

REVUE
DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Ayuntamiento de Madrid

REVUE
DE
CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie.
Distillerie. — Pyrotechnie. — Engrais. — Combustible. — Analyses industrielles.
Mécanique appliquée à l'industrie chimique. — Electro-chimie.

Rédacteur en chef : FERDINAND JEAN

DOUZIÈME ANNÉE — 1901

PARIS

LIBRAIRIE BERNARD TIGNOL

53 bis, Quai des Grands-Augustins.

Ayuntamiento de Madrid

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



HEMEROTECA
MUNICIPAL
MADRID

N° 133.

TOME XII.

JANVIER 1901

ANALYSE DES VINS

Modification à la règle : somme alcool, acide.

A la suite d'analyses nombreuses faites sur des vins authentiques, M. Armand Gautier avait été amené à conclure : que pour les vins rouges, les plus variés d'origine et de cépage, la somme du titre alcoolique centésimale et de l'acidité, exprimée en So^4H^2 , ne varie que dans des limites très étroites, qu'elle est égale ou supérieure à 13 et dépasse rarement 17, si les vins ne sont pas plâtrés.

Le Comité Consultatif des Arts et Manufactures, adoptant les conclusions du travail de M. A. Gautier, avait prescrit pour le calcul du mouillage des vins la règle alcool acide, en abaissant la limite à 12,5.

Le règlement concernant la somme alcool acide et le rapport alcool extrait, qui jusqu'en ces derniers temps a servi de base pour les analyses des vins et pour les expertises, a eu un résultat diamétralement opposé à celui qu'on en attendait. La fraude par mouillage s'est en effet généralisée et il est rare de rencontrer des vins, même notoirement mouillés, donnant la somme alcool acide inférieure à 12,5; c'est qu'il est très facile en employant

pour les coupages des vins aigres, à acidité volatile élevée, de masquer le mouillage, puisqu'il suffit de produire un mélange ayant la somme alcool acide égale ou supérieure à 12,5.

Les fraudeurs ayant trouvé le moyen de couvrir leurs opérations illicites, par la règle alcool acide, le parquet de la Seine a chargé MM. A. Gautier, Magnier de la Source et Chassevent d'étudier à nouveau la question. A la suite du rapport de ces experts il a été décidé qu'il y avait lieu de faire subir une correction à la règle alcool acide, de façon à tenir compte de l'acidité volatile anormale, que présentent certains vins ou coupages.

Pour établir cette correction, on admet que dans les vins normaux l'acidité volatile correspond au maximum à 1 gr. d'acide sulfurique par litre.

Lorsque l'acidité volatile d'un vin est supérieure à 1 gr. d'acide sulfurique par litre on augmente l'acidité fixe, calculée en So^4H^2 , d'une unité et on retranche de l'acidité totale. La différence donne l'acidité volatile en excès exprimée en So^4H^2 , acidité qu'on calcule ensuite en acide acétique, sachant que 1 gr d'acide sulfurique = 1,18 d'acide acétique.

Comme d'autre part il y a lieu de tenir compte de l'alcool disparu du fait de l'acidification, on

ajoute au titre alcool, un dixième de degré par gramme d'acide acétique en excès.

Soit par exemple un vin donnant : titre alcoolique 10° , et acidité totale 5 gr. 5, So^{H^2} , la somme alcool acide serait $10 + 5,5 = 15,5$.

La somme alcool-acide corrigée deviendra :

$$\text{Acidité totale} = 5,5 \text{ So}^{\text{H}^2}$$

$$\text{Acide fixe } 3,5 + 1 = 4,5 \text{ So}^{\text{H}^2}$$

Acidité volatile en excès = $1,0 \text{ So}^{\text{H}^2}$ correspondant à 1,18 d'acide acétique correspondant à $0^{\circ},11$ d'alcool.

Le titre corrigé sera donc :

$$\text{Titre alcoolique } 10^{\circ} + 0^{\circ},11 = 10^{\circ},11$$

$$\text{Acidité en } \text{So}^{\text{H}^2} = 4,50$$

$$\text{Soit somme alcool acide rectifiée} = 14,61$$

L'application de la règle alcool acide corrigée nécessitera donc pour l'analyse des vins une nouvelle détermination : celle de l'acidité volatile.

FERDINAND JEAN.

LA Chimie industrielle à l'Exposition de 1900

5^o Les produits pharmaceutiques organiques.

Comme il nous serait absolument impossible de classer les produits pharmaceutiques organiques d'une façon absolument logique, nous croyons préférable de passer en revue chaque exposition y ayant trait ; nous insisterons sur les produits nouveaux et tâcherons de faire ressortir les progrès importants effectués depuis 1889.

La Pharmacie centrale de France. — On sait que l'exposition de cette importante maison est divisée en quatre parties bien distinctes :

1^o Produits chimiques ;

2^o Alcaloïdes ;

3^o Sels de quinine ;

4^o Pharmacie.

Parmi l'importante collection de produits exposés, on remarque une grande coupe de digitaline cristallisée, diverses coupes d'aconitine, d'atropine, de pipériine, de picrotoxine, d'absinthine, de spartéine, de quassine, de méthysticine, d'élémine, de paracotoïne, de salseparine, de cantharidine, de cocaïne, de sels de caféine, d'acide chrysophanique, etc.

On note également du bromure d'éthyle, de l'acétate et du valérienate d'amyle, du butyrate d'éthyle, du bromure d'éthylidène, du benzoate d'éthyle, de l'eucalyptol, de l'apiol, du terpinol.

Nous citerons encore des échantillons de succinimide, de glycolle, de quinone tétrachlorée, de nitrosodiméthylaniline, de trimolrophénol, d'azo-

benzène, d'oxalate de méthyle, d'iodure de cyano-gène.

A l'exposition de la classe 115, on note des sels de quinine en grandes quantités ; à la classe 16, quelques appareils intéressants, tels que le coryleur pour l'emploi du coryl, dont le point d'ébullition est 0° ; la coryleuse pour l'emploi du coryl-méthyle ; l'éthyleuse pour l'usage du chlorure d'éthyle, etc.

Cet ensemble d'expositions est tout à l'honneur de la Pharmacie centrale de France.

La maison Darasse et Landrin possède une vitrine extrêmement importante où elle a placé de nombreuses photographies de ses usines et laboratoires. Parmi les produits exposés, nous remarquons un grand nombre d'extraits secs, du menthol, du thymol, de beaux échantillons de digitaline, d'aconitine, de quinine, de sulfate de spartéine, de chromate de quinine, de lactone et de bichlorhydrate du même produit, de narcotine, de quassine, etc., d'apiol, d'eucalyptol, etc.

La maison Chassaing expose d'importantes quantités de pepsine et de pancréatine.

La maison Champigny a envoyé divers produits de synthèse dont la beauté est remarquable ; nous citerons tout spécialement de la pyrocatechine et du gâïacol.

M. Tanret a une vitrine extrêmement intéressante et il est nécessaire d'y insister. — Les produits exposés sont constitués par des composés chimiques absolument définis, la plupart des glucosides ou des alcaloïdes extraits de plantes connues ; tous ont été isolés par M. Tanret.

Nous citerons particulièrement l'ergostérine anhydre (1889), alcool nonoatomique que l'on extrait du seigle ergoté ; la québrachite (1889) que l'on extrait du québracho ; l'inosite (1889) qui est un hydrate de carbone non fermentescible qui se trouve tout formé dans l'économie animale et que l'on a retrouvé dans quelques légumineuses, ainsi que dans la digitale ; ce produit est souvent rapproché des sucres ; les acétines des isonites, droit, gauche et racémique ; le picéne isolé en 1894, qui n'est autre qu'un glucoside cristallisé en aiguilles prismatiques retiré de certains pins ; les glucoses β et γ ; la lévoglucosane (1894) ; le picéol (1889) ; l'ergostérine hydratée (1889), la pentacétine du β glucose (1895), la pseudo induline (1893).

Parmi les produits envoyés par M. Tanret et dont le nombre est considérable, nous n'avons cité que ceux dont la découverte est récente. L'isolement de tous ces composés est extrêmement important, non seulement au point de vue théorique, mais encore au point de vue thérapeutique.

Les importantes fabriques qui s'occupent des produits dérivés du goudron de houille ont exposé quelques produits pharmaceutiques synthétiques. La maison Brigonet et Naville a envoyé des chlorures d'éthyle et de méthyle qui sont fort employés en thérapeutique, du chloral, du chloroforme, de la caféine, de l'exalgine, de l'acétanilide, de la pyrazolone, divers bromures et enfin un composé que l'on a dénommé le clarol. Ne sachant trop dans quelle catégorie le placer, nous en parlerons ici ; ce produit, qui est, croyons-nous, un noir animal préparé d'une façon spéciale, permet d'obtenir une coloration rapide de vins, liqueurs, cafés, etc. Sa découverte est relativement récente et son emploi pourra certainement acquérir de l'importance, d'autant plus qu'il présente un très grand avantage ; il ne laisse, en effet, aucune trace de son emploi et cela à un tel point qu'un vin blanc, provenant de vin rouge, décoloré au clarol, n'est plus reconnu par les méthodes actuellement employées.

La Société des matières colorantes de Saint-Denis a envoyé divers dérivés du goudron de houille : antipyrine, naphthols, etc.

La maison Chenal, Douilhet et Cie, dont nous avons précédemment décrit la superbe exposition de terres rares, a une vitrine entièrement consacrée aux pepsines, pancréatines, peptones et peptonates, et aux diastases. Dans cette remarquable exposition, on note les pepsines amyliques à divers titres, les pepsines en paillettes, les pepsines liquides, la pep-

sine granulée, les pepsines en pâtes, la pancréatine en pâte et en poudre, les peptones spongieuses, en poudre, liquide, granulée, le peptonate de fer liquide, spongieux et en paillettes, l'hémoglobine liquide, en poudre soluble, en paillettes et granulée ; diverses diastases paillettes et en poudre, de la thyroïdine et de l'ovarine. Dans une autre vitrine, nous avons remarqué les tartrates, l'acide azélaïque, le benzophénone, la benzoïne, l'hydrobenzoïne, l'acide benzilique, l'isodulcité, l'érythrite (en magnifiques cristaux transparents), le lévulose cristallisé, la sorbite, le monochloral antipyrine, le salicylate d'antipyrine, les acides monochloracétique et trichloracétique, le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, les cacodylates de soude et de fer et du tannin à l'éther.

MM. Poullenc expose de l'iodoforme, divers iodures et bromures.

M. Prunier consacre son exposition à l'acide glycérophosphorique et aux glycérophosphates, ainsi qu'aux comprimés de Vichy.

L'acide phospho-glycérique a été découvert en 1846 par Pelouzé, qui le préparait en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre ou vitreux sur la glycérine. MM. Portes et Prunier reprirent la question et présentèrent un procédé partiel de préparation du glycérophosphate de chaux à la société de Pharmacie de Paris, le 7 mars 1894.

Voici ce mode de préparation : On prend 3 kilos d'acide phosphorique liquide à 60 0/0 et 3 kilos 600 de glycérine pure à 28°. On maintient à une température de 100 à 110° pendant six jours consécutifs, en agitant trois ou quatre fois par jour. La masse commence à se colorer au bout du deuxième jour et à émettre des vapeurs. Le cinquième jour, elle est de couleur brune et cesse de fumer. Le septième jour, le mélange est mis à refroidir ; la masse devient alors visqueuse et transparente. Après refroidissement complet, l'on sature l'acidité par un lait de carbonate de chaux, préparé en délayant 500 grammes de carbonate de chaux précipité dans 2 kilos d'eau. Le mélange obtenu, on laisse déposer deux ou trois heures, puis on ajoute, de nouveau et peu à peu, du lait de carbonate de chaux de composition identique à la précédente, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acidité soit saturée. Ceci demande environ deux jours.

Au bout de ce temps, on filtre, et la liqueur filtrée est amenée à exacte neutralité avec un lait de chaux éteinte ; on filtre au papier, puis on précipite avec de l'alcool à 90°.

Le précipité formé se dépose très rapidement, on décante au bout d'une heure environ ; on fait égoutter le précipité et on l'essore complètement. On le redissout dans l'eau froide, on filtre et on évapore à très basse température.

On obtient ainsi une poudre blanche, légèrement cristalline, soluble dans 15 parties d'eau froide, presque insoluble dans l'eau bouillante.

M. Prunier présente le glycérophosphate, qu'il vend sous le nom de Neurosine Prunier, sous trois formes : 1° le produit granulé dont chaque cuillère à café contient 0 gr. 30 de phosphoglycérate de chaux pur ; 2° le sirop dont chaque cuillère à bouche contient 0 gr. 30 du produit pur ; 3° les cachets.

D'autre part, M. Prunier a cherché, depuis 1894, un mode de préparation d'acide phosphoglycérique chimiquement pur, permettant l'élimination complète de l'acide phosphorique libre ou combiné à l'état de phosphate.

Pour cela, on sature à froid avec du carbonate de plomb et de l'oxyde de plomb précipités une solution concentrée d'acide phosphoglycérique impur, c'est-à-dire un excès d'acide phosphorique. Ce produit est obtenu par le procédé d'éthérification décrit précédemment. Quand la liqueur est parfaitement neutre, ce qui demande un contact de quelques jours, on l'étend de cinq fois son volume d'eau distillée pour dissoudre complètement le phospho-glycérate de plomb obtenu ; puis on épuise avec de l'eau distillée le précipité de phosphate de plomb que l'on a séparé par filtration.

On réunit les liqueurs, on filtre de nouveau et l'on concentre le tout à basse température (40°), afin d'amener la masse à l'état pâteux. On lave à l'alcool à 90° à six reprises pour dissoudre toute la glycérine libre qui est interposée dans la masse.

Quand ces lavages ont été effectués, on exprime les produits à la presse et l'on dissout le phospho-glycérate de plomb ainsi obtenu dans une quantité suffisante d'eau distillée. L'on précipite le plomb à l'état de sulfure, par un courant d'hydrogène sulfuré. Cette opération demande beaucoup de soins et exige un temps assez long pour assurer la précipitation complète du plomb. On filtre et l'on classe l'excès d'hydrogène sulfuré contenu dans la liqueur au moyen d'un violent courant d'air. Quand cette opération est terminée, on filtre de nouveau et l'on concentre la solution d'acide phospho-glycérique dans le vide à basse température.

L'acide phospho-glycérique est incristallisable : il n'a pas d'odeur sensible et se précipite sous forme

d'une masse sirupeuse d'un jaune clair de saveur acide.

La très intéressante ^{fine} ~~vi~~ ~~me~~ de M. Prunier montre parfaitement l'importance qu'ont pris en thérapeutique les glycérophosphates.

M. Trillat a rassemblé, dans une exposition trop restreinte, les importantes applications qu'il a su donner au formol, en tant qu'antiseptique. Rappelons d'abord le mode de préparation donné par M. Trillat pour obtenir en grandes quantités ce produit, qui n'est autre que l'aldéhyde formique. Suivant le mode général de préparation des aldéhydes, on l'obtiendra en oxydant incomplètement l'alcool à la série duquel il appartient ; ici, ce sera l'alcool méthylique.

« Dans un récipient en cuivre d'une capacité de 200 litres et chauffé par un double fond, on verse 50 kilos d'alcool méthylique. Le dôme du récipient est muni d'un tube en cuivre courbé à angle droit et terminé par une petite pomme d'arrosoir. Celle-ci s'engage librement dans un autre tube en cuivre d'un diamètre beaucoup plus large et qui contient des fragments de coke que l'on peut porter au rouge sombre au moyen d'un fourneau placé sous le tube.

L'extrémité de ce tube est mise en communication avec une machine à faire le vide ; l'introduction de l'air destiné à l'oxydation se fait par l'espace annulaire des deux tables. En chauffant par le double fond, l'alcool s'échappe en pluie fine par les orifices du jet, se mélange à l'air et s'oxyde en aldéhyde par le passage sur le coke ardent. Les produits sont ensuite rapidement soustraits à une oxydation plus avancée par l'entraînement à la trempe.

Le formol, mélangé avec de l'eau et de l'alcool, se dépose dans des récipients refroidis ; il ne se forme que de très petites quantités d'acides formique et acétique ».

Le formol est d'un pouvoir antiseptique extraordinaire, dépassant même parfois celui du sublimé. Il est fort employé comme désinfectant et comme agent conservateur. Parmi un grand nombre d'objets exposés, on notera tout particulièrement quelques animaux conservés au formol.

La Société Centrale des produits chimiques expose un certain nombre d'aldéhydes, d'acides organiques et d'alcools employés en pharmacie ; nous avons également remarqué quelques éthers intéressants, notamment ceux d'amyle, de méthyle et d'éthyle.

M. Taillandier possède l'une des vitrines les plus importantes au point de vue alcaloïdes ; nous y rencontrons de beaux échantillons de quinium, de quinine pure précipitée et de ses divers sels, notamment

du lactate basique, du chlorhydrate neutre, du tannate, du glycérophosphate, de la cinchonine et de ses sels (sulfate, chlorhydrate, etc.), de la quinidine et de ses composés.

