de la recherche des falsifications des huiles végétales.

Le procédé indiqué par M. Halphen pour la détermination des acides gras libres dans la matière grasse, est beaucoup plus exact et plus commode que le procédé Burysten, et il est appelé à remplacer avantageusement ce dernier.

Pour la recherche de l'huile de coton, la réaction trouvée par M. Halphen est très précieuse; elle est en effet caractéristique et son exécution ne paraît pas comporter de causes d'erreurs; j'estime cependant qu'il ne serait pas sage d'abandonner le procédé Becchi, ou plutôt l'essai de réduction au nitrate d'argent (puisque le réactif Becchi primitif comportait l'emploi d'huile de colza), parce que toutes les huiles de coton ne sont pas également actives à l'égard des deux réactifs, ce qui provient très probablement du mode d'épuration auquel l'huile de coton a été soumise.

M. Milliau a montré que des impuretés contenues dans certaines huiles d'olive peuvent conduire à des appréciations erronées, quand on opère la recherche du coton et du sésame directement sur l'huile, et il a recommandé d'effectuer les recherches sur les acides gras résultant de la décomposition de l'huile saponifiée, en insistant sur l'importance qu'il y a à opérer sur les *acides gras émulsionnés et non fondus* et à réduire leur lavage au strict nécessaire; car on constate, est-il écrit dans le rapport de MM. Muntz, Durand et Milliau, sur la recherche des falsifications des huiles végétales, inséré dans le Bulletin officiel du Ministère de l'agriculture « *que des lavages répétés éliminent tous les produits aldéhydiques qui déterminent la réaction.* »

En se conformant aux prescriptions de ce rapport, pour la séparation des acides gras, il peut rester une incertitude dans l'esprit de l'opérateur; s'il n'obtient qu'une faible réaction, il peut craindre de n'avoir pas lavé suffisamment pour enlever toutes les impuretés.

Si, au contraire, il n'obtient plus de réaction, il



peut se demander s'il n'a pas enlevé, par les lavages, les corps aldéhydiques, producteurs de la réaction.

Le procédé, préconisé en ces derniers temps par MM. Tortelli et Ruggieri, ayant pour objet de concentrer dans les acides gras liquides le corps réducteur du coton et le corps chromogène du sésame, en assurant l'élimination des impuretés, sans faire courir les risques de diminuer la sensibilité des réactions, semble être préférable à la modification recommandée par M. Milliau.

Si l'on considère que, dans le procédé Tortelli et Ruggieri l'élimination des acides gras concrets ne peut pas avoir pour effet d'augmenter d'une façon appréciable la sensibilité des réactions, puisque l'huile d'olive ne contient que 7 à 9 0/0 d'acides concrets, on peut se demander si ce procédé n'est pas bien long et bien compliqué pour les avantages qu'on en peut retirer.

Cependant, deux procédés me paraissent particulièrement intéressants dans le travail de MM. Tortelli et Ruggieri; c'est que les corps réducteurs du coton et le corps chromogène du sésame ne se trouvent que dans les acides gras liquides et que ces corps ne semblent pas être des composés aldéhydiques solubles dans l'eau, selon l'opinion de MM. les rapporteurs du Ministère de l'Agriculture.

En effet, dans le procédé Tortelli et Ruggieri, le savon de plomb est lavé avec 500 cc. d'eau et les acides gras, mis en liberté, sont lavés avec 120 cc. d'acide chlorhydrique à 10 0/0, puis à l'eau acidulée, puis enfin à l'eau distillée; il semble donc que, dans ces conditions, tous les composés aldéhydiques auraient dû être éliminés par des lavages aussi abondants et que la recherche du coton et du sésame devrait donner des résultats négatifs; or, il n'en est pas ainsi, puisque MM. Tortelli et Ruggieri affirment que leur procédé permet de déceler 1 0/0 d'huile de coton.

Au moment où MM. Tortelli et Ruggieri publiaient leur procédé, j'avais eu l'occasion de m'occuper de la même question et j'avais constaté qu'en saponifiant l'huile de coton et l'huile de sésame et en précipitant leur savon par l'eau saturée de sel, je n'avais pu obtenir ni avec l'eau de lavage convenablement épurée, ni avec leur distillation, les réactions du sésame et du coton, et que j'arrivais aux mêmes résultats négatifs, lorsque je décomposais la solution de savon par un acide, en présence d'éther de pétrole, alors qu'au contraire les acides gras, bien que lavés largement, fournissaient nettement les réactions

du coton et du sésame, par les réactifs Halphen, Becchi et Camoin.

Il semble donc qu'en tirant parti des observations de MM. Tortelli et Ruggieri et de celles que je viens de rappeler, on pourrait saponifier l'huile suspecte, décomposer la solution du savon par un acide, agiter dans une boule à robinet avec de l'éther de pétrole, puis après lavage de la solution étherée et évaporation de l'éther, se servir des acides gras, ainsi purifiés, pour la recherche du coton et du sésame.

Pour me rendre compte de la valeur des procédés et de leur sensibilité, j'ai ajouté dans de l'huile d'olive 10 0/0 d'un mélange par quarts de coton, de sésame, d'arachide et d'œillette; l'huile mélangée contenait donc 2 gr. 5 0/0 de chaque sorte d'huile adultérante.

A l'essai direct de l'huile mélangée, le réactif Halphen a fourni une faible coloration orangée, appréciable surtout par comparaison avec l'huile non traitée, le nitrate d'argent a été réduit nettement et l'acide chlorhydrique sucré, ainsi que l'acide furfurolé, ont fourni la coloration groseille caractéristique du sésame.

En opérant les mêmes essais sur les acides gras séparés conformément à la modification Milliau, le réactif Halphen n'a rien donné, le nitrate d'argent a accusé une coloration brunâtre de l'acide gras et le réactif Camoin a fourni un résultat négatif. Ce mode d'obtention des acides gras paraît donc avoir pour effet de diminuer la sensibilité à l'égard des réactifs.

Avec les acides gras séparés en présence de l'éther de pétrole, le réactif Halphen a donné une très légère coloration orangée, visible surtout par comparaison avec l'huile type; le nitrate d'argent, une réduction, et le réactif Camoin une coloration groseille, les acides gras, séparés par le procédé, ont donc gardé leur action réductrice et chromogène.

N'ayant pas eu l'occasion d'appliquer ce procédé aux huiles à réactions anormales, comme celles signalées par M. Milliau, je ne puis me prononcer sur son efficacité dans ces cas spéciaux; je me borne à l'indiquer, en espérant qu'on pourra l'expérimenter sur les huiles de Tunisie.

En présence d'huile fraudée par addition d'un mélange de plusieurs sortes d'huiles, les réactions chromogènes peuvent fournir des indications douteuses ou même négatives, si la dose de chaque huile ajoutée est à la limite de sensibilité des réactifs, et cependant l'huile peut, comme le mélange qui a servi



aux essais rapportés plus haut, contenir 8 à 10 0/0 d'huiles aduiterantes. Dans ce cas, la densité et le degré à l'oléoréfractomètre permettront de déceler la fraude, puisque toutes les huiles végétales ont une déviation optique supérieure à celle de l'huile d'olive. Ainsi on a trouvé pour l'huile mélangée contenant 2 gr. 5 0/0 de coton, de sésame, d'œillette, d'arachide et 90 0/0 d'huile d'olive :

	Huile mélangée	Huile pure
Densité .....	919	916
Oléoréfractomètre.	+ 4°	+ 1/2 degrés.

## TEINTURE DU CUIR

Communication par M. le Professeur PROCTER du Laboratoire des Industries du Cuir du Yorkshire Collège de Leeds.

La chimie de la teinture du cuir est assez complexe. La fibre du cuir ne présente pas une constitution uniforme ; elle s'est combinée et modifiée de différentes façons au cours des manipulations qui avaient pour objet de la faire passer de l'état de peau brute à celui du cuir fabriqué.

La teinture dépend de l'action combinée de forces que nous distinguons d'une façon un peu grossière en forces physiques et en forces chimiques, sans pouvoir cependant établir une ligne de démarcation définie entre les deux groupes. Dans l'étude actuelle, le sujet sera étudié tout spécialement au point de vue chimique.

La constitution de la fibre gélatineuse de la peau est inconnue, mais il est permis d'établir en principe que semblable aux amides acides, produits immédiats de sa décomposition, elle contient en même temps des groupes acides et des groupes basiques et que par suite, elle est douée d'affinité à la fois pour les acides et pour les bases. On sait par exemple que la fibre neutre est capable d'absorber l'acide sulfurique d'une solution déci-normale avec une puissance telle, que le liquide restant après la combinaison n'exerce plus aucune action sur le papier de teinture de tournesol. La même fibre absorbera les alcalis avec une avidité peut-être égale. Elle sera donc teinte rapidement par les matières colorantes basiques ou acides et même dans bien des cas, elle décomposera leurs sels, prenant la teinte caractéristique de la matière colorante à l'état libre mais pouvant en même temps fixer après leur mise en liberté la base ou l'acide combinés primitivement avec la matière colorante. Différents procédés

de tannage consistent en une fixation, sous certains points analogues, de bases et d'acides faibles sur la peau et l'on peut préjuger, comme le confirme du reste l'expérience qu'ils modifieront profondément les propriétés fixatrices de la couleur de la fibre originale. Quant à prévoir à priori quels seront les résultats particuliers de tel ou tel procédé particulier de tannage la chose est assurément moins facile.

Dans le tannage végétal ordinaire la fibre fixe librement les tanins, qui sont on le sait, de nature acide. Il n'est donc pas étonnant que le cuir préparé à l'aide de tanins végétaux fixe très facilement les couleurs basiques ; ce résultat paraît d'autant plus logique que la plupart de ces couleurs basiques forment des composés insolubles avec les acides tanniques ; selon toute probabilité, la teinture s'effectue principalement dans ce cas par la formation de laques de tanin et de couleur sur la fibre plutôt que par la fixation de la couleur basique entrant réellement en combinaison avec la matière originale de la peau.

Il faut toutefois noter que la peau même tannée à fond ne perd en aucun cas son affinité pour les matières colorantes acides. La plupart d'entre elles teindront la peau quand bien même elles se présentent, non plus à l'état libre, mais à l'état de combinaison sous forme de sel ; il est cependant possible que dans ce dernier cas, l'acide tannique ait pour fonction de saturer la base alcaline avec laquelle la couleur acide se trouvait combinée.

En Allemagne, les matières colorantes basiques extraites du goudron de houille sont employées sur une large échelle dans la teinture des cuirs préparés avec des tanins végétaux, en raison de l'intensité de leur pouvoir colorant et de la rapidité avec laquelle elles sont absorbées par la peau.

En Angleterre au contraire où le plus grand nombre des peaux sont teintes en un seul bain d'une plus longue durée, les couleurs acides sont employées de préférence parce qu'elles donnent une plus grande égalité de ton et qu'elles ont moins de tendance à « bronzer ».

Il ne faut pas oublier, toutefois, que si la peau est formée de fibres gélatineuses, elle est couverte à sa surface extérieure d'une membrane d'une extrême ténuité appelé « hyaline » ou couche vitrée, qui dans l'animal vivant sépare la partie principale de la peau de l'épiderme.

Cette couche dont la chimie est inconnue, réagit sur les matières colorantes, d'une façon tout autre que ne le font les fibres gélatineuses ; probablement aussi elle absorbe moins les couleurs basiques que



ne le fait la peau elle-même ; au contraire elle absorbe probablement davantage les anhydrides colorés des tanins et peut-être aussi les couleurs acides en général.

Au point de vue des résultats elle prend une teinte plus foncée dans le tannage, une teinte moins foncée avec l'emploi des couleurs basiques et comme cette couche s'altère avec la plus extrême facilité, dans les opérations préliminaires du pelamage et de l'ébourrage, l'irrégularité de nuance qui en résulte, constitue un défaut sérieux, accentué principalement avec les couleurs basiques.

Le « bronzage » est un effet de dichroïsme produit par la réflexion de la lumière sur la surface d'un certain nombre de matières colorantes, donnant une nuance complémentaire de celle du rayon lumineux réfracté par ces matières colorantes et réfléchi par la peau ; il n'est pas particulier aux couleurs basiques, mais il est généralement plus marqué avec ces dernières couleurs qu'avec les couleurs acides.

En raison de leur grande affinité pour les tanins et par suite de la rapidité avec laquelle elles se fixent sur la peau, les couleurs basiques ont une tendance à teindre d'une façon irrégulière ; elles ne pénètrent pas suffisamment dans le cuir, et si toute trace de tanin soluble n'a pas été éliminée, par des lavages répétés avant la mise en teinture, ce tanin insoluble se combine avec le bain, forme des précipités insolubles de laques de tanin, qui gâtent la couleur et adhèrent à la surface du cuir.

On peut amoindrir l'inconvénient résultant de la fixation trop rapide des couleurs basiques sur la peau en acidifiant le bain de couleur à l'aide d'acides faibles tels que l'acide acétique ou l'acide lactique. On peut prévenir la précipitation de laques de tanin dans le bain en fixant le tanin au préalable à l'aide de tartre émétique ou de quelque autre sel métallique.

Les irrégularités de nuance et le défaut de pénétration suffisante peuvent se produire aussi avec les couleurs acides : dans d'autres cas au contraire l'affinité de la matière colorante peut être trop faible pour permettre un épuisement rationnel des bains de teinture.

L'addition de sels d'acides faibles, tels que les tartrates, ou de sels qui comme le sulfate de soude sont susceptibles d'un haut degré d'hydratation diminue la rapidité de la teinture. D'autre part les acides en général rendent la teinture plus rapide, le sel marin produit une action analogue en diminuant la solubilité des matières colorantes. Il est préférable d'ajouter aux bains de couleur des acides faibles tels que

l'acide acétique ou l'acide lactique ou des sels acides tels que le bisulfate de soude, plutôt que les acides forts tels que l'acide sulfurique. Si l'on emploie ce dernier acide, il faut l'éliminer dans la suite des opérations avec le plus grand soin.

La détérioration rapide des peaux à reliure et des cuirs d'ameublement est assurément due à l'usage inconsidéré de l'acide sulfurique dans les opérations de purge ou de teinture. Dans le cas même où l'acide sulfurique a été complètement éliminé, cet acide a saturé complètement toutes les bases qui, comme la chaux, se trouvent dans le cuir en combinaison avec des acides faibles et ne peuvent plus, comme d'habitude, agir comme préservatif contre les acides produits par la combustion des gaz et du charbon.

Les couleurs naturelles polygénétiques c'est-à-dire provenant de l'apposition successive de différentes matières colorantes se modifiant les unes les autres, étaient universellement employées dans la teinture des cuirs préparés à l'aide de tanins végétaux ; on ne les emploie plus guère aujourd'hui autrement que pour la teinture en noir.

Il est difficile de mordancer le cuir d'une façon convenable pour ces matières colorantes, elles ont une affinité naturelle pour la peau, on les applique tout d'abord dans leur état original, on les tourne ensuite dans les différents tons demandés au moyen d'aluns ou de sels de fer, de chrome et d'étain, qui agissent non seulement sur la matière colorante absorbée, mais souvent aussi sur le tanin et les principes colorants dérivés du tanin.

Pour la teinture en noir, l'on a recours de plus en plus aux couleurs extraites du goudron de houille souvent employées seules, et souvent aussi dans le but de foncer les couleurs à base de fer. On peut recommander le noir CL de la maison Clauss et Ree ; la Corvaline de la Compagnie Badische, le noir Naphthylamine, le gris d'aniline et le bleu noir Naphthol de la maison Casella.

Les noirs extraits du goudron de houille sont pour la plupart des violets foncés plutôt que des noirs absolus ; on leur donne du fond, par des mélanges appropriés de jaune et de brun. Ce procédé a été employé dans la préparation de deux ou trois des couleurs mentionnées ci-dessus. En dehors de l'emploi des couleurs extraites du goudron, la teinte noire s'obtient généralement par l'action du fer ou du chrome sur le tanin même du cuir, ou sur le bois de campêche.

Il arrive souvent que le cuir est gras, dans ce cas on n'arrive à former d'une manière satisfaisante une



laque de tanin ou de campêche qu'en absorbant au moyen d'une base, l'acide du sel de fer devenu libre ; les peaux sont brossées ou plongées dans une infusion de campêche, alcalinisée au moyen de soude ou d'ammoniaque ; souvent aussi on traite préalablement le cuir au moyen de solutions de soude ou d'ammoniaque. Il ne faut pas oublier que ces solutions exercent une action énergique sur le cuir et le rendent cassant ; on doit prendre toutes les précautions possibles, pour ne pas dépasser le degré de concentration nécessaire. Le traitement alcalin n'a pas seulement pour objet de permettre une pénétration égale de la couleur sur la surface du cuir, mais d'empêcher en même temps une pénétration trop profonde en précipitant rapidement les laques de couleur.

Depuis quelque temps on demande que les cuirs soient entièrement traversés par la teinture, dans ce cas il peut être préférable de renverser l'ordre des opérations.

On commence alors par une solution faible de sel ferreux additionnée quelquefois d'acétate de soude ou de tartrate de potasse ; on termine avec une solution alcaline de campêche (sans alcali, en effet, il est impossible de faire rendre au bois tout son principe colorant). L'emploi des sels de fer ne donne pas de bons résultats au point de vue de la durée du cuir, par suite, il est important de ne pas les employer en excès, de saturer les acides forts qu'ils contiennent, au moyen de bases permanentes et chaque fois que la chose est possible, de les éliminer au moyen de lavages répétés.

La fleur des cuirs noircis au moyen de fer finit presque toujours par perdre sa couleur noire et prend une teinte brune ou rouge selon qu'on a employé du tanin ou du campêche ; elle devient en même temps sans résistance et cassante.

Ce résultat, est dû en grande partie à l'action oxydante des oxydes de fer. La lumière réduit ces oxydes à l'état métallique ; ils cèdent alors leur oxygène aux matières organiques avec lesquelles ils sont combinés ; dans l'obscurité ils reprennent leur oxygène et cette double transformation se répète indéfiniment dans les deux sens. Il faut par conséquent que les matières organiques se trouvent en excès sur la peau, que le fer au contraire soit en combinaison stable et réduit à la plus petite proportion possible.

Ces considérations sont trop souvent perdues de vue dans la pratique. Les inconvénients signalés ci-dessus s'accroissent tout spécialement lorsque le noir s'obtient par les sels de fer employés seuls et sans

application de bois de campêche. Une partie du tanin disparaît et l'oxyde ferrique se combine peut-être avec la fibre même de la peau formant ainsi un cuir tanné au fer, de nature friable et cassante. L'inconvénient se trouve au contraire pallié en partie si l'on a recours à des solutions alcalines de sumac, gambier ou campêche avant et après l'application du fer. Dans la pratique, les noirs de fers reçoivent une couche d'huile comme finissage. Cette opération leur donne plus de fixité, elle forme un savon de fer stable et protège les laques du contact de l'air.

L'emploi du savon, dans la teinture en noir n'est assurément pas chose nouvelle. Peut-être devrait-on l'étudier avec plus de soin. Les savons durs de soude et d'acide stéarique forment un excellent finissage quand on n'a pas besoin de beaucoup de brillant. On passe la gelée ou pâte de savon au moyen d'une brosse douce et fine ; on laisse sécher et l'on polit à l'aide d'une flanelle, d'une brosse ou d'une glace. Un certain nombre de couleurs acides sont solubles dans ces gelées ou pâte de savon qui dès lors peuvent être employées pour l'opération même de la teinture.

Un finissage analogue mais plus dur et susceptible d'être glacé et d'acquies un très beau poli s'obtient en faisant dissoudre de la laque résineuse (en anglais shellac), dans une solution étendue de borax ou d'ammoniaque. Ces deux finissages diminuent la tendance des noirs de fer à se salir ou s'effacer, effet dû à la précipitation de laques de fer restant en liberté à la surface au lieu d'entrer en combinaison avec la fibre de la peau. Cet inconvénient est surtout gênant quand on emploie des « encres » ou noirs tout faits en une solution, ou, quand le mordant et la matière colorante peuvent se mélanger à la surface de la peau. Ces « encres » sont généralement composées de sels de fer, de campêche ou de tanin mélangés avec des noirs d'aniline. Tout naturellement la laque de couleur se forme par oxydation.