Nous arrivons maintenant à la superbe vitrine de la maison Fèvre, Allan et Cie, qui constitue certainement l'une des expositions les plus remarquables de la classe 87. Nous ne pouvons que regretter de ne pouvoir nous étendre autant que nous le voudrions sur les échantillons exposés ; nous attirerons toutefois l'attention sur la superbe collection de cacodylates envoyée par cette maison ; on sait que ces produits sont entrés tout récemment en thérapeutique. Le radical connu sous le nom de cacodyle se trouve en mélange avec de l'oxyde de cacodyle dans la liqueur fumante de Cadet découverte en 1760 et obtenue par la distillation sèche d'un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse. Buasen l'a noté pour la première fois en 1842, à l'état de pureté, par l'action du zinc sur le chlorure de cacodyle et a reconnu son rôle de radical composé. Le cacodyle pur constitue un liquide incolore, assez mobile. Les cacodylates s'obtiennent par action de l'acide sur la base. Le sel de potassium se présente en cristaux déliquescents ; celui de fer sous forme de liquide brun. Il faut encore citer ceux de sodium, de cuivre et de mercure.

Sections Etrangères. — Si la section française nous montre de réelles nouveautés pharmaceutiques et si son ensemble est très satisfaisant, nous devons cependant reconnaître que deux sections étrangères, l'Allemagne et l'Angleterre, ont des expositions d'une importance tout aussi grande.

La section allemande a consacré un grand nombre de ses vitrines aux produits pharmaceutiques, nous attirerons spécialement l'attention sur celles contenant d'une part les antiseptiques, d'autre part les antipyrétiques et enfin les anesthésiques. D'autres vitrines contiennent des produits physiologiques et des produits naturels.

Dans les premières, l'on remarque de l'iodoforme en grandes quantités, de l'iodoformal, du gaïacol, de la créosote, du pyrogallol, de l'ichtyol, du chloral, du chloroforme, de la chloramide, de la pipérazine, du salacétol, du salol, des salicylates, de l'acide nitrosalicylique, de l'acide aminosalicylique, du salicylate de naphthyle, du chorosalol, du gayacolsalol ; divers benzoates, notamment du benzoate de gaïacol, et du naphthol- β ; divers éthers carboniques des phénols, entr'autres le duotal (carbonate de gaïacol), le créosotal (carbonate de créosote), le carbonate de

erésylol, le carbonate de chlorophénol, le carbonate d'eugénol, etc. ; quelques stéarates et oléates, en particulier ceux de gaïacol, crésylol et naphthol, des phosphates de gaïacol et de crésylol.

Puis, comme préparations métalliques, nous citerons le salicylate de bismuth, le xérophonne ou tribromophénolbismuth, l'orphol ou β -naphtholbismuth, le salicylate de mercure, l'hyryol ou mercure colloïdal de Lottermoser, l'actol ou lactate d'argent, l'itrol ou citrate d'argent, le collaryol (argent colloïdal).

La série si importante des phénols et alcools phénoliques est représentée par la saligénine, la pyrocatechine, l'ajacol ou éther monoéthylique de la pyrocatechine, le trichlorophénol, le tribromophénol, le solvéol, qui n'est autre que du crésylol rendumissible à l'eau par addition de créosotate de sodium, etc.

Nous citerons encore une collection extrêmement complète des divers alcaloïdes et de leurs sels et enfin parmi les anesthésiques l'alcoïne ou dianisylmonophénétyl-guanidine. Il faut également attirer l'attention sur les édulcorants : saccharine, dulcine, et surtout sur le crystallose qui n'est autre que le sel de sodium cristallisé avec deux molécules d'eau, de la sulfoninide benzoïque, etc.

L'énumération complète des produits exposés serait trop fastidieuse ; nous nous arrêterons là ; mais nous donnerons quelques renseignements sur les diverses maisons qui ont exposé dans cette section :

Acticu gesellschaft für anilin-Fabrikation. (Voir les matières colorantes) fabrique divers produits pharmaceutiques.

Badische anilin und Soda Fabrik. (Voir les matières colorantes).

Balzer et C^{ie} à Grünau fait le chloral.

Berliner Capsules. Fabrik fabrique les perles, pastilles et capsules diverses.

Boehringer à Waldhof, près Mannheim. Cette maison, qui occupe 25 chimistes, fabrique un très grand nombre de produits pharmaceutiques ; nous citerons le chloral, le chloroforme, le camphre, les alcaloïdes, l'éther, les extraits, l'iodoforme, l'iodol, la phénacétine, les salols et salicylates, etc.

Bieber à Hambourg qui s'est spécialisé dans les teintures, alcoolats et extraits.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm Schering) qui fabrique le chloral, le chloroforme, la pipérazine, le tricrésol, la formaïne, le lévulose, des pastilles de de formol qui sont employées dans les appareils de désinfection et de désodorisation de Schering.

Chemische Fabrik Griesheim, fait l'antifébrine, la

bromophénacétine, le butylehorallydraté, le chloralhydraté, le chloroforme, le solacétal, etc.

Chemische Fabrik von Heyden à Radebeul, près Dresde, fabrique les acides salicyliques, les salicylates, le salol, les créosotes, le gayacol, les divers carbonates de gaïacol, de créosote, de crésilol, d'eugénol, etc., des sels organiques de bismuth, d'argent ; de nombreux phénols, ainsi que les édulcorants.

Chemischefabrik Braunschweig à Brunswick, s'est spécialisé dans la fabrication des alcaloïdes et surtout de la quinine et de la cocaïne.

Fabrik Chemische Liäparate von Dr R. Sthamer fabrique les divers éthers, le chloroforme, le choral, le formaldéhyde, l'acide benzoïque et les benzoates le benzaldéhyde, etc.

Farbenfabriken vorm Bayer et C^{ie} (Voir les matières colorantes) ; cette importante société fait notamment la phénacétine, le sulfonal, le trional, la somatose, la lacto-somatose, la ferrosomatose, le protaryol, l'analgène, le salophène, l'aristol, la sycose, etc.

Flemming à Kalk, près Cologne, fait en grande quantités les sels de guanidine.

Schtyol-Gesellschaft Cordes usine à Hambourg, fabrique tous les produits à base d'ichtyol.

Benno Jaffé et Darmstœdter, glycérine et composés.

Kalle et C^o à Biebrich-sur-le-Rhin (voir les matières colorantes). Parmi les nombreux produits employés en thérapeutique qu'elle fabrique, nous citerons l'iodol, l'orexine, l'hétol, l'hétoocrésol, le gayacol, l'iodolène, le formiol, l'antifébrine, le métacrésol synthétique, etc.

Knoll et C^o à Ludwigshafen fait les alcaloïdes de l'opium (codéine, morphine, narcéine, narcotine, papavérine) ; elle fabrique également l'atropine, la cocaïne, la caféine, la pilocarpine, la théobromine, etc. Nous citerons encore : l'acétanilide, les sels des acides éthyl et méthyl sulfuriques, la diurétine, la ferropyrine, l'iodoformogène, l'acide malonique, la résorcine, la phénacétine, les salicylates, le salol ; des produits organothérapeutiques, tels que le thyradène, etc. ; des produits dermato-thérapeutiques, tels que l'eugallol, l'eurésol, etc.

Cet étude trop rapide de l'exposition allemande de produits pharmaceutiques indique la place prépondérante qu'ont su prendre nos voisins dans cette importante industrie.

L'Angleterre présente aussi quelques expositions extrêmement intéressantes et même remarquables.

Nous insisterons sur les expositions de la maison Smith et C^o et de M. Howards et fils.

La première contient la plus jolie collection d'alcaloïde que l'on ait jamais vue. Certains s'y trouvent même en quantités considérables, soit qu'il se présentent en gros blocs cubiques, soit qu'ils se trouvent dans de vastes cristallisoirs. Nous attirerons l'attention sur les échantillons de morphine, de codéine, d'aloïne, de caféine, de cryptopine, de xanthaline et de ses sels, etc.

MM. Howards et fils ont envoyé une très grande variété de produits pharmaceutiques ; nous en avons déjà indiqué un certain nombre, à propos des produits inorganiques. Nous citerons aujourd'hui le chloromercuriate de caféine, le chloroplatinate de benzoyl-ecgonine, la benzoyl-ecgonine, le guinate de quinine, l'acétanilide, divers tartrates, la quinidine, la cinchonine, les sels de quinine, les sels de cocaïne, le benzoate de soude et de cocaïne, un bel échantillon de sel de Seignette, du chlorhydrate de sarcosine, du citrate de caféine, du nitrate de théobromine, divers salicylates et tannates, etc.

Ces expositions sont, en tous points, remarquables.

La section italienne contient aussi de très intéressants produits rassemblés dans l'exposition de M. Carlo Erba. Voici d'abord les deux initiales CE faites en lactose ; à côté se trouve une étoile formée par des cristaux magnifiques de mannite. Il faut encore citer un nombre de lactates, notamment ceux de fer, plomb, baryum, cobalt, strontium, cuivre, etc. et toute la série des butyrates, baryum, calcium, strontium, etc.

Les autres sections ne présentent rien de particulier ; l'on doit cependant mentionner les expositions de la Société de Teutelewa qui expose quelques produits intéressants, la maison Köhler qui a envoyé des éthers divers, etc.

Enfin il faut noter les superbes échantillons de camphre exposés dans la section japonaise ; c'est là, d'ailleurs, le seul produit chimique que l'on y trouve.

6° Les petits produits chimiques

Ce chapitre renferme tous les produits organiques ne rentrant pas dans les chapitres précédents. Nous étudierons successivement les acides tartrique et citrique et oxalique, les produits de la distillation du bois et enfin l'industrie de la cellulose.

Acides tartrique, citrique et oxalique. — M Martignier a une vitrine qui est l'une des plus curieuses de la classe 87. En effet ce fabricant a exposé des cristaux magnifiques de ce produit ; les uns constituent les

lettres de la ville où M. Martignier a établi son usine : ACDE ; d'autres, décrivant des courbes gracieuses, imitant des plumes ou des feuillages. Au point de vue de ces produits, cette exposition est très bien comprise, puisqu'elle permet de suivre toutes les transformations du produit brut, le tartre de vin, jusqu'à l'acide tartrique chimiquement pur.

M. Manté-Legré, qui a créé l'intéressant procédé déjà en fonctionnement en 1889, lequel est basé sur l'emploi de l'acide sulfureux et de la chaux expose également de fort beaux échantillons d'acide tartrique.

Enfin la maison Doix-Mulaton a envoyé des échantillons d'acides tartriques et citrique. On sait que ce dernier produit est toujours retiré du jus de citron, en passant par l'intermédiaire du citrate de chaux que l'on décompose ultérieurement par un acide. La maison Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marmas, ainsi que MM. Eyken et Leroy ont envoyé de l'acide oxalique et les divers oxalates industriels.

Les produits de la distillation du bois. — Il n'y a pas eu de grands progrès dans l'industrie de la distillation du bois, pendant ces dernières années, si ce n'est l'utilisation des bois ayant servi à faire les extraits que nous avons déjà signalée :

La maison Lambiotte a envoyé toute la série des produits intéressants qu'elle prépare : alcool méthylique, méthylène-régie, acétone, acide acétique, acétates divers, etc..

La maison Pagès, Camus, et C^{ie}, dont le rôle si important dans cette industrie est bien connu, présente des produits d'une pureté remarquable ; nous attirons tout particulièrement l'attention sur *les acides acétiques* et sur l'acide cristallisable. De plus, le devant de la vitrine est occupé par de très beaux échantillons d'acétate de plomb et d'acétate de cuivre, ce dernier est présenté sous l'aspect d'une petite tour Eiffel.

La maison Kestner et C^{ie} et l'usine de Voutré exposent également des produits pyroligneux.

La cellulose. — La cellulose et ses emplois constituent sans contredit, l'un des clous du Groupe XIV, d'autant plus que, pour la première fois, nous voyons les conséquences d'une importante découverte ; nous voulons parler de la viscose. Il nous est donc absolument nécessaire de nous arrêter longuement ici.

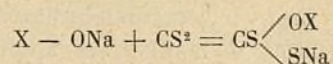
Deux expositions ont trait à la cellulose, l'une est faite par la Société de la Soie Chardonnet, l'autre relève de la Société « la Viscose ». Parlons de suite de cette dernière. On sait que sous le nom de cellulose l'on désigne l'enveloppe des cellules constitutives des plantes et que cette cellulose est formée par

un ensemble d'individus chimiques appartenant tous à la famille des hydrates de carbone $C_n (H^2O)^m$. Au point de vue chimique, la cellulose est caractérisée, en quelque sorte, par sa résistance aux agents chimiques. Elle est insoluble dans les dissolvants simples. Cependant elle se dissout dans deux réactifs bien connus : l'un est le chlorure de zinc en solution concentrée ; l'autre, le réactif de Schwetzer, est formé d'oxyde de cuivre ammoniacal. Mais ces deux produits sont d'un prix trop élevé pour que les dissolutions qu'ils fournissent permettent de nombreuses utilisations industrielles. Quant aux alcalis concentrés, ils agissent rapidement, en donnant un composé parfaitement défini.

Le produit ainsi obtenu est décomposé par un simple lavage à l'eau et l'on obtient un hydrate de cellulose. Cette découverte importante de Mercer, qui avait amené le mercerisage du coton, a été reprise depuis par trois chimistes qui se sont fait un nom dans l'étude de la cellulose, MM. Cross, Bevan et Beadle. Ce sont ceux qui ont créé cette industrie toute nouvelle : la Viscose et ses applications.

Ils sont partis de l'alcali-cellulose, obtenu par action d'un alcali concentré sur la cellulose. Ils obtenaient un produit dont la formule peut être simulée par les symboles $X\text{ONa}$.

Quand on prend cet alcali-cellulose et qu'on le soumet à l'action du sulfure de carbone, il se forme une combinaison des deux corps, d'après la formule :



Il s'est formé un *xanthate de cellulose*, qui se présente sous l'aspect d'une masse gélatineuse transparente, soluble dans l'eau. La solution que l'on prépare ainsi, présente une viscosité énorme ; on lui a donné le nom de *viscose*. Mais elle se décompose assez rapidement, en cellulose hydratée, en alcali et en sulfure de carbone. Si l'on chauffe la viscose à 80-90°, il se produit une décomposition très rapide. La cellulose, que l'on obtient par la décomposition de la viscose, diffère de la cellulose primitive en ce qu'elle contient une plus grande quantité d'eau et en ce qu'elle entre plus facilement en réaction.

Voyons maintenant, en détails comment l'on prépare la viscose ; nous en verrons ensuite les applications.

La préparation de l'alcali-cellulose se fait en humectant la cellulose, c'est-à-dire la pâte de bois, le coton défibré ou diverses autres matières, de 59 0/0 de son poids de soude caustique dissoute dans la

quantité d'eau voulue. Cette opération se fait petit à petit sous l'action d'une meule verticale. Le résultat de la réaction se présente sous forme de petit grains, qui contiennent : 25 0/0 de cellulose, 12 0/0 de soude caustique et 63 0/0 d'eau.

Pour opérer la transformation de cet alcali-cellulose en viscosse, on le traite par le sulfure de carbone dans un vase clos à la température ordinaire. La quantité de sulfure de carbone employée équivaut à 40 0/0 de la cellulose contenue dans l'alcali-cellulose. Il faut deux ou trois heures pour que la transformation soit complète et l'on a une matière jaunâtre, qui se présente toujours sous forme de grumeaux.

On fait des dissolutions à 10 0/0 de cellulose ; ces solutions sont jaunes. On peut les décolorer par les sulfites alcalins ou l'acide sulfureux. Tel est le mode de préparation de cet intéressant produit. Voyons maintenant quelles sont ses nombreuses applications.

1° On peut employer la viscosse comme agent d'agglomération. En effet on sait qu'une solution telle que celle, que nous avons préparée, se décompose spontanément et se gélatinise en un temps qui varie de huit à dix jours. La cellulose, qui prend naissance, est d'une constitution absolument constante ; on la lave et on la sèche. Alors elle se rétrécit et prend une coloration soit grise soit noire. Ce produit ce travail et se polit très facilement.

On peut d'ailleurs, avant la décomposition de la solution, y incorporer des produits inertes, tels que le kaolin, le brai, etc. ; on obtient alors des agglomérés susceptibles de nombreuses applications. Le liège en poudre, la tourbe et la sciure de bois offrent particulièrement des avantages indiscutables.

De plus la pâte peut être moulée.

Tous les produits dont la fabrication est basée sur l'application du principe que nous venons d'indiquer, sont désignés sous le nom général de *viscoïd*.