On n'emploie guère le chrome pour la teinture en noir destinée aux végétaux ; il ne produit une réaction noire qu'avec le campêche ; les composés du chrome et de tanin n'ont aucune valeur tinctoriale. D'autre part, les bichromates employés en excès attaquent le cuir.

Toutefois pour la teinture en noir sur les peaux autres que celles préparées avec des tanins végétaux, le chrome conserve toute son importance ; le campêche est en effet la principale matière colorante employée, combiné parfois avec le tanin et addi-



tionné souvent de quercitron ou de fustel pour corriger la teinte blanche résultant de la fixation des laques de chrome et de campêche, ou de campêche et de fer.

Dans la peau tannée à l'alun le pouvoir fixateur de la fibre originale se trouve moins modifié qu'il ne l'est dans la peau préparée aux tanins végétaux. Quelle que soit la théorie applicable aux tanins végétaux, on peut avancer sans crainte que les influences physiques agissent avec moins d'importance que les influences chimiques sur les peaux préparées à l'aide de sels minéraux. La quantité de sel absorbée dépend en grande partie de la concentration des solutions, et dans la mégisserie ordinaire à l'alun une proportion importante d'alumine peut être éliminée par voie de simple lavage. La présence du sulfate de potasse n'influe en rien sur l'opération, mais le sulfate d'alumine paraît être absorbé comme un sel normal.

L'alun ou le sulfate d'alumine employés seuls en l'absence du sel marin ne suffisent pas pour tanner les peaux, la quantité absorbée est trop petite et la fibre se gonfle sous l'action de l'acide. La présence du sel marin facilite une plus grande absorption et empêche le gonflement.

Il ne faut pas expliquer l'opération de la mégisserie par la formation de chlorure d'aluminium; évidemment il y a formation de ce dernier corps, mais il a été prouvé que l'action du chlorure d'aluminium en l'absence du sel marin ne donne pas de meilleurs résultats que l'action de l'alun seul.

On sait depuis longtemps que le sel marin empêche le gonflement de la peau par les acides, sans diminuer en rien l'absorption de ces derniers corps; l'explication de ce phénomène se trouve dans la théorie osmotique moderne.

La peau traitée de la sorte est convertie en cuir mégissé, mais si le sel est éliminé au moyen de lavages, elle revient à l'état de nerf gonflé par les acides. Selon toute probabilité bien que l'acide et l'alumine soient absorbés en proportions équivalentes, ces deux corps se trouvent dissociés et se fixent sur des groupes d'atomes différents dans la molécule de gélatine; l'effet du sel est de permettre l'absorption de l'acide sans gonflement et au point de vue osmotique d'accroître le pouvoir de dissociation du nerf de la peau. Si en place d'une solution de sel normal d'alumine, on emploie une solution d'un sel basique que l'on peut obtenir par exemple en neutralisant une partie de l'acide sulfurique au moyen de soude, on peut obtenir un tannage satisfaisant sans employer de sel marin, le

sel basique est absorbé et les lavages à l'eau exercent beaucoup moins d'action sur le cuir ainsi obtenu.

Dans le cas analogue du tannage au chrome le composé basique peut être presque entièrement, sinon tout à fait débarrassé du restant d'acide, en lavant la peau avec des solutions alcalines, il reste alors un cuir extrêmement résistant, même à l'eau bouillante. Un résultat à peu près semblable peut être obtenu avec l'alumine quoique avec plus de difficulté, car un léger excès d'alcali semble enlever au cuir toutes ses qualités.

Les résultats de la teinture sont à peu près ce qu'on pouvait induire des considérations qui précèdent. Le cuir mégissé à l'alun d'après les procédés ordinaires, absorbe rapidement les couleurs acides et les couleurs basiques, le cuir mégissé à l'oxyde de chrome a perdu pratiquement toute affinité pour ces dernières. Les cuirs mégissés au chrome et ceux mégissés à l'alun absorbent facilement les tanins végétaux confirmant ainsi ce que nous avons dit plus haut, savoir que dans la molécule gélatineuse, les groupes d'atomes fixateurs d'acides ne sont pas encore saturés; les tanins sont capables de tanner la peau gonflée par l'acide sulfurique et selon toute apparence de chasser l'acide.

Dans le cas du tannage au chrome, un surtannage aux tanins végétaux a pour effet de diminuer l'étendue de la peau et si on le pousse trop loin, d'enlever à la peau toute raideur et fermeté, la peau devient immédiatement capable de fixer les matières colorantes basiques. On a souvent recours à cette propriété dans la teinture, mais on doit tenir compte des effets des tanins végétaux sur le cuir au chrome, chaque fois qu'on a envie d'obtenir de la souplesse et de l'étendue, par exemple dans le genre des peaux dites peaux à gants (glove leather). Les couleurs polygénétiques sont naturellement fixées par les peaux tannées au chrome ou à l'alun, comme si elles étaient mordancées par l'alun ou le chrome, bien que selon toute apparence, ces bases ne se trouvent pas dans les conditions les plus favorables pour fixer les couleurs. Ainsi le bois de campêche extrait sans emploi d'alcali, teint les cuirs préparés aux tanins végétaux en jaune, les cuirs à l'alun en violet bleu, les cuirs au chrome en violet noir. Certaines couleurs du groupe de l'alizarine réussissent très bien sur la peau tannée au chrome; la résistance de ce genre de tannage à l'eau chaude permet d'atteindre des températures beaucoup plus élevées que celles qu'il est possible d'employer pour les autres modes de fabrica-



tion. Le tanin contenu dans les bois de teinture a pour effet de diminuer l'étendue des peaux tannées au chrome. On pourrait encore parler de la teinture des peaux tannées à l'huile ou à l'adéhyde ; mais le sujet a été à peine effleuré au point de vue scientifique et la connaissance pratique que nous en avons ne nous permet pas de risquer une théorie.

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

D'autre part, voici comment s'exprime M. Jorissen, professeur à l'Université de Liège dans le *Journal de Pharmacie de Liège*, 1896 :

« A la suite d'une discussion sur les caractères auxquels on peut reconnaître le vinaigre de vin pur, une autorité en matière d'analyse des matières alimentaires, M. le professeur Hilger, de l'Université d'Erlangen, déclarait, en 1885, que dans l'état des connaissances acquises jusqu'alors, on ne pouvait se prononcer catégoriquement sur l'origine d'un vinaigre (1).

Depuis lors, l'étude des caractères du vinaigre de vin n'a guère fourni de données plus concluantes, et en 1886, Eckenrodt (2) soutenait encore qu'il n'existe pas de caractères absolus de la pureté du vinaigre de vin.

Ce praticien avait analysé une série d'échantillons de vinaigres de vins d'une origine non douteuse et avait constaté pour les échantillons en question une pesanteur spécifique variant de 1,0116 à 1,047 et une teneur en extrait de 0,35 à 1,51 0/0.

Ces vinaigres ne renfermaient que fort peu ou point d'alcool, avec des traces de glycérine. D'après l'auteur, il n'est pas possible de préciser, au sujet du rapport existant entre ce produit et l'acide acétique. L'extrait dégageait une odeur aromatique rappelant celle du vin et possédait une saveur douceâtre et acidule en même temps.

La richesse moyenne en acide acétique était de 6 0/0. Les échantillons contenaient du tartrate acide de potassium ; la proportion des cendres dépassait rarement 0,25 0/0, et ces cendres renfermaient des phosphates, des chlorures, des sulfates de potassium, de sodium, de calcium, de magnésium, etc.

(1) Bericht über die vierte Versammlung der freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Nuremberg, Berlin, Springer, 1886, p. 10.

(2) Pharmaceut. Zeitung, 34.

Dans le volume de l'*Encyclopédie chimique* de Frémy, intitulé : *Analyse des denrées alimentaires et recherches de leurs falsifications*, M. Sanglé-Ferrière publie les résultats fournis par l'analyse d'échantillons de vinaigre de vin examinés au laboratoire municipal de Paris et calculant le rapport existant entre la teneur en extrait et en acide acétique de ces vinaigres, il indique comme maximum 4,9 et comme minimum 1,8, différence considérable comme on le voit. Cet auteur a cru pouvoir faire imprimer la phrase suivante (1) : « Lorsqu'un vinaigre suspect aura un rapport supérieur à ce nombre (4,9), avec une tolérance de 1/10 en plus, on pourra (*sic*) conclure à une addition de vinaigre d'alcool. » Les résultats obtenus par Eckenrodt, qui a analysé un échantillon de vinaigre de vin pur donnant 0,35 0/0 d'extrait seulement, et ceux que mentionne M. le professeur Theunis, de Louvain (2) n'autorisent nullement à adopter l'appréciation de M. Sanglé-Ferrière. »

M. Theunis nous apprend, en effet, que dix échantillons de vinaigre de vin examinés par lui avaient une teneur en extrait variant de 8 gr. 35 à 18 gr. 80 par litre, avec une richesse en acide acétique comprise entre 41 et 85 gr. par litre.

Si nous calculons le rapport existant entre l'extrait et l'acide acétique des différents échantillons en question, nous obtenons des chiffres variant de 3,83 à 8,94.

Une note de M. Bilteryst, insérée dans le *Bulletin du service d'inspection des denrées alimentaires* (3), mentionne, du reste, le chiffre de 6,50 pour ce rapport.

Comme on le voit, nous voilà loin des conclusions de M. Sanglé-Ferrière, et la vérité est que nous possédons actuellement trop peu de documents analytiques sur ce point pour exposer à des condamnations des débitants coupables d'avoir mis en vente des vinaigres de vin dont la teneur en acide acétique et en extrait ne répond pas aux données par trop discordantes publiées sur ce sujet.

Les auteurs accordent avec raison, selon nous, une grande importance à la constatation de la présence du tartrate acide de potassium dans les vinaigres débités comme vinaigres de vin.

Nous disons à la constatation de la présence et

(1) Pages 249 et 250.

(2) Documents sur la constitution normale des principales denrées alimentaires et boissons usitées en Belgique, publiés par le Conseil supérieur d'hygiène publique. Bruxelles, 1895, p. 103.

(3) 1893, p. 292.



non au dosage, car, encore une fois, les statistiques montrent que la quantité de tartrate acide de potassium existant dans les vinaigres de vin est fort sujette à variation. C'est ainsi notamment que parmi les échantillons qu'il a examinés, M. Theunis en signale un qui ne renfermait que des traces de ce produit, et l'on doit admettre *a priori* que les vinaigres fabriqués au moyen de vins plâtrés seront, en général, pauvres en crème de tartre.