On a utilisé également la propriété agglutinante de la viscosse dans l'industrie du papier et du carton. On incorpore une certaine quantité de la cellulose préparée, comme nous l'avons dit. La proportion varie de 1, 5 à 6 0/0. On n'augmente pas ainsi sensiblement le prix de revient, tandis que la ténacité du papier devient beaucoup plus grande. Mais il faut signaler le grand avantage que présente l'emploi de ce produit : c'est l'imperméabilisation du papier. Toutefois on n'a pas encore pu employer la viscosse dans la fabrication du papier blanc ; la présence des sulfures empêche cette application.

La viscosse présente des propriétés collantes et adhésives, qui la font employer en reliure ainsi que

dans l'apprêt et l'impression des tissus. C'est ainsi que lorsque l'on lui ajoute des pigments blancs tels que le kaolin, on peut obtenir en impression des damassés d'une netteté remarquable et d'une très forte résistance.

Pour apprêter une étoffe, il suffit de l'imprégner d'une solution de viscosse, d'enlever l'excès de liquide par des compresseurs et de soumettre l'étoffe à la chaleur.

Enfin il faut encore signaler la peinture à la viscosse. On obtient cette peinture en mettant une très petite quantité de cellulose dans beaucoup d'eau ; elle présente de grands avantages d'adhérence et a reçu le nom de *peinture au filrol*.

Une autre propriété très curieuse de la viscosse réside dans l'adhérence complète que l'on obtient sur vernis ; c'est ainsi qu'un objet quelconque étant couvert de vernis gras, si on lui donne une couche de viscosse, il se forme bientôt une pellicule unie. Si on veut l'enlever on entraîne toute la couche de vernis qui se trouve au dessous.

On a donc ainsi à sa disposition un moyen de nettoyage extrêmement simple et pratique, notamment pour les sculptures. Cette propriété, qui peut être généralisée et peut servir à enlever plusieurs couches de peinture, est exploitée par MM. Decauville et Olivier, qui se sont rendus acquéreurs de la *Viscose* pour la France. Pour ce cas particulier, la solution de viscosse a reçu le nom de *Clyzol*.

2° La viscosse peut être filée, en vue d'obtenir des fils divers. Nous parlerons tout à l'heure de la soie de Chardonnet, obtenu par l'intermédiaire des dérivés nitrés. Du Vivier a cherché à dissoudre la nitro-cellulose dans l'acide acétique : il y a eu également d'autres recherches à ce sujet.

On est arrivé à filer la viscosse en fil aussi fin qu'il est possible de le désirer. On obtient un produit dont la ténacité est très voisine de celle de la soie, qui se teint bien, qui résiste à l'action du chlore et qui possède un très bel éclat brillant.

3° On peut préparer, par l'intermédiaire de la viscosse, des pellicules de cellulose, qui sont susceptibles d'un grand nombre d'applications, notamment la fabrication des fleurs artificielles. Pour obtenir ces pellicules, on coule la solution sur des plaques de verre, on évapore et l'on chauffe jusqu'à 80°. On détache la cellulose formée, en immergeant la plaque dans l'eau. On peut également faire déposer ces pellicules sur des étoffes ; on arrive ainsi à imiter les cuirs.

4° La cellulose, préparée par la viscosse, peut rem-

placer très avantageusement le papier parchemin par l'osmose. On arrive à faire avec cette cellulose des sacs de toutes sortes.

5° Il faut noter comme découvertes, extrêmement importantes, celles de l'utilisation des éthers de la cellulose.

Les travaux remarquables de MM. Cross et Bevan ont établi que la cellulose est bien un alcool ; ces mêmes chimistes ont montré, comme nous l'avons déjà dit, que la cellulose régénérée possède une facilité de combinaison beaucoup plus grande. C'est en partant de cette cellulose régénérée que M. Cross obtient les éthers de la cellulose avec les acides gras, notamment le tétracétate.

On dissout cette cellulose dans l'anhydride acétique, en chauffant à 110-120°, mais généralement on substitue à cet acide le chlorure d'acétyle, l'acétate de zinc ou l'acétate de magnésium.

On obtient ainsi la tétracétate de cellulose qui se rapproche beaucoup de la nitrocellulose. Mais il n'est ni explosif, ni facilement combustible. On le dissout aisément dans le chloroforme, le benzoate d'éthyle, la nitrobenzine, etc. On peut de même préparer la tétrabutyratate de cellulose. Ces éthers pourront remplacer le celluloid, le collodion, etc. Ils sont imperméables à l'eau et au gaz. De plus ces produits sont des isolants parfaits au point de vue électrique.

L'on voit que l'on ne peut pas encore juger de l'importance de cette découverte de la viscose. Mais l'on peut d'ores et déjà penser qu'elle méritait d'attirer l'attention des spécialistes.

La jolie vitrine que la Société occupe au premier étage du Palais des Industries chimiques renferme toutes les applications de ce produit. On y trouve notamment des collections très curieuses d'objets fort compliqués faits en viscoïd, de papiers et cartons imprégnés de viscose, des peintures exécutées avec cette substance, etc.

La Compagnie de la Soie Chardonnet présente une exposition des plus curieuses. Placée au rez-de-chaussée, elle comprend toute une série de machines, voir même une machine à tisser marchant sous les yeux du public.

On sait que le principe de cette fabrication consiste dans l'attaque du coton par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique de façon à former la nitrocellulose. Ce premier travail se fait dans de grandes jarres en terre et demande 5 à 6 heures. On soumet ensuite le produit à une forte pression, de façon à en chasser l'excès d'acide. On le lave à

grande eau, on l'essore et on obtient des flocons blancs, contenant encore 40 0/0 d'eau.

On dissout la nitro-cellulose dans l'éther ou l'alcool, en l'y faisant macérer et en la malaxant. On obtient ainsi une pâte que l'on filtre sous pression, afin d'en enlever tout liquide.

La matière ainsi préparée est introduite dans des réservoirs métalliques, dans lesquels arrive de l'air sous une pression de 50 kilos. Cette pression permet de faire passer la matière dans des tubes capillaires et d'avoir des fils extrêmement fins qui peuvent être tissés.

Mais, le fil doit être dénitriqué ; il est à supposer que cette opération se passe sous l'action de sulfures alcalins ; toutefois cette partie de la fabrication est tenue absolument secrète. Enfin nous ferons remarquer que dans les étoffes qui sont tissées sous les yeux du public, il n'y a qu'un des fils (la trame ou la chaîne, nous ne savons au juste) seul qui est en soie artificielle ; l'autre est en soie naturelle.

Cette invention avait d'ailleurs été mise sous les yeux du public en 1889 ; mais d'une façon beaucoup moins complète et moins intéressante ; A côté du métier à tisser se trouvent divers appareils, notamment des laminoirs, employés dans la fabrication du celluloid.

Sections étrangères. — Les sections étrangères ne renferment aucune exposition très importante ; toutefois nous signalerons la vitrine de l'exposition allemande, qui est réservée aux produits de la distillation du bois, les expositions de M. Edinger (acide tartrique, section hongroise), de l'Appula (acide tartrique, section italienne) de Caudiani (acétates divers, même section) de Reidel (acide tartrique, section russe).

DEUXIÈME PARTIE

Les Produits techniques.

Les expositions des écoles. — Nous distinguerons les expositions des écoles et celles des Universités. Deux Ecoles de création relativement récente ont participé à l'Exposition Universelle ; ce sont l'Ecole municipale de physique et de chimie industrielle et le Laboratoire de l'Enseignement pratique de la chimie appliquée (Université de Paris).

La première, qui a été créée en 1882 par la ville de Paris, avec Schutzemberger comme directeur, expose dans le pavillon de la ville de Paris où elle occupe un espace relativement important. Une con-

fusion a été faite dans notre étude des produits inorganiques : nous avons signalé comme exposition de cette école celle de l'association de ses anciens élèves, qui se trouve au palais de l'enseignement. Parmi les nombreux produits exposés, nous citerons en série grasse les éthers acétylacétiques, monochloracétique, l'allophanate d'amyle, de beaux échantillons d'acide cyanurique, aspartique, hippurique, de l'oxaméthane, du valérate de baryum actif et de la diméthylloxamide.

A signaler tout particulièrement un superbe échantillon d'urée cristallisée par fusion, de beaux cristaux de sulfurée, de cynamate d'éthyle, d'acétylacétonate de cuivre et de trichloracétamide. La série urique est représentée par de l'alloxanne, du carbonate de guanidine.

En série aromatique les produits sont également remarquables. Citons les suivantes : métanitriline sublimée, paranitriline, parnitrosodiéthylaniline, d'énormes cristaux de paratoluènesulfonate de potasse ; de beaux échantillons de triphénylméthane, de cinnamate de méthyle, de benzophénine, d'acide cinnamique, etc... La Chimie biologique a fourni son contingent avec la leucine, la taurine, le glycolle, la cholestérine, etc.

Au point de vue industriel, nous rencontrons de nombreuses matières colorantes les dérivés du triphénylméthane, les phtaléines, les colorants azoïques, les chlorhydrates d'induline et de safranine. A signaler un échantillon d'indigo de synthèse et deux échantillons d'isatine, l'un en très beau cristaux, l'autre de synthèse ; parmi les médicaments chimiques, on peut citer l'acétanilide et la dulcine ou suerol.

L'industrie des parfums et des huiles essentielles y figure avantageusement, grâce à des échantillons de citral, de l'essence de lemonn-grass, de terpinéol, d'ionone et d'éther éthylique du naphthol.

Parmi les produits appartenant à diverses séries, nous signalons le fluorène tribromé, la quinizarine sublimée et un petit échantillon d'un corps fort curieux et peu connu le séléphonène (C^4H^4Se).

Cette exposition que nous avons décrite d'une façon bien imparfaite, met en évidence l'enseignement si complet que reçoivent les élèves de cette école sous l'habile direction de M. Lauth ; elle témoigne du résultat obtenu par ce savant dans sa fameuse campagne pour l'enseignement de la Chimie industrielle en France.

Le laboratoire de Chimie appliquée de l'Univer-

sité de Paris a également une vitrine extrêmement intéressante. C'est en 1897 que fut fondé en Sorbonne l'Enseignement pratique de la Chimie appliquée, dans les anciens laboratoires de la Faculté des Sciences, rue Michelet, sous la direction de M. Charles Friedel.

Avec un tel maître, avec les chefs de travaux à chacun desquels il confia une des trois promotions : M. Chabrie sous-directeur, MM. Freundler et Augé, le nouvel enseignement ne pouvait qu'avoir du succès. Il en eut, en effet, auprès des élèves qui se présentent tous les ans plus nombreux et auprès des industriels qui viennent y demander des chimistes.

Comme on peut s'en rendre compte devant les vitrines des produits préparés par les élèves, aussi bien par la variété que par la beauté des échantillons exposés, l'enseignement de la chimie ne laisse rien à désirer à l'école de la rue Michelet.

Il serait fastidieux de faire l'énumération des produits exposés ; nous nous contenterons de signaler ceux qui, par leur aspect ou les difficultés de préparation, attirent plus particulièrement l'attention ; parmi les produits inorganiques, nous citerons l'iodure de plomb en paillettes dorées, le sesquichlorure de chrome, les bi et trithionates de rubidium et de potassium, le borotungstate de cadmium, le silicium cristallisé, l'acide tungstique... etc., ainsi que des reproductions minéralogiques, comme l'argyritrose.

En chimie organique, la multiplicité des produits est plus grande encore : la benzophénone se présente en cristaux énormes, l'azobenzène, l'acétylacétonate de cuivre en belles aiguilles bleues, la naphthoquinone oxime potassique, le sulfonal de salol, la paranitrosodiméthylthynalinine en paillettes vertes ; puis l'urée, la caféine, l'antifébrine, le cymène, le licaréol, la saccharine, le saccharinate de soude, le pylargonate d'éthyle, le bromure disobutyle, etc.

Les matières colorantes sont dignement représentées par les jaunes SS et OS, le jaune d'or, les orangés 2, 3, 4, le bleu meldola, la cétone de Michler, l'indophénol, l'éosine et l'éosinate de soude, l'éosine 4 B, l'érythrosine, etc.

Il faut encore signaler toute une série de produits que l'on ne peut passer sous silence, étant donné son importance actuelle : Nous voulons parler des produits préparés par voie électrolytique. M. Moisson, l'éminent savant qui a remplacé Friedel dans la direction de l'Ecole a donné à cette branche une importance toute spéciale. Nous remarquons les

chlorates et perchlorates de potassium, les persulfates de potassium et d'ammonium, le chromate et bichromate de potassium, le permanganate de potassium et comme produits organiques, l'azobenzène, l'hydrazobenzène, la benzidine, le sulfate de paramidophénol, l'iodoforme, etc.

Telle est, en résumé, l'exposition de l'Ecole de chimie appliquée, remarquable à tous points de vue, si l'on songe au peu d'années qui se sont écoulées depuis le jour où l'Ecole a ouvert les portes de ses laboratoires jusqu'à celui où elle a exposé les produits de ses élèves. Deux promotions de chimistes seulement en sont sorties et l'accueil que leur ont fait les industriels montre que la création de l'Ecole a répondu à un véritable besoin et fait présager pour elle un avenir des plus brillants.

Nous attirerons aussi l'attention sur l'exposition de M. Hamonet, professeur à l'Institut Catholique, qui nous montre une nouvelle méthode de synthèse dans la série des glycols. Cette méthode est basée sur l'électrolyse des sels des oxyacides gras étherifiés; la réaction a lieu d'après la formule générale, $2(\text{RO} - \text{C}^n\text{H}^m - \text{COOK}) = 2\text{K} + 2\text{CO}_2 + \text{RO} - \text{C}^n\text{H}^m - \text{OR}$.

R étant un radical monovalent.

Les Expositions des Universités. — L'Université de Paris est représentée par l'exposition du laboratoire de M. Haller (ancien laboratoire de M. Friedel), contenant tous les produits obtenus par ce dernier savant. L'énumération en serait trop ennuyeuse pour que nous nous y arrêtions et ces travaux sont d'ailleurs trop connus pour que nous y insistions.

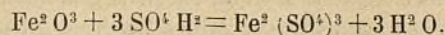
L'Université de Nancy, avec M. Haller et ses élèves occupe une importante vitrine où l'on rencontre, en particulier, les travaux sur le camphre de M. Haller.

L'Université de Lille est celle qui présente certainement le plus d'intérêt au point de vue pratique; car les travaux de M. Buisine ont trait à la chimie industrielle. Nous avons omis d'en parler à propos des produits inorganiques; nous réparerons ici cet oubli. M. Buisine expose deux séries de produits bien distincts; d'une part des sels de fer; d'autre part des huiles d'acétone.

Ce savant a établi que les résidus de pyrite attaqués dans certaines conditions par l'acide sulfurique, donnent naissance au sulfate ferrique.

Pour faire le sulfate ferrique par la méthode ordinaire, on attaque le fer par l'acide sulfurique; on obtient du sulfate ferreux que l'on transforme par

oxydation postérieure en sulfate ferrique, d'après la réaction fort simple,



Pour cela, on prend de la pyrite grillée en poudre fine, on la mélange à l'acide sulfurique en quantité convenable pour saturer le peroxyde de fer et l'on chauffe. C'est ainsi qu'un mélange de 45 parties de pyrite grillée et de 100 parties d'acide sulfurique à 60°, chauffé à 130, à 180 et à 300° donne 47,23 0/0; 74,82 0/0 et 96,65 0/0 de sulfate ferrique. Ce produit se présente sous forme de poudre grise; il est complètement anhydre.

On pourrait préparer par la même méthode le chlorure ferrique. D'autre part, ce procédé étant fort peu onéreux pour la préparation du sulfate ferrique, on peut préparer le sulfate ferreux en passant par ce produit.

Le travail de M. Buisine sur les huiles d'acétone présente encore un intérêt industriel supérieur. On sait en effet, que si l'alcool n'est pas plus employé pour l'éclairage et le chauffage, cela provient de son prix élevé. De plus cette élévation du prix est causée d'une part par la taxe élevée que perçoit l'Etat et d'autre part par le mode de dénaturation employé. C'est ainsi qu'un hectolitre d'alcool, dont le prix est d'environ 30 francs, dénaturé par le procédé actuel c'est-à-dire 25 litres de méthylène à 15 0/0 d'acétone revient à environ 90 francs.

L'on doit cependant ajouter que l'on a récemment abaissé la taxe de la dénaturation et diminué la quantité de dénaturant à employer. Il faut donc porter l'attention sur la diminution du prix du dénaturant et c'est l'idée qui a guidé M. Buisine dans son travail sur les huiles d'acétone.

Un bon dénaturant doit être d'un prix très peu élevé; il doit être efficace à faible dose; il doit donner à l'alcool une saveur spéciale qui l'empêche d'être absorbé; il doit présenter une odeur faible, mais caractéristique, qui accuse sa présence; sa séparation de l'alcool doit présenter de très grandes difficultés qui rendent la régénération impossible ou tout au moins non rémunératrice. Il doit être sensible au réactifs; en brûlant, il ne doit donner aucun produit acide.