S'il faut en croire un spécialiste distingué, M. le Dr Kayser, de Nuremberg (1), il pourrait même arriver que le tartrate acide de potassium disparut entièrement dans certains cas.

Tout chimiste de bonne foi reconnaîtra que, dans ces conditions, la question de savoir si un échantillon donné doit être considéré comme constituant du vinaigre de vin est parfois grosse de difficultés; *a fortiori*, devient-il extrêmement difficile de reconnaître les vinaigres dits de vins vinés.

On prétend, en Belgique, pouvoir distinguer le vinaigre de vin pur du vinaigre de vin mélangé d'alcool. Il nous semble qu'avant de soutenir une telle opinion, on aurait dû se rappeler que la matière première au moyen de laquelle le vinaigre de vin est fabriqué, c'est-à-dire le vin, présente une composition très variable, et que souvent il n'est pas possible de dire si un échantillon donné est du vin naturel ou un produit artificiel. Et l'on voudrait pouvoir toujours se prononcer sur la nature d'un liquide qui n'est autre chose que ce même vin plus ou moins modifié dans sa composition qualitative et quantitative par diverses manipulations et surtout par la fermentation acétique dont personne ne saurait encore préciser exactement l'influence sur la constitution qualitative et quantitative du vin!

Comme nous l'avons vu, on semble disposé chez nous à adopter, pour l'analyse du vinaigre de vin, les principes du laboratoire municipal de Paris, dont les spécialistes connaissent cependant les appréciations trop souvent hasardées.

A ce propos, nous tenons à reproduire textuellement à cette place les phrases que M. Sanglé-Ferrière a fait imprimer au sujet du vinaigre de vin (2) :

« Si l'on admet que, dans un vin normal, les poids de l'alcool et de l'extrait sont entre eux comme 4

(1) Bericht über die vierte Versammlung der freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Nuremberg. Berlin, Springer, 1886, p. 10.

(2) Girard et Dupré, *Analyse des matières alimentaires et recherche de leurs falsifications*, p. 250.

« est à 1, et si l'on tient compte d'une part de la « perte de 10 0/0 qu'éprouve l'extrait pendant l'acé-  
« tification, et d'autre part du poids d'acide acétique  
« produit par l'alcool, qui est théoriquement de  
« 130 gr. pour 100 d'alcool, mais qui est diminué  
« dans la pratique de 15 0/0, on obtiendra le tableau  
« suivant donnant pour chaque degré d'alcool le  
« poids d'acide acétique produit et l'extrait qui doit  
« y correspondre (suit le tableau). Si on détermine  
« le rapport existant entre l'acide acétique formé  
« et l'extrait, on verra que ce rapport est égal à  
« 4,9.

« Lorsqu'un vinaigre suspect aura un rapport su-  
« périeur à ce nombre, avec une tolérance de 1/10  
« en plus, on pourra conclure à une addition de vi-  
« naigre d'alcool. »

Comme nous l'avons fait remarquer, M. Bilteryst a proposé de porter ce chiffre de 5 environ à 6,50, ce qui montre déjà la valeur des conclusions de M. Sanglé-Ferrière. Voyons si cette correction doit être acceptée par les analystes.

Disons tout d'abord que, pour justifier son affirmation, M. Sanglé-Ferrière suppose que le vin destiné à la fabrication du vinaigre renferme l'alcool et l'extrait dans le rapport de 4 à 1 en poids (1).

D'après le *Dictionnaire* de Würtz (2), le vin à acidifier ne doit pas renfermer sensiblement plus de 10 0/0 d'alcool en volume, et nous lisons ce qui suit dans le *Précis de chimie industrielle* de Payen (3) :

« Les vins récemment fabriqués s'acétifient plus  
« difficilement que les vins vieux; ils retiennent trop  
« de matière sucrée. Les vins pauvres en alcool fer-  
« mentent plus rapidement, mais ils donnent des  
« vinaigres faibles. Les vins des contrées méridionales,  
« qui sont très alcooliques, ont besoin, pour faciliter leur  
« acétification, d'être étendus avec de l'eau, ou mieux  
« avec des vins faibles. »

Si nous ajoutons à ces observations que d'habitude on ne fabrique pas le vinaigre avec des vins de première qualité, mais souvent avec des vins déjà plus ou moins acides, c'est-à-dire dont la composition est fort sujette à variations, on reconnaîtra que l'appréciation de M. Sanglé-Ferrière ne s'applique guère qu'à certains vinaigres d'Orléans, et encore.

(1) Il suffit de consulter les tableaux dans lesquels Kœnig renseigne sur la composition des divers vins pour reconnaître que cette supposition n'est applicable qu'à un assez petit nombre d'échantillons de vins. Certains vins espagnols renferment, en effet, à côté de 15, 16, 17 et 18 0/0 d'alcool, 2, 3, 4 0/0 d'extrait.

(2) Article *Vinaigre*.

(3) Page 516.



Mais on ne fabrique pas du vinaigre de vin en France seulement. On en fait aussi en Belgique et en Allemagne.

Les analyses de M. Theunis que nous avons rapportées montrent que le rapport de M. Sanglé-Ferrière, pas plus que celui de M. Bilteryst, ne se vérifie pour les vinaigres de vin débités en Belgique. Il s'applique bien moins encore aux vinaigres de vin allemands.

Nous avons déjà mentionné à cet égard les chiffres obtenus par Eckenrodt, mais si nous notons au sujet de la composition des vinaigres de vin allemands purs, les chiffres rapportés dans la publication qui constitue en quelque sorte l'évangile du chimiste s'occupant de l'analyse des denrées alimentaires, c'est-à-dire dans le grand ouvrage de Koenig (1), nous trouverons des indications plus édifiantes, si c'est possible.

Koenig mentionne la composition de cinq échantillons de vinaigre de vin authentiques, échantillons analysés par Koenig et Krauch, Weigmann, Frésenius et Lables, et sur ces cinq échantillons quatre font exception aux règles formulées par M. Sanglé-Ferrière et même par M. Bilteryst, pour ce qui concerne le rapport de l'extrait à l'acidité.

Voici les indications relatives à ces quatre échantillons :

## I

Poids spécifique....	1.008
Acide acétique.....	5,37 0/0
Extrait.....	0,466 »
Cendres.....	0,1117 »

II. — *Reiner Weinessig (vinaigre de vin pur).*

Poids spécifique....	1.0143
Acide acétique.....	7,79 0/0
Extrait.....	0,863 »
Cendres.....	0,118 »

IV. — *Reiner Weinessig aus Meiniker Wein (vinaigre de vin pur).*

Acide acétique.....	4,63 0/0
Extrait.....	0,47 »

V. — *Reiner Weinessig (fabriqué au moyen de vin autrichien).*

Poids spécifique....	1.009
Acide acétique.....	4,82 0/0
Extrait.....	0,38 »

(1) *Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs und Genussmittel*, t. I, page 1000.

*Et nunc erudimini!* Le rapport proposé par M. Bilteryst est dépassé sensiblement pour quatre échantillons sur cinq !

Avons-nous eu raison de protester, à l'Association des Chimistes, contre la réglementation sur les vinaigres et de mettre en garde contre des appréciations basées sur des documents insuffisants ?

Mais, il y a plus : les tableaux de Koenig nous montrent encore qu'en adoptant le rapport 6,50 on s'expose, dans certains cas, à considérer comme purs des vinaigres qui ne sont que des mélanges.

Nous trouvons, en effet, dans ces tableaux des résultats analytiques obtenus par Weigmann et par Frésenius et fournis par des mélanges d'esprit de vinaigre et de vinaigre de vin.

Voici les chiffres :

## I

Poids spécifique....	1.0107
Acide acétique.....	6,83 0/0
Crème de tartre....	0,028 »
Extrait.....	0,647 »
Cendres.....	0,088 »

## II

Acide acétique.....	7,29 0/0
Crème de tartre....	0,037 »
Extrait.....	1,29 »

Soit, pour ce dernier échantillon, un rapport de 1 à 5,651. — Inutile, croyons-nous, d'insister davantage.

Quant au caractère tiré de l'examen au polarimètre, nous croyons qu'il convient d'attendre de nombreuses observations avant de se prononcer. Il ne faut pas perdre de vue, en effet, que les divers vinaigres sont fabriqués au moyen de produits qui renferment parfois plusieurs substances agissant sur la lumière polarisée et dont la présence dans les vinaigres pourrait donner lieu à des erreurs d'appréciation. »

Nous devons à l'obligeance de son auteur la communication du remarquable rapport que l'on va lire, publié d'ailleurs antérieurement, dans le *Moniteur Scientifique* de Docteur Quesneville.

*Sur l'insuffisance des méthodes actuellement employées pour la recherche du vinaigre d'alcool*, par M. H. Quantin, chef du Laboratoire départemental du Loiret.

« Le vinaigre de vin n'a pas échappé plus que les autres matières alimentaires aux falsifications les plus variées ; parmi celles-ci, la plus inoffensive au



point de vue hygiénique, mais aussi la plus fréquente consiste dans l'addition au vinaigre de vin d'une certaine proportion de vinaigre d'alcool.

« En dehors du bouquet spécial que présente le vinaigre de vin, celui-ci se distingue du vinaigre d'alcool par la richesse relative en extrait sec et en crème de tartre, qui font défaut dans le vinaigre d'alcool.

« Ce caractère différencie nettement le vinaigre de vin authentique du vinaigre d'alcool pur ; mais quand on se trouve en présence d'un mélange des deux sortes de vinaigre, la constatation de l'addition de vinaigre d'alcool devient singulièrement incertaine en raison du peu de fixité de la composition des vinaigres de vin. Au premier abord, il semblerait naturel de conclure de la diminution simultanée de la richesse en extrait sec et en tartre que le vinaigre suspect renferme du vinaigre d'alcool ; mais cette diminution pourrait aussi bien résulter d'une addition d'eau à un vinaigre riche en acide acétique ; l'addition de vinaigre d'alcool abaisse le taux de l'extrait sec et du tartre sans modifier sensiblement la teneur du vinaigre en acide acétique ; aussi le rapport de l'acidité à l'extrait, que n'influence pas le mouillage, s'élève-t-il par l'addition du vinaigre d'alcool.

« Il semblerait ressortir des documents publiés par MM. Girard et Dupré que pour les vinaigres de vin analysés au Laboratoire municipal de Paris de 1890 à 1893, le rapport de l'acide acétique à l'extrait n'a jamais dépassé 4,9 alors que pour les vinaigres d'alcool, ce rapport a toujours été supérieur à 13.

« M. Girard a cru trouver dans le rapport, 4,9 un criterium permettant de constater la présence du vinaigre d'alcool dans le vinaigre de vin : l'objet de la présente note est d'établir que le chiffre de 4,9 n'est nullement la valeur maximum que puisse atteindre le rapport en question et ne peut-être admis plus longtemps dans les expertises légales.

« Nous montrerons tout d'abord que rien n'est plus élémentaire que de fabriquer sans vin ni vinaigre de vin, un produit présentant à l'analyse les caractères et le rapport 4,9 des vinaigres de vin purs ou soi-disant tels : en ce faisant, nous ne provoquons nullement la fraude, car il y a un peu partout, depuis longtemps, des fabricants sans préjugés qui préparent de la sorte du vinaigre pur vin d'Orléans.

« Prenons, par exemple, un vin de raisin sec fabriqué à Marseillan et présentant la composition suivante d'après une analyse faite au Laboratoire municipal de Paris :

Alcool.....	7° 6
Extrait sec.....	31 gr. 30
Acidité.....	7 39
Cendres.....	3 80
Tartre.....	4

« Coupons-le par moitié avec une dilution alcoolique à 7°6, le mélange présentera la composition suivante :

Alcool.....	7° 6
Extrait sec.....	15 gr. 65
Acidité.....	3 69
Tartre.....	2 40
Cendres.....	1 90

« Transformons ce vin en vinaigre.

« D'après M. Ch. Girard, 15 0/0 de l'alcool sont perdus pendant l'acétification et l'extrait sec subit une diminution de 10 0/0.

« Le vinaigre produit renfermera d'après ces données :

67 gr. 18 d'acide acétique provenant de 51 gr. 68 d'alcool et 14 gr. 09 d'extrait sec.

« A l'analyse, en raison de l'acidité préexistante du vin, on trouvera sensiblement 70 gr. d'acide acétique et le rapport de l'acide à l'extrait sera compris entre 4,9 et 5, c'est-à-dire exactement celui qui est censé caractériser les vinaigres de vins purs. Ce vinaigre, entièrement artificiel, sera donc considéré comme vinaigre pur vin, et ni la proportion de tartre, ni celle des cendres ne viendra infirmer cette conclusion erronée ; si l'on s'en rapporte en effet aux tableaux dans lesquels sont consignés les résultats des analyses de vinaigres de vins effectuées au Laboratoire municipal de Paris, on voit que les chiffres minima d'extrait, de tartre et de cendres sont de 13 gr. 80 — 0 gr. 65 — 1 gr. 60, alors que les mêmes chiffres pour le vinaigre artificiel sont respectivement : 14 gr. 09 — 1 gr. 80 à 2 gr. — 1 gr. 90.

« Autre exemple :

Soit un vin nantais renfermant 5° d'alcool, soit 40 grammes par litre, et 23 gr. d'extrait sec dont 2 gr. de tartre (cette sorte de vin est beaucoup employée) ; transformons-le en vinaigre ; d'après les données de M. Ch. Girard, il fournira 44 gr. 02 d'acide acétique et l'extrait sera d'environ 20 gr. 7.

« Mélangeons à ce vinaigre faible de vin nantais 50 0/0 de vinaigre d'alcool fort présentant la composition suivante :

Acide acétique.....	80 gr.
Extrait sec.....	3



« Le vinaigre ainsi obtenu renfermera 50 0/0 de vinaigre d'alcool ; sa teneur en acide acétique sera de :

62 gr., dont 22 gr. provenant du vin, 40 gr. provenant du vinaigre d'alcool.

« Quant à l'extrait, son poids sera de :

14 gr., dont 12 gr. 50 proviennent du vin, 1 gr. 58 proviennent du vinaigre d'alcool

le rapport sera ici 4,43 et comme il reste 1 gr. de tartre, ce vinaigre à 50 0/0 de vinaigre d'alcool présente la composition d'un vinaigre de vin pur.

« En vain prétendrait-on trouver dans un vinaigre de vin de raisins secs des réactions caractéristiques, celles-ci sont aussi incertaines pour le vinaigre que pour le vin lui-même.

« Mais il ne suffit pas de montrer combien il est facile de fabriquer artificiellement un vinaigre présentant à l'analyse la composition d'un vinaigre de vin authentique, il nous reste à développer un point beaucoup plus important, à montrer qu'un grand nombre de vinaigres de vin ne présentent pas le rapport 4,9 que prétendent lui assigner les chimistes du Laboratoire municipal de Paris : non que nous prétendions que le rapport 4,9 soit une exception ; nous ne le considérons ni comme une exception ni comme une limite. Pour traiter la question en toute impartialité, nous citons textuellement dans les lignes qui suivent les passages de l'ouvrage de MM. Girard et Dupré qui intéressent la discussion ; les chimistes du Laboratoire municipal prétendent caractériser l'addition du vinaigre d'alcool ou vinaigre de vin à l'aide des considérations suivantes :

« Si l'on admet que dans un vin normal les poids « de l'alcool et de l'extrait soient entre eux comme « 4 est à 1, et si on tient compte d'autre part de la « perte de 10 0/0 qu'éprouve l'extrait pendant l'acé-  
« tification, et d'autre part, du poids d'acide acéti-  
« que produit par l'alcool qui est théoriquement de 130 gr. pour 100 gr. d'alcool, mais qui est diminué dans la pratique de 15 0/0, on obtiendra le tableau « suivant, donnant pour chaque degré d'alcool le « poids d'acide acétique produit et l'extrait qui doit « y correspondre.

Titre alcoolique des vins p. 100 en volume	Acide acétique en poids par litre	Extrait à 400° par litre de vinaigre
6°	53 gr. 15	10 gr. 8
7°	62 11	12 6
8°	71 05	14 4

9°	80	16 2
10°	88 95	18
11°	98 01	19 8
12°	107 07	21 6

« Si on détermine le rapport existant entre l'acide « acétique et l'extrait, on verra que ce rapport est « égal à 4,9 : lorsqu'un vinaigre suspect aura un rap-  
« port supérieur à ce nombre avec tolérance de 1/10 en  
« plus, on pourra conclure à une addition de vinaigre  
« d'alcool ».

« Ces données sont aussi claires qu'arbitraires ; mais pourquoi admettre que dans un vin normal les poids de l'alcool et de l'extrait sont entre eux comme 4 et 1 ?...

« Ce rapport est une moyenne approchée pour les vins rouges, mais ceux-ci sont très rarement employés en vinaigrerie ; à Orléans, on ne fabrique pas un hectolitre de vinaigre rouge contre cent hectolitres de blanc ; si l'on croit pouvoir fixer un maximum au rapport de l'acide acétique à l'extrait des vinaigres de vin, il faut prendre pour base non le rapport moyen de l'alcool à l'extrait dans les vins rouges, mais bien le maximum de ce rapport observé sur des vins blancs naturels. Or, d'après les tableaux de MM. Girard et Dupré, ce rapport oscille entre le chiffre de 1,6 obtenu sur 7 vins du département de Loir-et-Cher et le maximum 9,5, calculé sur 15 vins de l'Hérault ; les auteurs nous présentent ces chiffres comme déterminés sur des vins naturels ; nous serions en droit de prendre pour base le chiffre de 9,5, mais il ne faut pas oublier qu'à côté des données du Laboratoire municipal de Paris il y a celles du Comité consultatif des arts et manufactures dont l'application a été rendue obligatoire dans les laboratoires officiels par une circulaire du ministre du Commerce ; sans vouloir rechercher pourquoi le Laboratoire municipal de Paris ne s'est pas conformé aux instructions ministérielles, nous croyons devoir faire remarquer en passant à quelles regrettables divergences d'appréciations conduit inévitablement l'emploi de données différentes.

« Prenons donc pour base non plus le chiffre 4 de M. Girard, mais le chiffre 6,5 du Comité consultatif qui est certainement, de l'avis de tous les œnologues, le plus rapproché de la vérité, bien que certains, et les tableaux du Laboratoire municipal en fournissent de nombreux exemples, prétendent qu'il existe des vins naturels dans lesquels ce rapport est dépassé (1) :

(1) MM. Riche et Armand Gauthier consultés par nous à ce



Soient n° le titre alcoolique d'un vin blanc ;  
 P le poids d'alcool par litre correspondant ;  
 E le poids de l'extrait ;  
 PE sera le rapport de l'alcool à l'extrait.

« Pendant l'acétification, 15 0/0 de l'alcool sont perdus, ou, ce qui revient au même, 85 0/0 seulement sont transformés en acide acétique à raison de 130 d'acide pour 100 d'alcool ; le poids d'acide acétique produit est donc :

$$\frac{85 P}{100} \times \frac{130}{100} = P \times 1.105$$

« L'extrait sec se réduit aux 9/10 de son poids primitif ; il est donc égal à :

$$\frac{9 E}{10}$$

« Le rapport de l'acide acétique à l'extrait sera donc :

$$\frac{P \times 1.105}{\frac{9 E}{10}} = 1.228 \frac{P}{E}$$

« En d'autres termes, on calculera, en appliquant les données de M. Girard, le rapport de l'acide acétique à l'extrait en multipliant le rapport alcool-extrait du vin mis en œuvre par le coefficient 1,228 ; par suite, un vin présentant le rapport 6,5 fournira un vinaigre dans lequel le rapport de l'acide acétique à l'extrait sera de 7,98 ou 8 en chiffre rond.