Enfin, au point de vue de l'éclairage et du chauffage, il doit présenter un pouvoir éclairant et un pouvoir calorifique aussi élevé que possible.

Il est un produit, l'huile d'acétone, qui présente

une grande partie de ces propriétés ; il a été préconisé par le Dr Lamy.

L'huile d'acétone se compose principalement d'un mélange à proportions variables d'acétone, de méthyléthylcétone, de méthylpropylcétone, et autres cétones supérieures.

Toutes les acétones, contenues dans les huiles d'acétones, possèdent les mêmes propriétés. Elles ont une odeur caractéristique mais non désagréable ; leur saveur est âcre et caustique. Toutes sont solubles dans l'alcool.

Elles sont facilement reconnaissables à l'analyse chimique. Elles agissent à faibles doses (1 à 2 0/0), comme dénaturant. La régénération de l'alcool ainsi dénaturé est presque impossible.

Mais l'huile d'acétone est rare et fort difficile à préparer. Deux sources seulement de ce produit étaient connues. On l'obtient, en petite quantité, dans la fabrication de l'acétone, lorsque l'on calcine l'acétate de chaux, ou du moins le pyrolignite brut. On obtient environ 10 0/0 d'huile d'acétone brute.

On peut également obtenir les huiles d'acétone par oxydation des fusels. On obtiendra ainsi de 20 à 25 0/0 d'huile d'acétone.

M. Buisine a alors cherché un nouveau mode d'obtention de ces produits ; pour cela, il part des eaux de désuintage des laines que l'on produit en grande quantité dans le lavage de la laine, dans les peignages de Roubaix et de Tourcoing. M. Buisine avait déjà montré que ces eaux, après une certaine fermentation contiennent des quantités relativement importantes d'acides gras. Jusqu'ici, cependant, on n'a utilisé les eaux de désuintage que pour obtenir le carbonate de potassium.

Pour extraire les acides gras volatils contenus dans ces eaux, il suffit de distiller l'eau fermentée, dans un courant de vapeur d'eau, après l'avoir légèrement acidifiée avec de l'acide sulfurique.

Les acides volatils sont entraînés et condensés avec elle.

On obtient ainsi un mélange brut d'acides gras qui permet une production excellente d'huile d'acétone. Voici comment l'on opère :

On sature le mélange brut d'acide gras par la chaux et l'on évapore la solution à siccité ; puis on fait une distillation sèche. On recueille environ 45 à 50 0/0 du poids des sels de chaux en huile d'acétone.

Ce liquide, légèrement coloré, a une densité de 0,838.

Il présenterait le grand avantage d'avoir une source

extrêmement importante, puisque l'on produit journellement à Roubaix et à Tourcoing, plus de 500^{me} d'eau de désuintage.

Ce procédé, extrêmement intéressant, est parfaitement mis en vue dans l'Exposition de l'Université de Lille, par les différents produits que l'on obtient dans cette fabrication.

Les autres universités ne contiennent rien de particulièrement intéressant sur les produits organiques.

En terminant nous signalerons l'exposition de divers laboratoires dépendant de la ville de Paris et notamment du Laboratoire Municipal (Pavillon de la Ville de Paris) qui a rassemblé tous les appareils les plus modernes employés pour la recherche des falsifications alimentaires. LÉON GUILLET.

L'INDUSTRIE DES VERNIS GRAS

Par M. COFFIGNIER

Les dissolvants volatils (voir novembre 1900).

Voici quelques renseignements sur la nature de ces dissolvants.

Essence de pétrole (du Nord de la France) $D_{23} = 0,787$.

Fractionnement sur 500 cc.

96 à 110°	50 cc.
110 à 113°	50 cc.
113 à 117°	50 cc.
117 à 125°	50 cc.
125 à 128°	50 cc.
128 à 133°	50 cc.
133 à 137°	50 cc.
137 à 145°	50 cc.
145 à 155°	50 cc.
155 à 166°	25 cc.

White spirit (origine belge) $D_{19} = 0,787$.

Fractionnement sur 200 cc.

70 à 100°	12 cc.
105 à 120°	16 cc.
125 à 151°	64 cc.
142 à 155°	28 cc.
155 à 170°	22 cc.
170 à 186°	32 cc.

White spirit (origine anglaise) $D_{19} = 0,758$.

Fractionnement sur 200 cc.

45 à 75°	6 cc.
80 à 102°	12 cc.

102 à 110°	7 cc.
110 à 118°	8 cc.
120 à 130°	17 cc.
135 à 145°	50 cc.
145 à 155°	10 cc.
155 à 170°	22 cc.
175 à 195°	14 cc.
195 à 205°	17 cc.

White spirit (origine anglaise) $D_{25} = 0,751$.

Fractionnement sur 200 cc.

80 à 100°	4 cc.
126 à 130°	15 cc.
130 à 132°	10 cc.
140 à 145°	27 cc.
145 à 150°	14 cc.
150 à 160°	30 cc.
160 à 165°	20 cc.
165 à 170°	14 cc.
170 à 175°	11 cc.
175 à 180°	8 cc.
180 à 185°	5 cc.
185 à 190°	7 cc.
190 à 195°	6 cc.
195 à 200°	4 cc.
200 à 202°	4 cc.

L'essence de térébenthine, française ou américaine, a une densité plus élevée et la fin de la distillation a lieu au-dessous de 170°.

On a proposé différents moyens pour la désodorisation des pétroles et des benzines, mais aucun d'eux ne permet d'arriver à un résultat complet, ainsi que nous avons pu le reconnaître par l'expérience.

Le chlorure de zinc donne un très faible résultat ; on prend :

Benzine ou pétrole	4 litres
Chlorure de zinc	100 grammes

On agite bien puis on verse sur de la chaux vive ; après nouvelle agitation on laisse reposer et décante.

Le procédé suivant donne de meilleurs résultats, mais il est plus long et plus coûteux.

On prépare un mélange d'eau et d'acide sulfurique :

Acide sulfurique	0 lit. 250
Eau	1 lit. 750

auquel on ajoute à froid 30 grammes de permanganate de potasse. On verse la benzine ou le pétrole et on laisse 24 heures en contact. On sépare de l'eau puis on agite plusieurs heures avec :

Permanganate de potasse	7 gr. 5
Carbonate de soude	15 gr.
Eau	1 litre.

Huiles et essence de houille. — Ces produits, provenant de la distillation du goudron, coûtent peu et sont employés surtout dans la préparation des vernis noirs très communs dits *verniss métalliques*. La benzine, l'amylène, le toluène, les xylènes et la naphthaline en sont les principaux constituants. On rencontre des essences, des huiles lourdes, des huiles moyennes :

Essence de houille $D_{15} = 0,928$.

La moitié distille de 164 à 180° et il reste un résidu cristallin.

Essence de houille $D_{17} = 0,942$.

Distillation sur 150 cc.

80 à 130°	63 cc.
130 à 160°	36 cc.
Au dessus de 160°	15 cc.

il reste un résidu solide.

Huile de houille lourde $D_{14} = 1,094$

il distille peu et reste un résidu liquide.

Huile de houille moyenne $D_{13} = 1,027$

100 à 120°	8 cc.
120 à 150°	30 cc.
160 à 175°	27 cc.

il reste un résidu liquide.

Fabrication des huiles cuites.

Nous avons eu occasion de dire que la fabrication des vernis comportait trois opérations principales dont la seconde était l'introduction de l'huile dans la gomme fondue.

Logiquement, il semble que l'on devrait commencer par la description de la première opération, c'est-à-dire la fusion des gommages : mais, comme on peut ajouter aux gommages fondus soit de l'huile de lin crue, soit une huile rendue préalablement siccative, il nous paraît utile de parler d'abord de ce traitement préalable de l'huile, ce qui nous permettra ensuite de renfermer alors toute la fabrication proprement dite des vernis en un seul chapitre.

L'huile de lin, après expression, a besoin d'un long repos pour être complètement clarifiée et propre à la fabrication des vernis. Plus on consentira à conserver longtemps en magasin l'huile destinée à la fabrication des vernis, plus grandes seront les chances d'obtenir des produits de qualité supérieure. Pour augmenter le pouvoir siccatif de l'huile de lin,

on a recours à l'action de la chaleur seule, à l'action combinée de la chaleur et de certains oxydes ou sels métalliques, ou, comme l'a proposé M. Livache, à l'action de certains métaux en poudre.

Cuisson par l'action de la chaleur. — Chevreul a constaté le premier que l'action de la chaleur sur l'huile de lin avait pour résultat d'augmenter sa siccativité, à condition de se maintenir dans des conditions de temps et de température déterminées. Sur ce point les auteurs ne sont pas d'accord. C'est ainsi qu'on peut lire : « C'est probablement pour la même raison (1) que Mulder a trouvé que l'huile de lin, chauffée seulement à 70°-100° séchait moins bien que l'huile crue » (2) et aussi : « L'huile de lin chauffée pendant 8 heures à une température de 70° a accru sa propriété siccative » (3).

La vérité est que l'action de la chaleur pendant un temps plus ou moins long et à des températures variant entre 150 et 300° permet d'obtenir des huiles plus siccatives que l'huile crue et relativement peu colorées si l'action de la chaleur a été convenablement surveillée. Il faut surtout éviter de porter trop rapidement l'huile à une température trop élevée.

Les huiles ainsi obtenues sont plus ou moins *corsées*, c'est-à-dire *épaisses*, selon que l'action de la chaleur a été plus ou moins prolongée. On peut obtenir des huiles dites :

Vernis faible.

Vernis moyen.

Vernis fort.

Vernis mordant.

Le vernis fort et le vernis mordant sont des huiles amenées à une consistance pâteuse pour le premier et presque solide pour le second.

En restant dans des limites moyennes de température et de durée, on obtient des huiles plus corsées que l'huile crue et plus siccatives ; elles ont été recommandées depuis longtemps par Tripier-Deveaux pour la préparation des vernis gras blonds.

Cuisson avec oxydes métalliques. — On a toujours remarqué que l'addition de certains oxydes métalliques, notamment des oxydes de plomb, pendant la cuisson, permettait d'obtenir une huile colorée mais très siccative.

Comment agissent ces oxydes métalliques ? C'est une question à laquelle M. Livache a consacré de nombreuses expériences. D'une façon générale on admettait que l'augmentation de siccativité était due

à la formation de linoléate de plomb et d'acide linoléique libre. Mais, comme le fait observer M. Livache, l'acide linoléique ne sèche pas aussi vite que la linoxine et le linoléate de plomb est un corps devenant rapidement cassant et friable, ce qui n'a pas lieu pour une couche desséchée d'huile cuite.

Les expériences de M. Livache sur des huiles traitées par du plomb très poreux et à froid et sur des huiles ainsi traitées dans lesquelles le plomb a été remplacé par du manganèse (en agitant l'huile traitée au plomb avec du sulfate de manganèse) lui ont permis de conclure que ces métaux, plomb ou manganèse, jouaient le rôle d'intermédiaires et que ce sont eux qui prennent l'oxygène à l'air d'une façon continue pour le donner également d'une façon continue à l'huile dont l'oxydation se fait alors plus rapidement. En un mot on se trouve en présence d'actions de présence dont on a en chimie de nombreux exemples. En effet, une huile au manganèse étalée en couche mince augmente d'abord de coloration par une oxydation plus élevée du manganèse, puis la coloration va ensuite en diminuant pour disparaître totalement, l'oxygène de l'oxyde de manganèse donnant à l'huile, pour son oxydation propre, l'oxygène qu'il avait pris primitivement à l'air.

En remplaçant le plomb ou le manganèse par d'autres métaux, les résultats obtenus sont différents. Les voici d'après M. Livache (1) :

« J'ai fait de nombreux essais, en opérant par cette voie détournée (2), et j'ai constaté les résultats suivants, au point de vue de la dessiccation plus ou moins rapide à l'air de l'huile obtenue : Si l'on part d'une huile à base de plomb, qui, étalée en couche mince sur une lame de verre, sèche en 24 heures, on obtient en substituant le manganèse au plomb, une huile qui, placée dans les mêmes conditions, sèche complètement en 5 ou 6 heures ; en substituant au plomb le cuivre, le zinc, le cobalt, l'huile obtenue ne sèche qu'en 30 à 36 heures ; enfin les huiles obtenues en substituant au plomb le nickel, le fer, le chrome, etc., ne sont complètement sèches qu'après 48 heures ».

L'action des différents oxydes métalliques à températures déterminées a été examinée scientifiquement par M. Thorps (3), en opérant sur une huile de lin de Calcutta, dans des vases de Bohême contenant 50 cc. d'huile et placés sur un bain de sable ou dans

(1) Production d'acide linoléique.

(2) Livache, *Vernis et huiles siccatives*, page 177.

(3) Halphen, *Couleurs et vernis*, page 279.

(1) Comptes-rendus à l'Académie. Décembre 1883.

(2) Substitution d'un métal au plomb dans une huile contenant du plomb.

(3) *Moniteur scientifique*, 1891.

un bain d'huile. Voici quelques résultats extraits du travail de M. Thorps.

Litharge, 1 gr. à 220°, 2 heures 15. Couche incolore séchant en 6 heures.

Litharge, 0 gr. 2 à 250°, 2 heures 15. Couche incolore séchant en 10 heures.

Minium, 1 gr. 024 à 280°, 2 heures 30. Couche fortement colorée séchant en 24 heures.

Oxyde de zinc, 0 gr. 5 à 250°, 2 heures 15. Couche presque incolore séchant en 45 heures.

Peroxyde de plomb, 1 gr. 072 à 220°, 1 heure 30. Couche fortement colorée séchant en plusieurs jours.

Il convient de considérer ces nombres comme des renseignements scientifiques intéressants mais ne pas croire qu'ils correspondent à ce que l'on trouverait en étudiant des huiles préparées industriellement, comme le démontreront les nombres que nous donnons plus loin.

Cuisson avec sels métalliques. — On a proposé, à côté des oxydes de plomb, de manganèse ou de zinc toute une série de sels parmi lesquels les plus importants sont les sels de manganèse: J. Casthelaz a recommandé l'emploi de l'oxalate de manganèse à raison de 2 à 5 0/0 à la température de 160°; Zienkowitz, le premier, a utilisé les borates, benzoates et succinates de cobalt ou de manganèse. Le sulfate de zinc, en mélange avec du plomb et de l'étain, a été également préconisé, ainsi que le sulfate de plomb et la céruse. On peut dire que tous ces produits ne sont que d'un emploi très limité et que l'industrie utilise surtout les oxydes de plomb et de manganèse.

Voici quelques chiffres du mémoire de M. Thorps:

Sulfate de zinc, 1 gr. 5 à 230°, 2 heures. Couche jaune séchant en 45 heures.

Borate de zinc, 0 gr. 5 à 240°, 1 heure 30. Couche presque incolore séchant en 46 heures.

Acétate de manganèse, 0 gr. 5 à 250°, 2 heures. Couche fortement colorée séchant en 20 heures.

Borate de manganèse, 1 gr. 625 à 220°, 2 heures 15. Couche incolore et dure séchant en 20 heures.

Sulfate de manganèse, 1 gr. 72 à 240°, 2 heures. Couche incolore séchant en 40 heures.

Citrate de manganèse, 1 gr. 5 à 230°, 1 heure 30. Couche colorée en noir séchant en 24 heures.

Oxalate de manganèse, 1 gr. à 240°, 2 heures 45. Couche jaune séchant en 48 heures.

Avant d'examiner au point de vue pratique la cuisson des huiles, nous donnons ci-dessous, la valeur comme oxydants, d'après Andès, des différentes substances employées.

1° *Oxydants énergiques*: Les différents oxydes de

plomb, notamment la litharge et le minium; l'hydrate et le bioxyde de manganèse, le borate de manganèse.

2° *Oxydants faibles*: Sulfate, carbonate et sous-acétate de plomb; acétate de manganèse; sulfate et oxyde de zinc; terre d'ombre.

La terre d'ombre, dont on fait usage en peinture, agit comme oxydant faible, d'ailleurs très employé dans la cuisson des huiles, parce qu'elle contient des proportions plus ou moins fortes d'oxydes de manganèse.

Enfin, comme l'a également fait remarquer Audès, une foule de produits jadis employés doivent être regardés comme tout à fait inutiles; ce sont principalement: la ponce, le gypse, le noir animal, l'acide borique, les excréments de chien, le pain, les oignons, l'ail, etc.

Signalons enfin que M. Hassner a recommandé l'emploi des plombates de baryte, de strontiane et de chaux (1).

Pour terminer ces considérations générales sur la cuisson des huiles, nous ne croyons mieux faire que de reproduire les conclusions que M. Livache a tirées de ses expériences:

« La siccativité sera d'autant plus active que l'on fera entrer moins d'acide linoléique en combinaison puisque la linoléate de plomb absorbe moins d'oxygène que la linoléine et devient cassant; il suffit d'introduire une quantité de plomb ou de manganèse *suffisante* pour prendre à l'air la quantité d'oxygène *nécessaire* pour l'oxydation de la linoléine *au fur et à mesure* que cette oxydation se produit » (2).