« Mais ce n'est pas tout : il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau de la page 249 du livre de MM. Girard et Dupré, pour voir que ces auteurs raisonnent sur une simple dilution alcoolique et non sur du vin ; ils se placent, pour établir des données relatives au vinaigre de vin, dans des hypothèses s'appliquant au vinaigre d'alcool ; ils établissent, en effet, un rapport entre l'acide acétique et l'extrait, sans tenir compte de ce fait, que dans un vin, l'extrait est constitué en grande partie par des substances à réaction acide, dont l'acidité vient s'ajouter dans les dosages à celle de l'acide acétique, et est comptée en bloc avec celle-ci :

« Un exemple fera mieux saisir notre critique : soit un vin à 7° d'alcool ; en admettant les données de M. Girard relatives à l'acétification, ce vin fournira 62 gr. 11 d'acide acétique, mais tel ne sera pas le chiffre que fournira le dosage de l'acidité ; ce vin à

sujet ont bien voulu nous déclarer que le chiffre de 6,5 était parfois dépassé même par des vins français.

7° renferme une proportion d'acide que, pour fixer les idées, nous prendrons égale à 6 gr. ; (1) admettons que 10 0/0 de ces acides disparaissent pendant l'acétification ; l'acidité sulfurique qui subsistera dans le vinaigre, du fait de la présence de ces acides, sera de 5 gr. 4, et, calculée en acide acétique, de 6 gr. 6 ; ce n'est donc plus 62 gr. 11, mais 62 gr. 11 + 6,6 ou 68 gr. 67 que donnera l'analyse.

« Ce vin à 7° d'alcool peut renfermer 8 gr. 7 d'extrait sec ; en admettant qu'il présente le rapport alcool extrait, égal à 6,5, ce qui est très admissible d'après les données de MM. de Luynes, Riche et Armand Gautier (Comité consultatif des arts et manufactures), l'extrait sec du vinaigre sera de 7 gr. environ, et le rapport de l'acide acétique à l'extrait deviendra :

$$\frac{68,67}{7} = 9,7$$

« On voit par là quelle influence exerce sur ce rapport l'acidité propre du vin ; de 7,98, il passe dans ce cas à 9,7. Que peut-on attendre d'un rapport sujet à des variations pareilles ?

« Dans un procès récent, trois experts, dont deux jouissent d'une très grande notoriété, ont fourni pour un même échantillon les résultats suivants :

	1 <sup>er</sup> expert	2 <sup>e</sup> expert	3 <sup>e</sup> expert
Acide acétique.....	69 gr. 60	77 gr. 30	76 gr. 28
Extrait sec.	6 08	8 85	8 10
Rapport ...	11 40	8 07	9 40

« Ainsi, sans insister sur les discordances analytiques qui existent entre les résultats obtenus par le premier expert et les deux autres, en ne prenant pour notre thèse que les analyses pratiquement concordantes qui ont donné pour l'acide acétique 77 gr. 30 et 76 gr. 28, pour l'extrait 8,85 et 8,10, on voit que le rapport calculé d'après ces données dont les écarts sont insignifiants, diffère de 1,33 d'un expert à l'autre.

« Alors que M. Gérard fixe l'écart admissible à 1/10, soit 0 gr. 49, l'écart se montre à 3,3 entre le premier expert et le second qui reconnaît dans son rapport que les deux échantillons *proviennent de la même cuve*. Ainsi, le maximum du rapport est compris entre 4,9 et 5,4 d'après M. Girard, et deux analystes d'une incontestable notoriété, peuvent différer de 3,3 dans leur évaluation de ce rapport, ce qui

(1) Ce chiffre est une moyenne pour les vins de la Loire-Inférieure très employés en vinaigrerie.



constitue un modeste écart de 60 0/0 pour deux échantillons puisés à la même cuve, et présentant, selon l'expression de l'un des analystes, la plus *frappante analogie*.

« Ainsi, même entre deux analyses pratiquement concordantes, le rapport de l'acide acétique à l'extract subit, pour des différences analytiques rentrant dans les limites de précision des méthodes, des variations qui lui enlèvent toute signification. Nous croyons avoir suffisamment établi que le rapport 4,9 est en réalité sans valeur pour déceler l'addition de vinaigre d'alcool au vinaigre de vin. Nous proposons de le rejeter définitivement mais sans le remplacer, car, à supposer qu'on adapte le chiffre 8, la même objection peut être présentée à l'occasion contre ce nouveau rapport

« D'autres points sont encore à relever dans les données sur lesquelles s'appuie M. Girard. Dans une leçon célèbre faite à Orléans même, Pasteur a dit formellement ceci : *Un degré d'alcool doit faire très sensiblement un degré d'acide acétique ; un vin qui renferme 6, 7, 8 0/0 d'alcool, doit donner un vinaigre à 6, 7, 8 0/0 d'acide acétique* ».

« M. Girard dit au contraire : 6, 7, 8 0/0 d'alcool donnent 5,3, 6,2 et 7,1 d'acide acétique.

« Les fabricants orléanais estiment que les données de Pasteur sont plus conformes à la réalité, et, de fait, si l'on se reporte au calcul à l'aide duquel nous avons déterminé l'acidité acétique d'un vinaigre à produire, on voit qu'en employant à ce calcul les chiffres de M. Girard lui-même et en tenant compte de l'acidité propre du vin qu'il néglige, on voit qu'un vin à 7° donnera 6,9 d'acidité acétique.

« Une autre raison qui milite contre la fixation d'un rapport maximum entre l'acide acétique et l'extract est la suivante : tout perfectionnement ayant pour effet de réduire la déperdition de l'alcool que M. Girard évalue à 15 0/0, aura pour résultat de relever encore le rapport de l'acide acétique à l'extract ; si la déperdition était par exemple réduite de moitié, un vin à 7° donnerait non plus 62 gr. 11, mais bien 66 gr. 97 d'acide acétique, et l'acidité totale serait non plus 62,11 + 6,6, mais 73 gr. 62, et le rapport de l'acide à l'extract passerait de 9,7 à 10,5.

« En résumé, on voit combien les données du Laboratoire municipal de Paris relatives aux caractères analytiques du vinaigre de vin sont contestables, impuissantes contre les fraudeurs de métier

et dangereuses pour les fabricants qui emploient une matière première aussi variable que le vin.

« C'est se tromper que de croire que l'on emploie en vinaigre des vins de constitution analogue à celle des vins de table ; le vin pour la vinaigrerie commence là ou finit le vin de table ; les vins sont envoyés à la vinaigrerie lorsqu'un défaut d'équilibre entre leurs éléments constituants les prédispose aux maladies ; c'est généralement à l'apparition de l'acescence, de la tourne ou de la pousse que l'on se hâte d'envoyer le vin compromis au vinaigrier après avoir tenté parfois l'emploi de remèdes qui subsistent dans le vinaigre produit et dont la présence postérieurement constatée par l'analyse conduit souvent à incriminer le fabricant de vinaigre au lieu et place du producteur de vin.

« C'est ainsi que l'emploi du tartrate neutre de potasse pour l'amélioration des vins tournés en vinaigre peut faire accuser postérieurement de tromperie sur la nature de l'extract sec, le fabricant qui mettra en œuvre ce vin temporairement amélioré, et redevenu rapidement la proie du mycoderma-acéti.

« C'est ainsi que fortement atteint de la pousse ou de la tourne, un vin blanc peut encore être employé en vinaigrerie, mais fournira un vinaigre inférieur dépourvu de tartre et renfermant à l'occasion du tartrate neutre, lorsque la maladie n'aura pas entraîné la destruction complète du tartrate acide.

« Si d'autre part l'on prétend faire rejeter de la fabrication des vinaigres de vin des vins de ce genre, quel dommage ne causera-t-on pas aux viticulteurs déjà si éprouvés.

A notre avis, en raison de la consommation restreinte qui en est faite par chaque individu pris en particulier, on ne doit pas considérer le vinaigre comme un aliment comparable au vin, mais seulement comme un condiment. A ce titre il doit remplir deux conditions : la première est de ne renfermer aucune substance nuisible ; la seconde, qui caractérise particulièrement le condiment, est de présenter une saveur et un bouquet agréables : au chimiste est dévolue la recherche des substances toxiques ; au dégustateur l'appréciation des qualités condimentaires. Les déterminations quantitatives reprendront toute leur utilité lorsqu'il s'agira de constater l'identité de deux échantillons. En dehors de ce rôle, elles sont actuellement impuissantes à caractériser avec précision l'origine d'un vinaigre.

On a vu plus haut que dans un vinaigre, le rapport de l'acide acétique à l'extract peut être calculé à



priori en multipliant le rapport de l'alcool à l'extrait trouvé pour le vin acétifié par un coefficient variable avec les conditions dans lesquelles s'effectue la transformation en vinaigre, et qui, en appliquant les données du Laboratoire municipal, se trouve être 1,228. Cela revient à dire que le rapport de l'acide acétique à l'extrait dépendant simultanément du poids de l'alcool du vin primitif et de sa teneur en extrait sec est indépendant du poids absolu de l'alcool lui-même. On ne peut donc opposer à notre argumentation que le chiffre de 8 gr. 7 choisi par nous pour représenter le poids d'extrait sec du vin qui nous a servi antérieurement d'exemple est un chiffre exceptionnel dont l'emploi ôte à nos déductions leur généralité.

Dans le procès auquel nous avons fait allusion, M. Magnier de la Source, tout en reconnaissant que le Comité consultatif des arts et manufactures n'avait mentionné aucune restriction en fixant pour les vins blancs non vinés le rapport 6,5 entre l'alcool et l'extrait, estimait que dans l'esprit des membres de ce comité ce rapport n'était pas applicable aux vins pauvres en extrait ; en raison de la compétence spéciale de cet analyste œnologue, nous croyons devoir montrer que cette objection basée sur un *état d'esprit hypothétique* n'a aucune portée. Raisonnons en effet en nous plaçant dans les conditions dans lesquelles, suivant M. Magnier de la Source, le rapport 6,5 a dû être fixé.

Prenons pour exemple un vin blanc à 14° d'alcool ; c'est évidemment à des vins présentant cette richesse alcoolique que M. Magnier de la Source, estime applicable le rapport 6,5. Avec un pareil rapport la teneur correspondante en extrait est de 17 gr. 23 ; employé à la fabrication du vinaigre, ce vin fournirait un produit dans lequel le rapport de l'acide acétique à l'extrait serait légèrement supérieur à 8, c'est-à-dire devrait être considéré, d'après M. Girard comme un *vinaigre de vin additionné d'une forte proportion de vinaigre d'alcool*. Mais un semblable vin ne peut être employé en vinaigrierie qu'après avoir été préalablement dédoublé et ramené par un moyen quelconque à marquer environ 8° ; cet abaissement du degré alcoolique peut être obtenu par une simple addition d'eau, et comme un vin à 8° renferme 64 gr. d'alcool par litre, alors qu'un vin à 14° en renferme 112, on voit que le mouillage nécessaire pour ramener le taux d'alcool aux 64/112 de sa valeur primitive entraînera une diminution proportionnelle de l'extrait sec dont la quantité sera finalement de 9 gr. 93. Mais le rapport de l'alcool à

l'extrait pour le vin ainsi dédoublé reste égal à 6,5 ; par suite, le rapport de l'acide acétique à l'extrait sera encore dans le vinaigre obtenu au moyen de ce vin mouillé ce qu'il aurait été si l'acétification avait pu s'effectuer sans addition d'eau, c'est-à-dire supérieur à 8, et, par application du rapport 4,9, critérium actuel de la pureté des vinaigres de vin, le vinaigre obtenu par la transformation d'un vin naturel mouillé sera déclaré *mélange d'une forte proportion de vinaigre d'alcool* ou provenant d'un vin préalablement alcoolisé.

Cette conclusion peut se formuler ainsi : mouiller un vin, c'est l'additionner d'alcool ; le mouillage, c'est le vinage.

L'absurdité est, comme on le voit, plus frappante encore quand on applique les données précédentes aux vins très alcooliques et riches en extrait sec, qu'avec les vins très légers et pauvres en alcool.

On voit par ce qui précède que la composition des vinaigres de vin est si étroitement liée à la composition des vins eux-mêmes, que toute question intéressant les fabricants de vinaigre, intéresse également les producteurs de vins blancs.

Jusqu'ici les chimistes en quête de documents analytiques relatifs à la composition des vins, ont toujours eu recours aux tableaux dans lesquels le Laboratoire municipal de Paris a rassemblé les analyses des vins naturels soumis à son examen ; le tableau leur est en effet présenté comme résumant 7.000 analyses de vins naturels entrés au Laboratoire municipal de 1881 à 1891 inclus.

C'est parce qu'« il est souvent difficile de se procurer des échantillons authentiques » que M. Girard a cru « devoir publier les analyses faites au Laboratoire sur des vins d'origine connue ». Avec le temps ajoute-t-il dans son premier recueil de documents sur les falsifications des matières alimentaires, « nous espérons compléter les tableaux de vins d'origine et en faire un document utile aux experts chargés des analyses des vins ». Conformément à sa promesse, les tableaux ont été complétés, et il ne viendra à l'esprit d'aucun chimiste de mettre en doute la valeur documentaire de cet important travail. Quoiqu'il en soit, il ressort de ces tableaux que 7 vins blancs de l'Aude ont fourni un rapport alcool-extrait égal à 6,5 ; que ce rapport s'est élevé au même chiffre moyen pour que 14 vins blancs de la Côte d'Or ; à 7,1, pour 6 vins de la Dordogne ; à 9,1, pour 10 vins du Gard ; que ce rapport de 6,5 semble normal pour le département de la Haute-Garonne ; 74 vins de la Gironde ont fourni pareillement une



moyenne de 7,2 pour ce rapport ; 15 vins de l'Hérault ont fourni le chiffre de 9,5 ; 12 vins du Loir-et-Cher, le rapport 7,2 ; pour 6 vins des Pyrénées-Orientales, la moyenne est 6,4 avec un maximum correspondant de 8,7 ; 46 vins de l'Yonne ont fourni une moyenne de 7,1. Il ne s'agit là, bien entendu, que de vins blancs.

Bien d'autres vins encore ont présenté un rapport égal ou supérieur à 6,5. Mais ce que nous voulons retenir de cette énumération c'est que pour obtenir par exemple les moyennes de la Gironde et de l'Yonne, qui portent toutes les deux sur un nombre considérable d'échantillons, il a fallu faire entrer dans les calculs nombre de chiffres notablement supérieurs à ce maximum moyen ; or, rien n'indique que les auteurs des tables en question aient eu, soient en les dressant, soit lors de l'analyse des échantillons qui leur ont servi de bases, des doutes sur l'authenticité des vins qui figurent dans leur volumineux résumé. Leur devoir de guides des futurs experts était d'éliminer de leurs calculs les vins dont l'authenticité ne leur paraissait pas démontrée, ou se trouvait contredite par les données analytiques ; leurs résultats une fois publiés, s'ils n'ont pas failli à la mission qu'ils se sont eux-mêmes assignée, doivent servir de bases aux chimistes et l'on serait mal fondé à contester l'authenticité des échantillons qu'ils nous présentent à titre documentaire, ainsi que les conclusions qui découlent des données rassemblées par leurs soins.

Peut-on espérer trouver, comme le croient certains analystes, une base plus sûre dans l'analyse des vins obtenus par la mise en œuvre d'une quantité nécessairement restreinte de raisins envoyés du vignoble. Cette manière de faire, bonne en théorie, nous paraît pratiquement défectueuse. Voici en effet les conditions qu'il est indispensable de remplir pour obtenir un produit approximativement comparable à celui que fournira la vendange proprement dite :

1° Les raisins des différents cépages devront figurer dans le lot traité au laboratoire dans la même proportion que dans la vendange principale. Allez donc demander au propriétaire un envoi conforme à cet énoncé ! La prédominance d'un cépage dans un lot destiné au chimiste peut entraîner à lui seul des différences incroyables.

2° Le vin obtenu en petit au laboratoire ne se rapprochera du vin obtenu sur place, que si les deux vérifications, en petit et en grand, s'effectuent

simultanément, ce que ne permettent pas les délais de transport.

3° La température de fermentation, la durée de la cuvaison, le degré de passage doivent être les mêmes, conditions impossibles à remplir à moins d'être sur place.

Tels sont les principaux obstacles que présente l'emploi de cette méthode ; ils suffisent pour la rendre défectueuse.

Au lieu d'accepter comme authentique le vin produit par le viticulteur, on est obligé d'accepter comme authentique le lot de raisins fourni par lui ; dans les deux cas on n'a d'autre garantie que sa parole et dans le second on court la chance d'être trompé par un fournisseur de très bonne foi, sans doute, mais qui a mal déterminé la proportion des diverses sortes de raisins qui constituent sa récolte.

Une preuve frappante de l'influence du lotissage des raisins et de l'époque de la récolte nous a été fournie par un des viticulteurs le plus distingués de l'Orléanais. Le même clos lui a donné trois cuvées dont la teneur alcoolique a varié de 7°5 à 10°5 uniquement en raison de l'époque de la cueillette ; les variations observées pour l'alcool se produisent naturellement sur les autres éléments du vin.

En résumé, il est nécessaire de reprendre sur des bases nouvelles l'étude des caractères analytiques des vinaigres, et l'on ne saurait mieux faire que de saisir de la question le Comité consultatif des arts et manufactures ; en attendant, on peut se demander dans quelle voie il convient de chercher la solution du problème abordé sans succès par le Laboratoire municipal ; évidemment il serait désirable de pouvoir reconnaître directement la présence du vinaigre d'alcool dans le vinaigre de vin ; mais il serait possible d'arriver au même résultat par l'introduction dans l'alcool destiné à la fabrication d'une dose infime d'un produit susceptible d'être décelé sans difficulté et en même temps inoffensif ; la phénolphtaléine à la dose de 1/2 gramme par hectolitre remplirait parfaitement le but ; et l'intervention obligatoire des employés de la régie dans les opérations préliminaires de la mise en œuvre, permettrait de s'assurer si l'addition du réactif a eu lieu. Cinq à six milligrammes de phénolphtaléine par litre ne sauraient avoir aucun inconvénient au point de vue hygiénique.

(Fin)

CH. FRANCHE.



## REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

## Traitement des résidus d'accumulateurs.

M. Julien indique le procédé suivant : les dépôts d'accumulateurs qui sont formés de sulfate et de peroxyde de plomb sont fondus avec un chlorure alcalin ou alcalino-terreux, chlorure de potassium, sodium ou magnésium. On lave ensuite, ce qui enlève le sulfate alcalin et l'alcali produits, et il reste de l'oxychlorure de plomb cristallisé qui peut être à nouveau employé dans les accumulateurs.

## Vernis résistant aux acides.

On verse dans un récipient en fer d'une contenance de quatre litres, 2 kgs 500 d'huile de lin et 9 kgs de plomb fondu liquide ; en agitant le mélange après refroidissement, on ne trouve au fond du vase que 7 kgs 500 de plomb solide : la différence est incorporée à l'huile.

On recommence l'opération et, à la cinquième reprise, on obtient un liquide ayant la consistance d'un vernis.

## Vernis transparent pour dessins, tableaux, etc.

On fait dissoudre environ 65 grammes de gomme laque dans un litre d'eau-de-vie rectifiée, on ajoute 125 grammes de noir animal bien calciné et préalablement chauffé et on fait bouillir le tout pendant quelques minutes. Si, en filtrant alors une partie du mélange sur du papier buvard gris, on ne le trouve pas suffisamment incolore, on y ajoute à nouveau du noir, jusqu'au résultat à obtenir.

Lorsque le mélange est d'une transparence parfaite, on le filtre d'abord sur un morceau de soie, puis sur du papier Joseph.

## Vernis à métaux

## Vernis noir brillant.

Noir d'aniline . . . . .	4 gr.
Gomme laque . . . . .	6 »
Alcool à 90° . . . . .	90 »

On dissout le noir dans 60 gouttes d'acide chlorhydrique et 15 grammes d'alcool, on ajoute alors la solution alcoolique de gomme laque.

## Vernis noir mat pour métaux.

Nitrate de cuivre . . . . .	500 gr.
Alcool à 90° . . . . .	150 »

Le nitrate de cuivre est fondu à la chaleur, puis additionné d'alcool. L'application se fait à froid.

## Vernis d'or pour les objets en laiton.

## I

Gomme laque en grains pulvérisée	90 gr.
Copal . . . . .	30 »
Sang-dragon . . . . .	1 »
Santal rouge . . . . .	1 »
Verre pilé . . . . .	10 »
Alcool fort . . . . .	600 »

Après macération suffisante, filtrez.

(Le verre pilé ne sert que pour activer la dissolution en s'interposant entre les particules de gomme laque et de copal).