La conclusion qu'une quantité de plomb ou de manganèse plus grande n'augmenterait pas l'oxydation, n'est pas suffisante pour que, dans la pratique courante, on s'en tienne toujours aux mêmes proportions: il est des cas où une exagération dans la charge en siccatifs est nécessaire pour répondre à certains besoins spéciaux.

CH. COFFIGNIER.

La pasteurisation des vins et leurs maladies (Suite).

III. Maladies dues à des actions chimiques.

Maladie de la casse. — *Historique.* — Le phénomène de la casse était connu depuis fort longtemps (Pasteur, *Etudes sur le vin*, 2^e éd., p. 57), mais on

(1) Ces plombates sont obtenus par calcination au four d'un mélange d'oxydes alcalino-terreux et d'oxyde de plomb.

(2) Livache, *Vernis et huiles siccatives*, page 185.

s'était peu préoccupé de la nature réelle du mal qu'on confondait volontiers avec la tourne.

A partir de 1894, année où le mal sévit avec une intensité inquiétante, les œnologues en entreprirent l'étude.

La casse. — On désigne sous ce nom, dans les vins rouges, une altération caractérisée par l'apparition d'un trouble persistant suivie de la précipitation de la matière colorante et de la décoloration presque complète du vin.

La maladie ne se manifeste pas tant que le vin-cassable reste enfermé à l'abri de l'air. Mais si on expose le vin à son contact, la casse commence à la surface du liquide par une sorte d'irisation, qui gagne peu à peu en profondeur sous forme d'une couche brunâtre, fortement trouble, et finit par atteindre la masse entière. Pendant que la matière colorante se dépose sous forme amorphe ou en feuillets adhérents aux parois du vase, le liquide passe par toutes les teintes du vieillissement jusqu'à décoloration presque complète.

La cause de la casse demeura longtemps inconnue; bien des auteurs et des plus éminents, ont abordé la question, essayant d'en dégager une explication claire et probante; mais il en a été et il en est encore en pathologie vinicole comme dans toutes les autres branches médicales: avant d'en arriver à des diagnostics certains, avant de synthétiser un processus morbide et de pouvoir lui opposer, en connaissance de cause, une thérapeutique rationnelle, on reste un certain temps dans la période confuse, ce que l'on peut appeler le cahos scientifique.

Dès 1895, M. Gouirand, de la Station vinicole de Cognac, indiquait, le premier, la nature diastasique du phénomène. Il isola la diastase et provoqua la casse d'un vin sain par une addition de la matière active qu'il avait préparée.

M. G. Bertrand, montra que cette diastase était une oxydase et que le processus de la casse est, partiellement au moins, un processus d'oxydation.

M. Martinaud, montra que cette diastase devait être identique à la laccase; cependant, la laccase ne peut produire la casse d'un vin; la diastase de la casse est donc une diastase bien déterminée; Cazeneuve, a proposé de l'appeler *œnoxydase*.

Elle fut obtenue par M. Gouirand en appliquant la méthode de précipitation par l'alcool. Cazeneuve, ayant traité du vin du Beaujolais par l'alcool, en isola une matière présentant l'aspect d'une gomme. Il reprit ce précipité par l'eau et obtint ainsi, un

liquide opalin qui lui donna un précipité riche en diastase, en précipitant par l'alcool.

Martinaud, appliquant la réaction de la teinture de gaïac, décela la présence de l'œnoxydase sur les raisins mûrs. MM. Bouffard et Sémichou, ont confirmé cette observation, en montrant que la section d'un grain de raisin coupé en deux, se colore par la teinture de gaïac (réactif des diastases); et que le réseau coloré se confond avec le réseau vasculaire.

M. Laborde, a proposé une méthode de dosage colorimétrique, par application systématique de la coloration donnée par la teinture de gaïac.

Si l'on cherche les causes, sources de l'œnoxydase, on peut les grouper sous deux rubriques, ainsi que l'a fait M. Georges Jacquemin:

Sources ordinaires. — Elle se trouverait sur le raisin lui-même en dehors de toute cause pathogénique. Il existe une oxydase dans le raisin; on a pu en constater la présence dans les moûts, une grande quantité disparaît par la fermentation; enfin c'est à elle que semble dû le vieillissement du vin.

Sources extraordinaires. — Elle est d'origine cryptogamique. La diastase, cause de la casse, serait sécrétée par un champignon, le *botrytis cinerea*, cause de diverses paritures nobles ou vulgaires des raisins (Laborde). Le liquide de culture de ce cryptogame est très actif et détermine la casse d'un vin sain en quelques heures.

Enfin, il est des causes secondaires et des causes tertiaires. C'est ainsi que la constitution du vin, peut avoir une influence très marquée de même que chez un individu, les germes pathogènes trouvent ou ne trouvent pas un terrain propre à leur évolution. C'est ainsi que les vins fortement alcooliques ou bien très acides, ont une résistance assez considérable. La fermentation a, elle aussi, une influence certaine. On peut citer à cet égard l'opinion de M. L. Mathieu et celle de M. Perraud et les expériences comparatives qu'il a été facile d'établir depuis que la viticulture fait usage des levures sélectionnées, mises à sa disposition par M. Jacquemin.

Enfin des causes tertiaires, telles les influences climatiques; l'état hygrométrique de l'air; la température; les phénomènes météorologiques, peuvent également intervenir. On doit une mention spéciale aux raisins mildioués. Cette maladie entraîne, sauf cas de fermentation par levures cultivées, une cause de casse certaine.

Les acides retardent la casse, telle semble être l'action de l'acide tartrique; mais l'acide sulfureux est doublé d'une action destructive très nette, ainsi qu'il

résulte d'expériences de MM. Bouffard et Cazeneuve. Il en est de même de l'oxygène. Le formol est sans action. L'alcool fort empêche la casse et détruit alors l'oxydase.

Traitement de la casse. — Les moyens de guérison peuvent être préventifs ou curatifs.

Les moyens préventifs sont : la stérilisation du moût entre 70° et 80° au moyen de pasteurisateurs convenables (*Pastor*) et ensuite mise en fermentation par une culture de levure sélectionnée (1).

Les moyens curatifs sont la pasteurisation et le filtrage simultané, avec addition de crème de tartre et de tanin ; ou bien encore, l'acide sulfureux et ses nombreux succédanés, sulfites et bi-sulfites ; la dose d'acide doit être comprise entre 0 gr. 01 et 0 gr. 03 par litre, généralement 0 gr. 02 (Jacquemin). Mais il est bon de déterminer cette dose expérimentalement.

Interprétation nouvelle de la casse. — Ce que M. Bertrand a montré au sujet de la laccase semble avoir tenté un chimiste, M. Lagatu, qui cherche à voir dans le phénomène de la casse l'intervention d'un sel de fer.

M. Lagatu, prête au ferment diastasique, un simple rôle adjuvant ou peut-être nul et il regarde comme essentiel, le passage dans le vin d'un sel ferreux à l'état de sel ferrique, déterminant la précipitation de la matière colorante.

M. Cazeneuve a réduit à néant cette théorie, sans doute ingénieuse, mais bien fragile ! Il accorde à M. Lagatu que l'œnocyanine de Mulder soit une combinaison ferreuse ayant une tendance à devenir ferrique, mais c'est là la cause de la casse bleue et la casse bleue n'est pas une casse, mais un phénomène en quelque sorte parfaitement logique.

M. Lagatu, appuie sa théorie sur l'action de l'acide tartrique ; mais la casse était due à la formation d'un tannate ferrique, 0 gr. 50 d'acide par litre devraient largement suffire ; or, il faut de 5 à 10 grammes pour la casse brune !

M. le Docteur Cazeneuve conclut : « La théorie de M. Lagatu ne tient pas debout. Cet expérimentateur a produit une casse artificielle dans un vin par addition de sel ferreux devenant sel ferrique à l'air. Il a fait ainsi de la chimie ingénieuse, ne rappelant que

par des analogies lointaines la véritable casse par peroxydation » (1).

H.-C. C.

M.-E. Pozzi-Escot.

MICROORGANISMES ET ANTISEPTIQUES EN TANNERIE

Par M. FERDINAND JEAN.

Les microorganismes, que l'on peut observer au cours des opérations destinées à transformer la peau des animaux en cuir ou en produits similaires, par les procédés industriels les plus généralement suivis, sont extrêmement divers ; on peut les ranger en trois catégories :

Les bactéries, les ferments, les moisissures, et, suivant qu'ils sont utiles ou nuisibles, en deux grandes classes.

La première classe comprenant les microorganismes qui sont considérés comme utiles, comme : les bactéries diverses qu'on trouve dans les eaux de reverdissage, dans les pelains, l'échauffe, les confits divers, bactéries qui agissent spécialement sur la peau pour en modifier la structure et la composition intime, sous l'action des peptones, des ferments organisés, des sels organiques d'amines et des composés ammoniés, résultant de l'action des bactéries sur la matière animale. Cette classe comprend également les divers ferments (lactique, acétique, etc.), qui agissent sur les non-tanins des jus comme producteurs de l'acidité nécessaire pour déterminer et entretenir le gonflement des peaux.

La seconde classe comprenant les microorganismes nuisibles comme : les mucors, mucénidées, *aspergillus*, etc., qui recouvrent les cuves en basserie et détruisent le tanin, les bactéries qui provoquent la tourne des confits et diverses bactéries pathogènes (charbon, tuberculose, peste, diphtérie, etc.), qui peuvent être introduites dans la tannerie par les peaux d'animaux contaminés, et enfin les bactéries et ferments qui restent dans le cuir en croûte et qui sont très souvent des causes d'altérations observées dans les cuirs au cours du magasinage.

Si l'on désigne sous le nom général de fermentation, les différents phénomènes qui s'observent au cours du tannage, soit dans les peaux, soit dans les

(1) Malvezin, OEuotechnicien à Caudéran, a fait cette année chez M. le sénateur Pozzi, membre de l'Académie de Médecine, une série d'essai de stérilisation des moûts (avec le *Pastor*) et ensemencement des moûts stérilisés au moyen de levures sélectionnées pures, de l'Institut La Claire, avec ou sans addition de *glucosides* (extraits de feuilles de vignes). Ces essais ont porté sur plus de mille hectolitres ; nous y reviendrons ici même.

(1) Au sujet de la casse et des actions diastases en générale, on trouvera d'amples détails dans notre ouvrage : *Les Diastases et leurs applications* (Encyclopédie des Aide-Mémoire scientifiques). Gauthiers-Villars et Masson.

jus, sous l'action des microorganismes divers, il faut reconnaître que cette fermentation joue un rôle considérable dans la transformation de la peau en cuir.

Pour les praticiens éclairés, la fermentation est non seulement utile, mais encore absolument nécessaire pour le tannage. Ils ont observé, en effet, que, lorsque par suite d'un abaissement de la température ambiante, par exemple, la fermentation s'arrête en basserie, le tannage s'arrête également, et qu'au contraire, dans la période estivale, où la température est le plus favorable à la fermentation, le tannage progresse rapidement. Ils n'ignorent pas que cette fermentation entraîne une perte de matière animale et des pertes de tanin ; mais ils acceptent ces pertes comme nécessaires pour le développement des microorganismes qui contribuent au gonflement des peaux, gonflement qu'ils obtiendraient peut-être à plus de frais et avec moins d'avantages pour la qualité du cuir, par l'emploi d'agents chimiques appropriés, comme l'acide lactique, par exemple.

En opposition avec cette opinion, qui considère la fermentation comme indispensable dans le tannage, il convient de rappeler qu'on est arrivé, en ces dernières années à obtenir des cuirs dans des conditions de rapidité ne comportant pas l'intervention des phénomènes de la fermentation, du moins au cours du tannage proprement dit. On sait, en effet, que la Société le *Velocitan* tanne de grosses peaux en 48 heures, et l'on peut voir à l'Exposition universelle de 1900, dans la section italienne, une peau de taureau tannée en deux jours par le procédé Derriau.

Les cuirs obtenus par les procédés accélérés ont-ils la qualité des cuirs faits par les anciens procédés ? Ne sont-ce pas plutôt des peaux teintes auxquelles on donne la qualité par une nourriture spéciale et un travail de corroyage très poussé ? Nous n'avons pas à nous prononcer sur ce point.

Il convient aussi de rappeler qu'en 1888, MM. Collin et Benoit ont publié, dans le *Moniteur Quesneville*, une très intéressante étude sur la fermentation dans le tannage. Par l'emploi du bi-iodure de mercure ils ont pu aseptiser complètement les peaux en tripe, des jus de basserie et de fosses, et des diverses expériences qu'ils ont faites, MM. Collin et Benoit ont tiré les conclusions suivantes :

1° La fermentation, considérée par certains groupes comme indispensable au tannage est non seulement inutile, mais nuisible, puisqu'elle appauvrit les bains de tanin et produit une perte de tissu gélatineux ;

2° La peau peut gonfler normalement en bain neutre, quand la chaux est éliminée ;

3° Les acides, qui se produisent aux dépens du tanin et de la gélatine, sont inutiles dans la période du tannage.

Ces conclusions ne nous paraissent pas complètement justifiées ; nous voyons en effet que, pour obtenir le gonflement persistant dans le bain aseptisé par le bi-iodure de mercure, MM. Collin et Benoit ont employé jusqu'à 42 cc. d'acide chlorhydrique pour 1.470 gr. de peau. Ils ont donc remplacé par un acide minéral, ce qui ne paraît pas être une bonne condition pour la qualité du cuir, les acides organiques qui se produisent dans les jus sous l'action des microorganismes et, s'ils ont pu produire le tannage dans un milieu aseptique, ça a été à la condition de produire le gonflement de la peau par addition d'acide minéral.

En dehors du pouvoir aseptique et microbicide considérable du bi-iodure de mercure, mis en évidence par l'étude de MM. Collin et Benoit, il est un point qui nous paraît mériter de fixer l'attention ; ils ont constaté, en effet, que « le bi-iodure n'a pas seulement la propriété de stériliser la peau, il forme avec les tissus gélatineux, une combinaison insoluble pour ainsi dire ». Après être restée pendant 8 heures dans un autoclave sous la pression d'une atmosphère, la peau pelanée (aseptisée) était à peine désorganisée, elle offrait l'apparence et la consistance d'un morceau de caoutchouc, la peau pelanée non traitée s'est, au contraire, transformée en gélatine, dans le même espace de temps et sous la pression d'une demi-atmosphère seulement.

Il y a sans doute là un phénomène analogue à celui que produit le formol sur la peau pelanée, que ni l'eau froide, ni l'eau chaude, ni l'eau bouillante, ne peuvent transformer en gélatine, et il serait intéressant de savoir si le bi-iodure peut agir comme fixateur du gonflement, comme le fait le formol, dont l'emploi en tannerie, présenté par M. Trillat, en 1892, dans une note à l'Académie des sciences, paraît en voie d'application industrielle.

Eitner a reconnu, en effet, que sous l'action du formol, il se produit une modification du tissu de la peau pelanée ; les faisceaux des fibres une fois résolus en leurs fibrilles constitutives, sous les agents du gonflement, restent dissociés d'une façon permanente. L'eau n'ayant plus d'action sur ces fibrilles, l'on comprend que le tanin pénétrera plus rapidement dans la peau et rencontrera une plus grande surface d'absorption, conditions qui sont de nature à diminuer très notablement la durée du tannage.

Ce sont là des aperçus nouveaux qui trouveront

sans doute d'intéressantes applications dans la préparation de certaines sortes de cuir et qui permettront de limiter le rôle de la fermentation aux opérations auxquelles les microorganismes concourent d'une façon utile.

La première opération, que subissent les peaux destinées à être transformées en cuir ou en produits analogues, est un trempage dans de l'eau, ayant pour objet de débarrasser les peaux du sang, des saletés et de les hydrater à fond.

Pour les peaux fraîches, arrivant directement des boucheries, un simple lavage à l'eau froide renouvelée, par agitation dans un turbulent, suffit à préparer la peau pour l'épilage. Les peaux fraîches conservées par le sel marin demandent un trempage plus prolongé que lorsqu'il s'agit de peaux fraîches, car le sel exerce sur la matière fibreuse de la peau une action déshydratante énergique, et il faut souvent un trempage de 3 à 4 jours, dans de l'eau renouvelée suivi d'un battage dans un tonneau-laveur pour reverdir ces peaux.

Les peaux sèches du Texas, de l'Amérique centrale et méridionale, les peaux des Indes, du Japon et surtout les peaux arséniquées de Chine, sont beaucoup plus difficiles à reverdir en raison des matières employées pour les conserver. Plus les peaux ont été séchées à une température élevée sous l'action du soleil, plus elles sont réfractaires au reverdissage. Le professeur Eitner a, du reste, montré que les peaux humides ayant subi une dessiccation à 60° C, ne peuvent plus être ramollies, même sous l'action des foulons mécaniques les plus énergiques.

La présence d'une petite quantité de chaux combinée dans les peaux séchées, suffit à empêcher leur reverdissage par trempage dans l'eau et par les moyens mécaniques, nous avons été à même de constater le fait sur des cuirots (peaux épolées à la chaux, refendues et séchées), qu'on ne pouvait arriver à faire reverdir par les procédés ordinaires. Ces cuirots traités par une solution faible d'acide sulfureux, pour enlever la petite quantité de chaux restée dans la peau puis séchés, étaient, après ce traitement, très faciles à faire reverdir à l'eau.

Une pratique très ancienne, qui est encore suivie dans beaucoup de tannerie et en mégisserie consiste à faire reverdir les peaux sèches et conservées par des agents chimiques, dans des eaux qu'on ne renouvelle jamais.

Sous l'action des bactéries qui pullulent dans ces eaux putrides et de leurs produits de sécrétions et de

petites quantités d'ammoniaque, résultant de la décomposition des matières animales, les peaux les plus résistantes, les plus dures, sont ramollies et gonflées en douze heures, on sait du reste qu'aux Indes, les tanneries sont entourées d'étangs putrides, où l'on fait tremper les peaux pour les reverdir et les gonfler.

Ce mode de reverdissage par les eaux putrides, outre qu'il paraît présenter des dangers sérieux pour la santé des ouvriers est extrêmement incommode et désagréable pour le voisinage, en raison des odeurs infectes que dégagent les cuves de trempage lorsque l'on lave les peaux, présente encore l'inconvénient de vider, de creuser les peaux, par suite d'une dissolution appréciable de la matière de la peau et de laisser dans les peaux des bactéries de la putréfaction qui continueront leur action dans les opérations du tannage et à polluer les jus tanniques.

A la suite de quatre décès survenus parmi les ouvriers d'une tannerie, faisant usage d'eaux putrides pour le reverdissage de peaux de Chine arséniquées, décès que le médecin était porté à attribuer à une intoxication mal définie, nous avons eu à étudier ces eaux putrides. A l'ouverture des bouteilles contenant les eaux putrides on a perçu très nettement l'odeur alliée de l'hydrogène arsénié.

L'analyse de ces eaux a donné les résultats suivants par litre d'eau :

	grammes.
Ammoniaque libre	0.68
Ammoniaque combinée	0.176
Matières albuminoïdes solubles	7.860
Matières terreuses et sulfure d'arsenic	2.820
Arsenic en solution	0.270
Hydrogène sulfuré	0.300

A l'examen au microscope, ces eaux présentent une véritable purée de microorganismes vivants où dominant de petites bactéries mobiles avec des cocci, des diplocoques et des streptocoques, ces derniers en moindre quantité.

Pour étudier les gaz pouvant être produits par ces eaux, nous avons fait macérer dans un ballon quelques morceaux de peaux sèches arséniquées dans 2 litres d'eau putride pendant 48 heures à 35°C. Dans la partie supérieure du ballon on a introduit un tampon de ouate stérilisée, puis on a réuni le ballon à un dispositif destiné à recueillir le gaz.

Au cours de cette macération, il n'y a pas eu de dégagement gazeux spontané en quantité appréciable. Mais, en élevant la température à la fin de l'expé-

rience vers 80°C et en agitant le liquide, il s'est dégagé quelques centimètres cubes de gaz infects, dans lesquels après absorption par le protochlorure de cuivre et essai à l'appareil de Marsch, nous avons constaté la présence d'une petite quantité d'hydrogène arsénié.

Le tampon de ouate ayant été retiré du col du ballon, a été mis à macérer dans un peu d'eau stérilisée que l'on aensemencée dans de la gélatine nutritive, dans une plaque de Pétri. Après 31 heures, la plaque a montré des moisissures et de très nombreuses colonies rondes lisses, jaunes, liquéfiant la gélatine, formées de petites bactéries très mobiles, semblables à celles observées dans les eaux putrides arséniquées.

Les eaux putrides, servant au reverdissage des peaux arséniquées, peuvent donc, par le fait de l'agitation du liquide au cours de l'encuvage et du levage des peaux, dégager une partie des gaz dissous qui entraînent, dans l'atmosphère, des spores de moisissures et des germes de bactéries de la putréfaction capables de polluer l'air des ateliers (1). D'autre part, comme il y a dégagement d'hydrogène arsénié et sulfuré, les eaux paraissent devoir être considérées comme une cause d'intoxication lente pour les ouvriers qui travaillent, dans les eaux putrides, les peaux sèches arséniquées.

Les peaux qui avaient subi la macération dans l'eau putride, au cours de l'expérience que nous venons de rapporter, étaient devenues souples et très gonflées, alors qu'avant la macération elles étaient si dures et rigides qu'il avait fallu employer un burin et un marteau pour les diviser. L'action des eaux putrides comme agent de reverdissage, est donc des plus énergiques et des plus rapides, puisque 12 heures de macération suffisent pour ramollir et gonfler les peaux les plus réfractaires au reverdissage.

Sachant qu'en Angleterre on avait remplacé, dans beaucoup de tanneries le reverdissage dans les eaux putrides par une macération dans une lessive faible de soude, et qu'on avait conseillé pour le même objet l'emploi d'eau sulfitée, nous avons fait des expériences qui ont montré que les peaux de vache arséniquées, extrêmement dures, peuvent être reverdies en moins de 24 heures, par simple trempage dans une solution alcaline faible, de façon à les rendre souples comme un linge et dans une excellente condition pour le dépouillage dans les pelains de chaux.

Les mêmes peaux traitées dans une eau sulfitée, se sont montrées beaucoup plus réfractaires au reverdissage, et ce moyen me paraît bien moins efficace et actif que les solutions alcalines, qui devraient rem-

placer complètement les eaux putrides, quitte à compléter l'action des pelains par un passage dans le confit de crottes de chien, traitement qui paraît nécessaire pour la préparation du cuir molleterie et indispensable pour le chevreau et les petites peaux.

Les peaux reverdies dans les eaux putrides, bien que lavées à grande eau, apportent dans les pelains de chaux une foule de microorganismes qui agissent sur la matière de l'épiderme de la peau en produisant des corps à peu près identiques aux peptones, des ferments solubles, des amines se décomposant en corps de constitution de plus en plus simple, pour arriver finalement à l'ammoniaque.

Sous l'action combinée de l'alcalinité de la chaux, des microorganismes et de l'ammoniaque, les glandes du tissu pileux se désorganisent et l'enlèvement des poils s'obtient ensuite facilement. Si l'on prolonge le séjour des peaux dans le pelain mort, il se produit sous l'action de l'ammoniaque une altération de la membrane hyaline qui peut s'étendre à l'épiderme.

Les microorganismes jouent un rôle considérable dans les pelains. M. le professeur Procter a montré, en effet, que les peaux aseptisées n'ébourrent pas dans la chaux pure, et l'on sait qu'à des températures basses l'action des pelains s'arrête presque complètement.

On comprend que les vieux pelains, étant très chargés de microorganismes, de leurs produits, de sécrétions et d'ammoniaque libre, soient beaucoup plus actifs que le pelain neuf; il est donc rationnel d'avoir des pelains en série et de commencer à mettre les peaux dans le pelain le plus ancien pour terminer dans le pelain neuf, contrairement à ce qui se fait encore dans beaucoup de tanneries.

Dans des pelains ayant servi à l'ébourrage des peaux arséniquées, nous avons trouvé :

	Pelain neuf	Pelain gris ou remonte	Pelain mort
Chaux soluble	1.6	1.7	1.1
Hydrogène soluble . .	0.74	0.84	0.66
Ammoniaque.	0.00	0.098	0.36

Les peaux destinées à la préparation du cuir fort

(1) Ayant eu à rechercher la matière d'un très léger dépôt formé dans des siphons d'eau de seltz, nous avons reconnu que le dépôt était constitué par des levures de bière et quelques bactéries lactiques. Ces siphons avaient été fabriqués avec des obus d'acide carbonique, mal épuré, provenant des gaz de cuves de fermentation alcoolique. Cette observation confirme que l'atmosphère peut être contaminée par des germes de microorganismes entraînés par des dégagements gazeux.

sont ébourrées à l'échauffe ; ici encore les bactéries, leurs produits de sécrétions et l'ammoniaque sont les agents qui liquéfient la glande du tissu pileux et permettent l'enlèvement des poils.

Au sortir des pelains, la peau pour molleterie et les petites peaux pour mégisserie, chamoiserie, etc., sont passées dans le confit de crottes de chien, que l'on prépare par macération avec de l'eau maintenue à une température de 35 à 37° C. Les germes apportés par l'atmosphère rencontrant un milieu nutritif approprié, y prolifèrent rapidement et, en général pour les petites peaux, le confit est bon à employer au bout de quatre jours.

L'expérience ayant démontré que les bactéries, qui peuvent être considérées comme nuisibles dans le confit, se déposent avec les matières non dissoutes, le liquide de macération est décanté, et même filtré au besoin, pour séparer les boues. Les peaux sont alors introduites dans le confit et agitées dans une coudreuse munie d'un couvercle, pendant environ 12 heures à une température de 30 à 35° C.

Sous l'action du confit, les peaux s'amollissent considérablement, le grain tombe, devient lisse et les peaux deviennent onctueuses, grasses au toucher et extensibles dans tous les sens. Ces phénomènes sont dus à l'action d'une grande variété de microorganismes (M. Wood a pu en caractériser 50 espèces dans le confit des crottes de chiens) et de leurs produits de sécrétions.

D'après M. Wood, qui a étudié avec beaucoup de soins les confits, les matières minérales dissoutes apportées par les excréments de chiens ne servent que de milieu nutritif, on y trouve des composés chimiques consistant principalement en acides organiques, bases et sels terreux et des acides organiques en partie combinés aux bases et en partie aux amines.

Dans les excréments frais, il y a relativement peu de bactéries ; les espèces les plus nombreuses sont apportées par l'air et les changements surviennent au commencement de la fermentation. Au début, les bacilles dominent, puis ce sont les cocci qui s'emparent du milieu, alors que le confit est en pleine activité.

Les agents réellement actifs dans le confit des crottes de chien sont, d'après M. Wood, les diastases ou ferments organisés, sécrétés par les bactéries, les sels organiques d'amines et les composés ammoniés provenant de l'action des bactéries sur les matières animales azotées. Pour Eitner, dans les confits fermentés une grande part de l'activité reviendrait à l'action végétative des microorganismes de fermentation et

les produits de fermentation ne viendraient qu'en seconde ligne ; car un confit fermenté, stérilisé, dans lequel on fait macérer de la peau stérilisée, a une action bien moins grande que celle produite avec le même confit en activité de fermentation.

Les confits de crottes de chien servant en mégisserie que nous avons analysés nous ont donné, par litre de confit :

A Confit neuf après 4 jours de macération ;

B Confit ayant servi une fois ;

C Confit ayant servi deux fois, non utilisé ensuite.

Echantillons	A	B	C
Réaction acide (calculée en So Ho).	0 ⁵ .03	0.068 AzH ³	0.260 AzH ³
Cendres.....	0.9	1.0	1.7
Chaux.....	0.308	0.397	0.548
Acide phosphorique.....	0.082	0.036	0.018
Ammoniaque libre et combinée....	0.060	0.086	0.135

Dans certaines fabriques, on se borne à encuver les peaux dans le confit et à les y agiter de temps en temps pendant le jour ; nous estimons que l'agitation mécanique continue dans une coudreuse fermée est préférable, parce que la température du confit est plus régulière et que le bain est moins exposé à la tourne, à devenir noir et à produire des taches qui se manifestent à la teinture et des piqûres qui peuvent traverser la peau.

Dans les confits d'excréments en activité de fermentation nous avons constaté que la quantité d'ammoniaque formée est en progression constante et que, si l'on neutralise l'alcalinité du confit, l'alcalinité ne tarde pas à se manifester à nouveau en l'espace de 5 à 6 heures. Lorsque l'ammoniaque libre atteint 0.2 par litre, les confits ne conviennent plus pour les petites peaux et l'on court le risque d'attaquer l'épiderme. On pourrait certainement employer les confits plus longtemps à la condition de saturer tous les jours l'excès d'ammoniaque et de précipiter la chaux apportée par les peaux sortant du pelain, on pourrait pour cet objet employer l'acide phosphorique.

On complète souvent l'action de confit de crottes de chien par un passage dans un confit de son en fermentation. Ces confits ont une réaction acide due à l'acide lactique qui se produit sous l'influence du ferment lactique et aussi à de petites quantités d'acide acétique provenant directement de la glucose, sans fermentation alcoolique préalable, par le fait de la céréaline et du bacillus furfuris.

D'après M. Wood le mode d'action du confit de son consisterait à dissoudre la chaux restée dans les peaux, à distendre la peau par les gaz engendrés par la fermentation, ce qui la rend plus apte à l'absorption des matières tannifères.

Les peaux sortant des pelains ou des confits, après avoir été soumises au travail de rivière, restent chargées de micro organismes qui continuent à proliférer dans le petit et dans le grand train de basserie et jusque dans les fosses; mais, comme la réaction des milieux est changée, que d'alcaline qu'elle était dans les eaux de reverdissage, dans les pelains et dans le confit, elle est devenue acide dans la basserie et dans les fosses et que l'astringence des jus de plus en plus forte est une condition peu favorable à leur développement, les espèces bactériennes se modifient et laissent en partie le terrain libre à d'autres micro-organismes qui agissent conjointement avec les levures sur les non-tanins des jus, pour produire l'acidité nécessaire au maintien du gonflement des peaux; c'est à ce moment qu'apparaissent à la surface des cuves les moisissures destructives du tanin.

M. le Dr Paessler, professeur à l'école de tannerie de Freiberg estime que toute tripe, qu'elle soit le résultat de l'échauffe ou du chaulage, devrait être rendue indemne de germes, avant sa mise en cuve, par stérilisation par un trempage de 15 à 30 minutes dans une solution à un millième de cresylol, de lysol ou de phénol.

Cette recommandation ne se justifierait, ce nous semble, qu'à la condition de pouvoir entretenir dans les peaux l'acidité nécessaire au maintien du gonflement par l'addition d'un acide; car dans les jus aseptisés les fermentations et les actions bactériennes, ne peuvent intervenir, pour produire des acides aux dépens des non-tanins.

Si les recherches qui sont actuellement à l'étude à l'étranger, démontrent que le formol est bien un agent de fixation du gonflement pouvant s'opposer à l'accolement ultérieur des fibrilles, qu'en pratique, il ne ralentit pas le pouvoir assimilant de la peau pour le tanin et qu'il est sans effet nuisible sur la fleur de la peau, on aurait dans le formol un agent précieux, qui employé avec l'acide lactique pour le gonflement, modifierait beaucoup les conditions actuelles du tannage par fermentation.

La stérilisation de la peau en tripes et du jus de tannerie ne paraît pas être facile à réaliser industriellement, à moins d'employer des doses d'antiseptiques, assez fortes, ce qui, outre la dépense, ne paraît pas être sans inconvénient pour la peau, nous ne voyons

que la solution de bichlorure de mercure dans l'iodure de potassium qui conviennent réellement pour l'aseptie en tannerie.

Nous avons cherché à stériliser des morceaux de peaux en tripes pelanées à la chaux et travaillées de rivière, en les immergeant pendant une demi-heure dans des solutions aspétisées à raison de deux millièmes d'acide sulfureux, d'acide fluosilique, de fluorure d'ammonium, de un millième de phénol et de un millième de formol à 40 0/0.

Ces morceaux de peaux ainsi traités ont été mis dans des plaques de pétri, dans du jus d'écorces de chêne stérilisé: après quelques jours de culture à l'étuve, tous les jus des échantillons ont montré de nombreuses bactéries et des cocci et seul jus de la peau traitée avec 0.025 de biiodure par litre est resté indemne.

Dans une autre série d'essais, faits à la tannerie de M. Poullain, des échantillons de jus préparés avec de l'extrait ont été additionnés de 0 gr. 5 1 - 1.2, 1.4. 1 gr. 6 pour mille de formol pur et on y a immergé des morceaux de peau sortant d'une cuve de petit train de basserie. Les essais ont été laissés dans la basserie, c'est-à-dire dans un milieu riche en germes variés. Examinés après 6 jours, le témoin se montre couvert de moisissures, les autres échantillons sont clairs et indemnes. Examinés 7 jours après on constate que tous les essais sont envahis par les moisissures sauf dans les essais où le formol a été employé à la dose de 1,4 et 1,5. Comparés avec la peau non soumise à l'action de l'antiseptique, qui est gonflée normalement, les peaux traitées par le formol à doses microbicides sont très peu gonflées et rigides.