## II

Gomme laque . . . . .	85 gr.
Alcool à 95° . . . . .	1000 »

Gomme-gutte en quantité suffisante pour colorer légèrement.

Ce vernis s'applique à chaud.

## III

Laque en grains . . . . .	8 gr.
Sandaraque . . . . .	8 »
Térébenthine . . . . .	4 »
Sang-dragon . . . . .	1 »
Curcuma . . . . .	0,25
Essence de térébenthine . . . . .	64 »

## IV

On fait bouillir pendant un quart d'heure dans 89,2 parties d'eau, 3,6 parties de soude caustique et 3,6 parties de sucre de lait et on y ajoute, en agitant constamment, 3,6 parties d'une solution concentrée de sulfate de cuivre. On plonge les objets à traiter, préalablement décapés, dans la solution chauffée à 80°C.

Leur couleur change par un séjour prolongé dans la solution.

## Vernis d'or pour les métaux.

Laque en grains . . . . .	190 gr.
Succin . . . . .	60 »
Extrait de santal rouge . . . . .	2 »
Sang-dragon . . . . .	40 »
Safran . . . . .	2 »
Alcool . . . . .	1250 »
Gomme-gutte . . . . .	5 »
Verre pulvérisé . . . . .	100 »



Laisser macérer quelques jours et filtrer. Le verre pulvérisé ne sert qu'à aider la dissolution en s'interposant entre les particules. On augmente l'adhérence de ce vernis en ajoutant 1/2 0/0 d'acide borique.

#### Mastic pour carreaux.

Cette colle joint et lie si fortement les carreaux avec leurs cadres, que ni l'eau ni l'air ne peuvent s'ouvrir un passage à travers, quelque temps qu'il fasse. Pour la composer, on prend du vernis d'imprimeur que l'on met dans un mortier chaud et qu'on mêle avec du blanc d'Espagne pilé bien fin et un peu de litharge, de façon à en former une masse molle. On frotte et on enduit de cette composition les bords du cadre sur lesquels doit reposer le verre dont les extrémités sont aussi recouvertes de la même colle, distribuée avec égalité. Si le vernis est bon, la colle doit être sèche en 6 heures au dehors et plus tôt au dedans. Elle est si tenace que lors même que le cadre pourrait, les carreaux ne se détacheraient que difficilement. Elle sert aussi pour recoller les vitres cassées ou fendues. On la conserve très bien dans une vessie mouillée tenue dans un endroit humide.

#### Fabrication des cyanures.

Dans le procédé indiqué par M. Dziuk, les carbures des métaux alcalino-terreux, y compris celui de magnésium, sont transformés en cyanures, par traitement soit à l'état de fusion ignée (de 1.300 à 3.000°C.), soit à l'état naissant, par de l'azote pur et chaud.

L'auteur emploie de préférence le four Moissan, dans lequel il introduit dans la chambre de fusion, à angle droit aux électrodes, en face du tube de charbon renfermant le mélange à fondre, un deuxième tube d'amenée en charbon, pour l'introduction de l'azote de l'air préalablement débarrassé d'acide carbonique, d'eau et d'oxygène et fortement chauffé. Le produit de couleur brune qui se forme ne renferme que peu de carbure non décomposé et est constitué essentiellement par du cyanure.

On obtient également le même résultat en chargeant du carbure déjà fait, dans le four et en injectant l'azote après fusion. Il semble avantageux de laisser le produit, après fusion et absorption de l'azote, se refroidir un peu dans l'atmosphère d'azote du four.

Les gaz perdus sortant du four sont utilisés pour échauffer l'azote.

#### Préparation d'un vernis spécial pour l'aluminium.

Voici un procédé indiqué par M. Nauhardt pour préparer un excellent vernis pour l'aluminium : on fait dissoudre, de préférence dans un vase émaillé, 400 p. en poids de gomme laque dans 300 p. en poids d'ammoniaque liquide : le vernis est prêt à être employé. L'aluminium à recouvrir de ce vernis est soigneusement décapé par la potasse ; on le laisse sécher dans un endroit chaud et après avoir enduit sa surface avec le vernis, on le chauffe dans un four à 300° pendant un certain temps.

Après avoir recouvert les objets d'aluminium d'une couche de ce vernis protecteur, on peut les peindre, les vernir, sans aucune crainte d'effritement.

#### Un nouvel alliage, le magnalium.

La possibilité d'obtenir, par le mélange du magnésium et de l'aluminium, un alliage utilisable dans l'industrie, et dont il a été plusieurs fois question dans ces dernières années, avait été accueillie avec une certaine incrédulité de la part des métallurgistes. Il semblait bien improbable, en effet, que le magnésium dans lequel les défauts reprochés à l'aluminium se trouvent à un degré exagéré peut agir sur ce dernier de façon à les atténuer ; or, si l'on en croit les travaux récents du docteur L. Mach sur les alliages à diverses teneurs de ces métaux, cette opinion devait être désormais abandonnée.

Lorsqu'on ajoute à l'aluminium 10 pour 100 de magnésium, on obtient un alliage analogue au zinc laminé ; vers 15 pour 100, on se rapproche du laiton, et, vers 25 pour 100, les propriétés du bronze sont presque égalées.

Le travail de ces divers alliages se fait avec la plus grande facilité, et sans qu'il y ait lieu d'user des procédés très spéciaux que nécessite le travail de l'aluminium.

Ces alliages ne sont pas très oxydables et leur densité est inférieure à celle de l'aluminium.

Les données publiées jusqu'ici ne permettent malheureusement pas de se faire une idée bien nette des propriétés élastiques et de la charge de rupture de ces divers alliages.

Les inventeurs sont aussi peu explicites sur la question de la soudure.

Jusqu'ici, le magnésium, dont l'emploi était presque uniquement limité à la fabrication de la poudre éclair, n'avait pu être préparé en très grandes quan-



tités, et son prix était assez élevé ; mais si ses usages se répandent, il pourra arriver, dans un délai rapproché, à un prix voisin de l'aluminium, et le magnalium pourrait atteindre des prix analogues. L'emploi en grand de cet alliage pourrait donner un essor nouveau aux usines de préparation de l'aluminium.

#### Rendement des tartres en acide tartrique.

Le calcul du rendement des tartres en acide tartrique est simple quand la matière est pure. Il suffit, en effet, de se reporter à la page 108 de la brochure sur les dérivés tartriques, du Dr P. Carles (2<sup>e</sup> édition), où l'on trouve qu'en multipliant par 0,7979 un poids quelconque de bitartrate de potasse on a la quantité d'acide tartrique correspondante. Exemple : 1<sup>o</sup> 31 kilog. de bitartrate de potasse donneront ou seront susceptibles de donner théoriquement 24<sup>k</sup>73 d'acide tartrique parce que  $31 \times 0,7979 = 24,73$  2<sup>o</sup> 31 kilog. de tartrate de chaux multipliés par 0,5769 = 17<sup>k</sup>88. C'est absolu.

Mais cela n'est vrai que pour les produits purs. S'il s'agit d'une crème de tartre à 90° ; et que les 10° soient formés de tartrate de chaux, nous devons appliquer le coefficient d'abord du bitartrate de potasse, puis celui du tartrate de chaux. Ainsi, toujours pour 31 kil. à 90° :

		Acide tartrique
Bitartrate de potasse...	$27\ 9 \times 0\ 7979 =$	22 26
Tartrate de chaux.....	$3\ 1 \times 0\ 5769 =$	1 78
Total...	31 0	24 04

Quand, au lieu de crème, on a affaire à des cristaux ou des tablettes, il est certain que pour faire un calcul exact, il faut tenir compte à la fois : 1<sup>o</sup> du bitartrate, 2<sup>o</sup> du tartrate de chaux, 3<sup>o</sup> des impuretés organiques et indéterminées. Tout cela ne peut être sagement fait qu'à l'aide d'une analyse relativement simple.

Mais ce même travail d'analyse préalable devient très compliqué, lorsqu'on a affaire à des tartres bruts et plus encore à des lies. Ici, l'intervention absolue d'un chimiste et d'un chimiste très habile et spécialiste est nécessaire, car lui seul aura la possibilité d'établir par un dosage en bloc, qu'elle est la proportion d'acide tartrique total existant dans ce mélange des plus complexes.

Les moyens qu'il emploie sont, soit la méthode Goldemberg 1898, soit la méthode Carles. L'une et l'autre ont leurs qualités et leurs défauts. Aussi est-

il bon que les parties s'étendent sur le choix de la méthode à suivre et que le chimiste déclare de son côté quel est le procédé qu'il a mis en œuvre. Ce n'est qu'à ce titre que l'accord pourra être établi entre les parties.

## REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

### Magnésie d'Eubée

*Engineering and Mining Journal* traite de l'industrie de la magnésie qui a pris un grand développement depuis la généralisation de l'emploi des convertisseurs et des fours à sole basique.

Jusqu'à présent presque tout le produit, en tout cas le produit le plus pur, vient de l'île d'Eubée et des environs de Corinthe.

Plus de la moitié de la quantité produite est importée aux Etats-Unis. La matière renferme environ 97 0/0 de carbonate de magnésie avec des traces seulement de fer et un peu d'acide silicique — La calcination s'effectue vers 1000°. Les frais d'exploitation et de transport jusqu'au port grec montent à environ 22 fr. 50 par tonne.

Il y a quelques autres gisements de magnésie en Europe, par exemple en Autriche, en Hongrie et en Allemagne, mais leur teneur en magnésie est plus faible, tandis que les impuretés sont en plus grand nombre.

### Fabrication de l'acide nitrique

*Engineering and Mining Journal* parle également de la fabrication de l'acide nitrique par le procédé de Lyte et Lunge.

On chauffe dans un courant d'air et de vapeur d'eau un mélange d'azotate de soude et d'oxyde de fer. Il se forme des oxydes d'azote qui au contact de l'eau donnent de l'acide nitrique.

Le résidu lessivé à l'eau bouillante dans une solution de soude caustique donne un précipité d'oxyde de fer qui est utilisé pour une nouvelle opération et ainsi de suite.

Depuis 3 ans environ cette méthode est expérimentée sur une grande échelle à Londres. Il paraîtrait toutefois qu'il y a des difficultés dans la construction et l'entretien des appareils.

E. ACKERMANN.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — Imprimerie parisienne, L. BARNNEOUD & C<sup>ie</sup>.