On sait que jusque dans la dernière fosse de refaisage, malgré la forte acidité et la forte astringence des jus, on constate encore la présence de nombreux micro-organismes qui peuvent atteindre, d'après MM. Collin et Benoit, jusqu'à quarante millions de colonies par C.C de jus, comme dans les eaux de dépotoirs. Les peaux sortant des fosses pour être séchées enlèvent donc avec le jus le plus fort dont elles sont imprégnées une grande quantité de microorganismes qui restent dans le cuir sec à l'état inerte, de germes et de spores qui pourront se réveiller et proliférer ultérieurement, si les conditions d'humidité et de température favorables à la fermentation viennent à se produire au cours du magasinage et dont l'action néfaste se manifeste par une détérioration souvent très grave des cuirs.

Nous avons eu l'occasion d'étudier des cuirs restés en pile en magasin et que l'on avait pas eu la pré-

caution de manier pour les aérer ; ces cuirs préparés par tannage mixte accéléré à l'écorce et à l'extractif présentaient sur les bords l'aspect et les caractères d'un cuir normal alors que le milieu était brun et cassant comme du carton.

L'analyse d'échantillons de cuir sain et du cuir altéré prélevés sur le même cuir a fourni les résultats suivants :

	A cuir sain	B cuir altéré
Eau.	17.25	16.40
Cendres.	1.43	1.44
Extractif à l'éther	1.00	—
Extractif à l'eau froide	13.30	5.98
Acidité calculée en $\text{So}^3 \text{Ho}$	0.735	0.294

Les échantillons réduits en poudre et épuisés par l'alcool ont donné :

	A	B
Extrait sec	14.4	8.94
Tanin.	4.64	1.08
Acide gallique	2.60	1.39
Acidité calculée en $\text{So}^3 \text{Ho}$	0.845	0.705

Nous avons fait macérer dans l'eau stérilisée des morceaux de cuir sain et altéré, prélevés sur le même cuir, et examiné au microscope les liquides de macération. Celui venant du cuir sain ne montrait que quelques rares microcoques, tandis que celui du cuir altéré renfermait une grande quantité de bâtonnets droits et des halteres et des cocci mobiles.

L'altération très profonde du milieu de ces cuirs, restés en pile sans aération, était évidemment due à une fermentation déterminée par l'évolution des micro-organismes, germes et spores restés dans le cuir sec. Sous l'action de la température et de l'humidité, les matières non combinées à la peau se sont décomposées, il y a eu formation d'acide gallique aux dépens du tanin, et l'altération s'est étendue aux fibres de la peau qui ont été partiellement transformées en sortes de composées ulniques bruns, insolubles dans l'eau.

Dans l'exemple que nous venons de rapporter, les pertes résultant de la fermentation du cuir en croûte, ont été considérables, puisqu'il s'agissait de 17 à 18.000 francs de cuirs rendus impropres à tout usage,

Les cas d'altération du cuir sec en magasin, se présentent encore assez fréquemment, lorsqu'il y a manqué de surveillance, surtout chez les cuirs faits à l'extractif par tannage accéléré, en raison de la quantité d'extractif non combiné que les cuirs renferment.

On est souvent porté à croire que les cuirs sont brûlés par les acides, alors qu'en réalité, la cause de l'altération réside dans leur fermentation. Les cuirs en croûte ou huilés, conservés en magasin, sont souvent envahis par des moisissures en surface, qui, si elles ne sont pas enlevées en temps utile, peuvent percer le cuir ; nous avons eu l'occasion de voir du chevreau mégi au chrome teint en noir, sur lesquels s'étaient développées des moisissures ayant produit une acidité assez forte pour faire virer au rouge le noir campêche, non seulement sur le côté plein, mais encore sur le côté chair.

Il nous semble que les causes d'altération des cuirs secs pourraient être évitées, si par exemple la dernière fosse de refaisage recevait une addition de 3 à 4 millièmes de formol ou mieux d'une minime quantité de bichlorure de mercure dissous dans l'iodure de potassium, composé dont l'efficacité de la durée nous paraissent plus sûres que celles du formol, comme cela résulte des essais suivants :

Dans des éprouvettes contenant un peu d'eau distillée, on a suspendu des bandes de cuir en croûte que l'on avait au préalable fait macérer dans diverses solutions aseptiques ; l'ouverture de l'éprouvette a été fermée par un bouchonnet de ouate hydrophile et les essais ont été maintenus dans une étuve humide à 37°C.

N° 1. — Témoins. — Cuir en croûte et cuir en croûte huilé avec de l'huile de morue ;

N° 2. — Cuir trempé dans une solution à 0 gr. 25 pour mille de bichlorure dans l'iodure de potassium ;

N° 3. — Cuir trempé dans une solution à 1 millième de phénol ;

N° 4. — Cuir trempé dans une solution à 1 millième de formol ;

N° 5. — Cuir trempé dans une solution à 2 millièmes de formol ;

N° 6. — Cuir frotté avec de l'huile de camphrier.

Dès le deuxième jour, le témoin n° 1 montre des moisissures et quelques petites colonies à la surface du morceau de cuir ; les autres essais sont indemnes.

Le huitième jour, les essais n° 4 et 5 montrent des moisissures, le témoin en huile est envahi par des moisissures ; le onzième jour, l'échantillon à l'iodure de mercure est seul parfaitement indemne, et l'échantillon n° 6 commence à montrer quelques moisissures.

Nous avons rangé dans la classe des microorganismes nuisibles en tannerie, parce qu'elles sont destructrices du tanin, les moisissures diverses qui se développent à la surface des cuves en basserie. Est-il possible d'empêcher pratiquement le développement

de ces moisissures, sans arrêter l'action des microorganismes utiles, c'est-à-dire sans ajouter d'antiseptique dans les jus.

Pour étudier cette question, nous avons disposé dans une basserie une série de petites cuves contenant une solution d'extrait tannique dans lesquelles on a immergé des morceaux de cuir en cours de tannage. La cuve n° 1 a été recouverte par une couche d'huile de résine, la cuve n° 2 avec de l'huile de résine additionnée de 20 0/0 d'essence de térébenthine, la cuve n° 3 avec de l'huile de résine additionnée de 20 0/0 d'huile de camphrier, et la cuve n° 4 a été recouverte par un linge qui avait été trempé dans une solution de formol à 10 0/0 additionnée de chlorure de calcium et de glycérine pour maintenir l'humidité du linge.

La cuve témoin n° 5 a été simplement recouverte par un linge mouillé; examinée 6 jours après, la cuve témoin se trouve envahie par les moisissures, les autres cuves sont indemnes, sauf la cuve n° 2 dont l'aspect est douteux. Examinés le 15^e jour, les essais présentent les mêmes caractères et les cuves 3 et 4 sont encore indemnes de moisissures.

Il semble donc qu'il est très possible d'empêcher l'envahissement du jus par les moisissures sans emploi d'antiseptiques dans les jus; si une couche d'huile mélangée d'huile de camphrier, recouvrant la surface du jus, soulevait des objections pratiques, on pourrait recouvrir les cuves avec une sorte de couvercle perforé recouvert par une toile d'emballage sur laquelle on disposerait une couche de tannée imprégnée d'huile de camphrier.

Pour empêcher le développement des moisissures sur les cuirs en croûte au cours du magasinage, on pourrait aussi frotter la surface des cuirs avec un linge imprégné d'huile de camphrier, ou ajouter 20 0/0 de cette huile dans les huiles de poisson qui servent au huilage du cuir en croûte.

REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

Nouvel accumulateur électrique.

Une très ingénieuse application des alliages fusibles vient d'être faite dans la construction d'un nouvel accumulateur électrique à grande capacité spécifique pour la traction de M. L. E. Lacroix qui vient d'en déposer le brevet. Pour remédier aux inconvénients présentés par les accumulateurs du type Planté dans lesquels on obtient la légèreté en divisant le

plus possible une masse de plomb de manière à augmenter la surface, mais dans lesquels on voit la capacité utile diminuer au fur et à mesure du fonctionnement alors que si leur âme constitutive était intacte elle devrait augmenter, M. Lacroix a rendu l'âme de ses électrodes non formable en la constituant avec un alliage non formable tel que le plomb antimoné, tout en laissant la partie extérieure en plomb doux. L'inventeur non seulement a résolu le problème difficile de se servir de métal sous forme de rubans ou de plaques, mais encore il est arrivé à donner aux éléments de ses électrodes la forme de fil de faible diamètre. Ce fil bi-métallique se compose d'une âme en plomb antimoné ou tout autre alliage non formable de 5 à 6/10 de mm. de diamètre recouvert par une couche annulaire de plomb doux de 2/10 de mm. environ d'épaisseur le fil constitue les éléments des électrodes identiques pour les positives et les négatives et est obtenu comme suit :

On prend l'alliage de plomb et d'antimoine, fondu en un lingot, devant former l'âme du fil. Le lingot est ensuite étiré à la filière jusqu'à la grosseur de 5/10 de mm. pur décapé et passé dans un bain d'alliage fusible à basse température (100 à 120°). Le fil ainsi recouvert d'alliage fusible est ensuite passé dans un tube de plomb pur à la presse en plomb. Cette opération exigeant une température assez élevée l'alliage fusible entre en fusion au moment de son contact avec le plomb chaud et les deux métaux se trouvent ainsi l'un à l'autre. On n'a plus qu'à les étirer à la grosseur demandée.

LÉONCE FABRE

Préparation d'un savon à l'albumine.

On mélange du blanc d'œuf avec de l'aldéhyde formique; puis on ajoute ce mélange à la matière grasse et à la lessive, à froid, avant la saponification. L'addition de l'aldéhyde formique a pour but d'empêcher la transformation de l'albumine en un albuminate alcalin visqueux et gélatineux.

A la graisse nécessaire (par exemple 500 gr. de beurre de cacao) pour la préparation du savon, on ajoute à la température de 35-40 degrés, une lessive alcaline contenant 100 gr. de soude hydratée et 350 grammes d'eau; on mélange intimement avec 6 gr. 40 d'aldéhyde formique, puis on ajoute 200 gr. d'albumine filtrée; le tout est saponifié à froid, en agitant sans cesse. Le premier degré de saponification atteint, on verse la masse de savon dans une caisse sur laquelle une est toile tendue on laisse la saponification s'achever.

Papier incombustible.

Imbiber le papier avec la solution suivante :

Sulfate d'ammoniaque.....	8 p.
Acide borique.....	3 »
Borate de soude.....	2 »
Eau.....	100 »

On peut également employer une solution de tungstate de soude.

BREVETS D'INVENTION

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

296 521 — 25 janvier 1900. — M. Corner. — Production par synthèse du caoutchouc.

L'auteur mélange la fibre de rhéa (ou ramie) au latex de l'abornamortana brassa. Depuis il utilise de préférence le suc de la tabernaemontana crassa. C'est une plante de Chine dont le latex est connu commercialement en Angleterre sous le nom de « Pontianak Gum » et sur le continent sous le nom de « Borneo mort ».

Son invention a pour objet la production par synthèse du caoutchouc par l'assimilation de gomme et fibre de la même famille, qui dans certaines conditions semblent avoir une affinité naturelle l'une pour l'autre et donnent une matière élastique ayant les qualités du caoutchouc naturel.

Pour réaliser ce procédé, on prend du china gras ou de la fibre de caloée ou rhéa préalablement desséchés pour en enlever l'huile ou les matières volatiles qu'ils renferment et le latex de abornamortana brassa dans les proportions exactes ou approximatives données dans la suite. On mélange intimement ces matières, en les faisant passer entre deux cylindres chauds à une température d'environ 50° C. et on macère jusqu'à ce qu'elles se soient complètement incorporées l'une à l'autre. On met alors les matières mélangées dans un four dont la température est d'environ 150° C. La chaleur du four est élevée graduellement, jusqu'à une température variant entre 175 et 205° C.; toutefois l'opération active dure environ quatre heures et ensuite la combinaison voulue est obtenue si pendant les deux dernières heures de l'opération on a maintenu une température d'environ 180° C.

La masse ainsi formée est ensuite refroidie et en l'examinant on voit que, bien que la structure fibreuse du rhéa ou autre fibre analogue subsiste, sa résistance textile est complètement détruite. On travaille ensuite la matière à une température d'environ 30° C. à l'aide de cylindres malaxeurs, jusqu'à ce que sa structure fibreuse ait disparu et que le tout soit amené à former une masse uniforme. Pendant ce dernier traitement on introduit des substances dégagant de l'oxygène, telles que du borate de manganèse, du permanganate de potasse ou du soufre dans la proportion de 5 à 8 0/0 et si on le désire une matière assouplissante telle que du Balata dans la proportion d'en-

viron 10 0/0 peut être ajoutée pour donner de la solidité au produit résultant.

On laisse ensuite reposer la masse pendant 48 heures environ, dans le but de produire ce qu'on appelle la digestion synthétique ou assimilation. On la place ensuite dans un récipient convenable à l'intérieur d'une chambre à vapeur et on la soumet à la chaleur de la vapeur avec une pression de 3 kilos environ par centimètre carré, la pression étant élevée progressivement depuis zéro jusqu'à ce qu'on ait atteint la pression normale, le temps nécessaire pour y arriver étant d'une heure environ. Cette pression est maintenue pendant une à deux heures environ, puis on la laisse retomber à zéro, la matière doit alors être enlevée et laissée refroidir. Ceci complète la synthèse et le produit résultant a toutes les qualités du caoutchouc. A partir de ce moment il peut être travaillé comme le caoutchouc purifié, et chargé suivant l'objet auquel il doit servir.

Nous avons trouvé par expérience que les proportions suivantes donnent d'excellents résultats pour différentes qualités de matières.

Formules.

Latex.....	80 0/0
Classe I. Fibre de caloée.....	15 0/0
Soufre.....	5 0/0

Produit.

Une matière flexible semblable à celle qui est répandue dans le commerce comme matière souple, qualité bon marché.

Formules.

Latex.....	72 0/0
Classe II. Rhéa.....	10 0/0
Balata.....	10 0/0
Soufre.....	8 0/0

Produit.

Une matière semblable à celle de la 1^{re} classe, mais de meilleure qualité.

Formules.

Latex.....	75 0/0
Classe III. Rhéa.....	20 0/0
Soufre.....	5 0/0

Produit.

Une matière flexible semblable à celle de la 1^{re} classe servant à la fabrication des marchandises dures comme la vulcanite.

Formules.

Latex.....	80 0/0
Classe IV. Rhéa.....	15 0/0
Permanganate de potasse ou borate de manganèse.	5 0/0

Produit.

Une matière semblable sous tous les rapports à celle de la 1^{re} classe.

264 504 — 27 février 1897. — M. Griessnerfer. — Procédé de fabrication d'une imitation d'os, de corne, etc...

Ce procédé est le suivant :

On moud 3 parties en poids de sable non absorbant et 2 parties en poids de potasse, et, après avoir tamisé le tout plusieurs fois, on le pulvérise jusqu'à ce qu'il se palpe comme de la farine. Ensuite on mélange soigneusement les deux matières dans des récipients appropriés jusqu'à ce que l'on ne constate plus aucune différence de matières dans le mélange.

Cela fait, on fait fondre ce dernier dans des récipients appropriés et on laisse refroidir la masse ainsi obtenue jusqu'à ce qu'elle devienne rapide, après quoi on la pulvérise.

La poudre ainsi obtenue est alors soumise à la cuisson avec de l'eau, c'est-à-dire que sur 5 à 6 parties quantitatives d'eau bouillante on ajoute au fur et à mesure une partie quantitative de poudre; il faut toujours laisser la quantité de poudre introduite se dissoudre avant d'y en ajouter une nouvelle.

Le tout est soumis à la cuisson jusqu'à ce que toute la masse se soit complètement dissoute; l'eau d'évaporation est remplacée par une addition lente d'eau fraîche. Quand la masse file comme de la gomme arabique, on procède à la clarification; le résidu est sans valeur. Après le refroidissement, la solution est prête pour l'usage, c'est-à-dire pour le traitement ultérieur.

Dans ce traitement, la solution est chauffée à environ 60 ou 65° C. et, en remuant constamment, on ajoute à quatre parties quantitatives une partie quantitative de poudre d'os finement pulvérisée, laquelle peut être obtenue des déchets de la fabrication d'articles en os, de morceaux d'os, etc. Le mélange est remué jusqu'à ce qu'il se forme une masse complètement homogène qu'on laisse reposer jusqu'à ce qu'on ne puisse plus guère la presser à la main. Il faut, pour cela, environ 4 jours pendant lesquels il faut travailler et pétrir la masse au moins trois fois par jour. Lorsqu'on a obtenu la consistance voulue, la masse est laminée en plaques, taillée en morceaux ou pressée dans des formes ou moules. Avant leur emploi, ces derniers sont badigeonnés d'une solution aqueuse de chlorure de calcium. Aussitôt que la pression diminue, on peut retirer l'objet du moule, après quoi on le badigeonne de nouveau avec du chlorure de calcium, pour le sécher ensuite. Au bout d'un jour environ, les objets sont plongés en entier dans un bain de chlorure de calcium et y restent un jour. Retirés du bain, on les laisse entièrement sécher, de sorte qu'ils deviennent absolument durs et prêts à être travaillés au bout de 3 jours environ.

La masse peut être mélangée avec une couleur quelconque et l'objet achevé peut également être peint avec une couleur quelconque. Elle est un peu translucide et peut par conséquent être employée par l'imitation, non seulement de l'os, de la corne, du bois de cerf, etc., mais aussi pour celle de l'ivoire.

Cette masse peut être travaillée et traitée de la même façon que l'os, la corne, le caoutchouc, le celluloid, etc... et les déchets résultant de ces travaux peuvent trouver leur utilisation dans la fabrication de ladite masse.

294 425 — 14 novembre 1899. — **M. Heusch.** — **Fabrication de feuilles de gélatine argentées, dorées, bronzées.**

Cette invention a pour objet un nouveau procédé de fabrication des feuilles de gélatine argentées, dorées ou bronzées de toutes nuances, destinées soit à la confection des paillettes pour les modes, soit à former des applications dans l'industrie du cartonnage, soit à tous autres usages. Le but de ce procédé est de fournir des feuilles de gélatine dont la surface, parfaitement polie et glacée, montre un grain très fin et très régulier, et possède un aspect mat, très doux et très agréable à l'œil.

On fabrique actuellement des paillettes offrant une surface polie et glacée, mais d'un aspect brillant et miroitant qui est dû à une couche d'argent obtenue par l'application de procédés connus dans l'argenterie des glaces.

On a d'autre part cherché à fabriquer des paillettes ayant un aspect mat, et dans ce but on a proposé d'appliquer sur une feuille de gélatine ou autre substance appropriée, des poudres métalliques d'argent ou de bronze qu'on y déposait, soit par saupoudration, soit par badigeonnage à l'aide d'un pinceau ou d'un tampon et d'une solution renfermant ces poudres en suspension; par ces procédés, l'aspect obtenu est bien mat, mais il est irrégulier, rugueux et semble toujours résulter d'un travail défectueux, quelques soins qu'on apporte à sa fabrication.

Ce procédé permet, au contraire, d'obtenir très facilement un grain mat et absolument homogène, possédant un aspect uni et soigné qu'on n'a jamais pu obtenir jusqu'ici et qui différencie nettement mes produits des autres, plus ou moins similaires. Il consiste essentiellement dans l'ensemble des opérations suivantes.

On prépare une solution de collodion tenant en suspension une poudre métallique, telle que la poudre d'argent, d'or, de bronze, d'aluminium, etc. De même que ces poudres peuvent offrir une coloration absolument quelconque, la solution de collodion peut aussi recevoir une teinte variable par l'addition de couleurs d'aniline ou autres.

Une petite quantité de cette solution est versée sur une glace bien propre et on l'y étend de manière à former une couche très mince, que l'on fait solidifier par séchage. Quand la dessiccation est complète et sans déranger la pellicule de collodion de dessus la glace, on verse à la surface de cette pellicule une couche de gélatine qui est préférentiellement additionnée d'une substance assouplissante, telle que la glycérine. La gélatine peut être colorée à volonté, en noir par exemple. On laisse ensuite sécher.

Le séchage une fois terminé, il ne reste plus qu'à enlever la feuille de gélatine avec la pellicule de collodion qui y est adhérente et se détache facilement de la glace.

Le côté de cette feuille où se trouve le collodion a pris le poli de la glace; il présente en même temps l'aspect mat particulier que donne la poudre métallique employée; on conçoit que si la poudre a été mise convenablement en suspension dans la solution de collodion au moment de se

servir de celle-ci, sa répartition superficielle sera parfaitement uniforme et plane. Il en résulte évidemment un effet tout différent de ceux que peuvent donner la saupoudrage, le badigeonnage ou le tamponnement.

Le procédé qui vient d'être décrit peut au besoin être complété par l'application sur la face nue de la couche de gélatine d'une autre couche de collodion tenant en suspension une poudre métallique d'une nuance semblable à celle de la première couche. L'addition de cette deuxième face mate, qui n'est pas placée comme la première, est facultative.

287 164 — 24 mars 1899. — Biérich G. — Procédé pour fabriquer une composition homogène avec les rognures et la sciure de corne.

Cette invention a pour objet un procédé pour la fabrication d'une composition homogène de corne avec des rognures de corne, sciure de corne, etc..., caractérisé en ce que la matière qu'il s'agit de traiter est soumise, après un nettoyage radical, par une température d'environ 20° ou plus avec exclusion de l'air et addition d'alcalis, tels que glycérine, chromate, etc., à une pression d'environ 100 atmosphères ou plus pendant environ 20 minutes ou plus longtemps.

Selon la qualité qu'on désire donner à la composition de corne qu'il s'agit de produire, le procédé varie pour la même quantité, dans les quatre facteurs principaux : chaleur, addition d'alcalis, pression et durée. Lorsqu'on veut, par exemple, obtenir une matière cassante dure, il faut, suivant ce procédé, employer une température élevée, une addition plus considérable de chromate, une haute pression et plus de temps, tandis que pour produire une matière tendre, élastique, il faut une température moindre, une plus grande quantité de glycérine, une pression moindre et moins de temps.

La composition de corne fabriquée suivant ce procédé peut être travaillée comme la corne naturelle et être employée naturellement aux mêmes applications.

296 751. — 1er février 1900. — Morel. — Procédé de dessiccation du gluten et autres procédés analogues.

296 793. — 2 février 1900. — Bueb. — Procédé de cyanuration des gaz des vinasses.

296 901. — 6 février 1900. — Babatz. — Procédé de fabrication par contact de l'acide sulfurique concentré et de l'anhydride sulfurique au moyen de matières sulfurées.

296 953. — 7 février 1900. — Sudre et Thierry. — Procédé de traitement des résidus de distillation.

296 810. — 3 février 1900. — Stolaroff. — Nouveau procédé de fabrication d'un colorant noir direct sur coton.

296 975. — 7 février 1900. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Fabrication de produits de transformation des matières colorantes dérivées du goudron de houille.

296 964. — 7 février 1900. — Explosif inflammable au chlorate de potasse.

296 931. — 31 janvier 1900. — Laffitte. — Appareil pour la fabrication de la térébenthine.

296 925. — 6 février 1900. — Lézé et Glénat. — Procédé de stérilisation et de conservation du lait, etc.

296 821. — 3 février 1900. — Deville. — Nouveau tissu cuir imperméable perfectionné.

297 013. — 9 février 1900. — Macalpine. Fabrication d'une préparation de manganèse.

297 337. — 17 février 1900. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour la production de matières colorantes dérivant de l'acide disulfonique de β 1 β 2 amidonaphtol.

297 353. — 19 février 1900. — Chemische Fabrick von Heyden Actien-Gesellschaft. — Procédé de préparation de matières colorantes de la β -naphtoquinone et de ses dérivés.

297 040. — 10 février 1900. — Daub. — Procédé pour la fabrication d'acide chlorydrique ou d'acide nitrique et de sulfate de soude.

296 988. — 8 février 1900. — Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikahn. — Procédé de production d'une coloration non directe pour coton.

296 993. — 8 février 1900. — Société A. des produits Fred, Bayen et Cie. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques teignant directement le coton.

297 213. — 14 février 1900. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication de matières colorantes semblables à la rhodamine (éthers de rhodine).

290 180. — 2 février 1900. — Certif. d'ad. Jacquemin. — Cert. d'ad. au brevet du 22 juin 1899 pour procédé général de développement et d'extraction des parfums et huiles essentielles.

297 185. — 13 février 1900. — Delemer. — Nouveau procédé de fabrication du sucre de betteraves et de cannes.

297 014. — 9 février 1900. — Macalpine. — Procédé de traitement perfectionné de l'eau-de-vie.

297 064. — 10 février 1900. — Hlawitschka et Drucker. — Procédé pour la production d'un aliment composé de sang, de sucre et de fibrines faciles à digérer.

297 210. — 14 février 1900. — Société Fosslich Leather Cie. — Perfectionnements dans le cuir artificiel.

279 661. — 17 février 1900. — Société Bruder et Cie, à Arches (Vosges). Cert. d'ad. au brevet pris le 13 juillet 1898 pour la fabrication d'un produit gommeux et gélatineux obtenu par l'action des hypochlorites et des chlorites alcalins sur les matières amyloacées et notamment la fécule de pommes de terre et les amidons de maïs et de riz.

297 330. — 17 février 1900. — Société Badische Anilin et Soda Fabrick. — Production de laques rouges.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — Imprimerie parisienne, L. BARNÉOUD & Cie.

BIBLIOGRAPHIE

Guide pratique pour l'analyse des usines, par M. G. MERCIER (J.-B. Baillière et fils, éditeurs).

Trois éditions, faites en peu de temps, prouvent le succès du guide pratique pour l'analyse des urines et nous dispensant de faire à nouveau l'éloge du livre de M. Mercier.

La 3^e édition, qui vient de paraître, a été revue et augmentée par l'auteur de façon à mettre l'ouvrage au courant des progrès réalisés, en ces derniers temps, dans le domaine des analyses urologiques.

F. J.

La théorie des ions et l'électrolyse, par M. HOLLARD (Biblio. de la *Revue générale des sciences*. Carré et Naud, éditeurs).

Dans cet ouvrage, M. Hollard, directeur du laboratoire central de la Compagnie française des métaux, a eu pour but d'exposer l'état actuel de la théorie des ions appliquée à l'électrolyse, ce qui l'a conduit à étudier la constitution des électrolytes, leur conductibilité, la tension électrique et le travail nécessaire à l'électrolyse.

La théorie de l'ionisation, qui a fourni depuis 1887 tant de beaux travaux, est basée sur l'hypothèse d'Arrhénius qui admet que dans les dissolutions diluées, la formation des ions est liée à une dissociation et que lorsqu'un électrolyte est traversé par le courant, c'est que le courant transporte les anions, à l'électrode positive ou anode et les cations à l'électrode négative ou cathode. Le courant ne sépare pas les ions et l'ionisation est due à la dissociation. Ainsi, lorsqu'une solution de chlorure de sodium laisse passer le courant c'est que par le fait de la dissociation il y a formation de chlore et de sodium à l'état de ions, n'ayant pas les mêmes propriétés que la molécule chlore et la molécule sodium, qui elles, sont des produits de polymérisation de l'ion chlore et de l'ion sodium.

Les lois de la thermoneutralité de Hees, les recherches de Thomsen et de Berthelot, les travaux de Van't Hoff sur la pression osmotique, la loi d'Avogadro, etc., sont en parfaite concordance avec la théorie de l'ionisation.

L'électrochimie actuelle, qui dérive des grandes découvertes de Ritter, Davy, Berzelius et Faraday, éclairée maintenant par les travaux des physiciens a conduit à des découvertes importantes telles : les accumulateurs électriques, l'électrolyse appliquée à la chimie analytique et aux opérations métallurgiques.

Le savant ouvrage de M. Hollard est, on le voit, indispensable à tous ceux qui s'occupent d'électrochimie et à ceux qui s'intéressent aux développements de la science nouvelle : la physique chimique, déjà si féconde en résultats importants.

F. J.

Les caves roulantes et la pasteurisation en bouteilles, par M. le docteur CARLES. Paris, 11, rue de Buci. Libraires associés.

Dans cette petite brochure, l'auteur démontre l'action néfaste que les trépidations et la chaleur exercent sur la qualité et la conservation des vins fins en bouteilles, qui séjournant dans les caves roulantes : c'est-à-dire les buffets de chemin de fer, les paquebots, les grands express et même certains chais exposés aux trépidations de la rue.

M. le docteur Carles a reconnu que l'altération des vins fins en bouteilles exposés à des trépidations est due au développement de microbes pathogènes qui envahissent tout le vin au lieu de cantonner leur action dans les légers dépôts adhérents aux bouteilles, comme cela se passe pour les vins conservés dans l'immobilité absolue ; le remède indiqué par M. le docteur Carles serait la pasteurisation en bouteilles.

L'acétonurie, physiologique et pathologique, par le docteur DE BACKER et BRUHAT (Maloine, éditeur, 21, place de l'Ecole de médecine).

Les auteurs se sont proposé d'appeler l'attention des médecins et des chimistes sur la question encore obscure de l'acétonurie et de grouper les documents épars, et généralement peu connus, qui ont été publiés sur ce sujet.

Après avoir rappelé les propriétés chimiques de l'acétone, les auteurs font une revue critique des procédés préconisés pour déceler la présence de l'acétone dans l'urine ; ils montrent les causes d'erreur que comportent ces procédés et indiquent un nouveau mode opératoire par défécation à l'acétate de plomb, qui rend inutile la distillation préalable de l'urine.

La seconde partie de la brochure est consacrée à l'acétonurie physiologique et pathologique et à des considérations originales sur la formation de l'acétone dans l'organisme.

Tableaux synoptiques pour l'analyse du lait, par M. P. GOUPIL (J.-B. Baillière et fils, éditeurs).

Après avoir indiqué la composition des réactifs et fait la nomenclature des appareils spéciaux, l'auteur résume, sous forme de tableaux synoptiques, les diverses opérations que comportent l'analyse du lait, du beurre, du fromage, ainsi que les recherches des conservateurs et des principaux antiseptiques.

Si le moyen indiqué par l'auteur pour le dosage du bicarbonate de soude dans le lait est simple, il manque d'exactitude car les cendres de lait ont une réaction alcaline normale, dont il faudrait tenir compte avant de conclure à la présence de bicarbonate de soude et puis le facteur indiqué par le calcul sera à corriger dans la prochaine édition.

Les dérivés tartriques du vin, par le docteur CARLES.

Cette brochure intéresse l'industrie viticole et vinicole et tous ceux qui cherchent à tirer parti des déchets de raisins et du vin, pour la fabrication de la crème de tartre et de l'acide tartrique.

Le succès de la première édition a engagé les éditeurs à faire une seconde édition qui a été revue et considérablement augmentée par l'auteur.

La science et la compétence bien connues de M. le docteur Carles nous dispensent de faire l'éloge de ce travail très intéressant à tous égards.

La surveillance hygiénique des aliments, par M. C. B. BACCIONI (*La vigilanza igienica degli alimenti*, Torino. — Fratelli Bocca, editori).

L'auteur s'est proposé de réunir, en un manuel de plus de 400 pages, les procédés de facile application propres à permettre un examen des aliments suspects.

L'ordonnance de cet ouvrage est fort bien comprise ; chaque aliment est l'objet d'une notice sur l'origine ou la fabrication, l'auteur indique ensuite les qualités et les propriétés que doit avoir un produit de qualité loyale, les altérations d'ordre chimique et mécanique, les altérations d'ordre biologique, les altérations dues aux parasites, puis il donne les moyens de reconnaître soit les fraudes, soit les altérations, par des procédés de facile exécution.

Chaque chapitre est complété par le texte des lois, règlements et circulaires officiels concernant la vente de chaque matière alimentaire, de façon à renseigner exactement le producteur et le négociant au point de vue des pénalités qu'ils s'exposent à encourir en cas de mise en vente des matières altérées ou falsifiées.

Cet ouvrage sera utile aux hygiénistes et à toutes les personnes qui s'occupent de matières alimentaires.

Microbes et distillerie, par Lucien LEVY, docteur ès sciences, ingénieur agronome, professeur à l'Ecole nationale des industries agricoles de Douai et à l'Institut des fermentations de Bruxelles.

1 volume in-8 carré de 330 pages avec 85 figures, cartonné à l'anglaise. 10 francs.

Leçons sur l'électricité, par le capitaine du génie DUMON, 1 fort vol. gr. in-8, 12 fr.

Le *Cours d'électricité* que publie M. le capitaine du génie Dumon a été professé par lui à l'Ecole d'application de l'artillerie et du génie, et a déjà, sous sa première forme, été vivement apprécié du public scientifique. Il répond, en effet, au besoin — très défini à notre époque, où les applications de l'électricité sont de plus en plus nombreuses — d'un ouvrage constituant un moyen terme entre les traités théoriques, s'adressant seulement aux hommes de pure science, et les manuels pratiques, utiles aux seuls industriels. Il suffit, pour s'en rendre compte, de jeter un coup d'œil sur la table des chapitres de l'ouvrage, qui en montre clairement le plan : présenter sommairement les lois générales et les principes, pour laisser la plus large place à la formation, à l'utilisation et à la distribution de l'énergie électrique.

Ainsi conçu, le cours du capitaine Dumon atteint ce desideratum, généralement problématique, de donner, sans faire appel à des notions de mathématiques élevées, des idées nettes et simples sur les théories électriques, puis d'étudier les applications de l'électricité de façon complète, pratique et industrielle, mais sans se perdre dans des détails qui n'intéressent que le constructeur ou l'ouvrier.

Ajoutons enfin que quelques compléments, réunis à la fin du volume, dans un chapitre spécial, résument les principaux progrès réalisés dans la science électrique durant ces dernières années : travaux de Maxwell, de Tesla, de Hertz, rayons X, télégraphie sans fil, etc.