

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —  
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electro-Chimie.

N° 152

TOME XIII

AOUT 1902

## LA SACCHARINE FAHLBERG

### Saccharine.

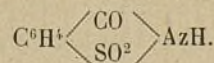
Sous le nom de « Saccharine » Fahlberg lanca, vers 1884, un produit sucrant dont il fit breveter le procédé de fabrication et qu'il avait découvert, quelques années auparavant dans le cours de travaux exécutés en collaboration avec Ira Remsen.

Ce produit, auquel l'auteur prophétisait un avenir merveilleux et qui devait, d'après lui, révolutionner l'industrie sucrière, justifia en partie les prévisions optimistes du chimiste américain, et le trop grand succès qu'il rencontra auprès des fabricateurs vint de déterminer les pouvoirs publics à réglementer son industrie et sa vente.

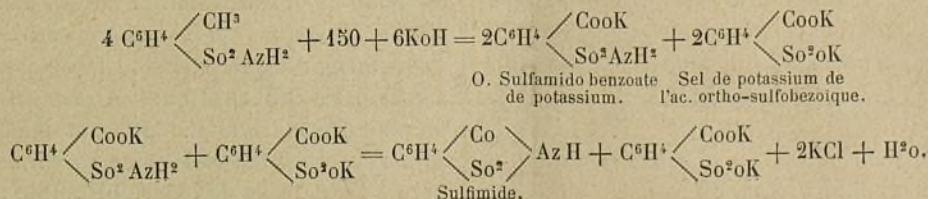
### Préparations.

Le premier, Remsen s'était proposé d'étudier l'oxydation des acides crésylsulfureux  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}^3H \end{smallmatrix}$  en vue d'obtenir les acides sulfobenzoïques correspondants  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SO}^3H \end{smallmatrix}$ . Quelques années plus tard, en 1879, de

concert avec Fahlberg il reprit ce travail qu'il n'avait qu'ébauché et les deux chimistes s'attachèrent plus particulièrement à l'étude du dérivé orthocresylsulfureux. Ils préparèrent cet acide par l'action de l'acide sulfurique sur le toluène, séparation des dérivés formés, transformation du dérivé ortho en orthosulfamide  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}^2 \cdot \text{AzH}_2 \end{smallmatrix}$  (1) et oxydation de cette sulfamide par le permanganate de potasse en solution aqueuse faiblement concentrée (4 0/0). Ils déplacèrent par l'acide chlorhydrique le produit d'oxydation et obtinrent un précipité cristallin auquel l'analyse assignait la formule  $C_7H^5O^2\text{AzS}$ . D'après ses propriétés et son mode de formation ils furent conduits à le considérer comme un anhydride de l'acide orthosulfamido-benzoïque et lui assignèrent la constitution représentée par la formule suivante



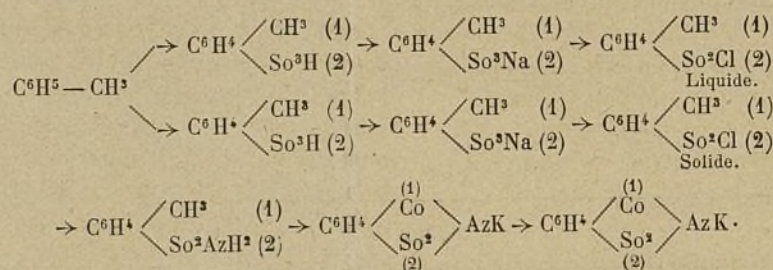
Ils nommèrent cette substance la sulfimide benzoïque. Enfin Remsen et Fahlberg pour expliquer la formation de cette sulfamide proposèrent les équations suivantes :





Dans le brevet que prirent Fahlberg et List en 1884 le procédé de préparation de la sulfimide est rendu industriel. Le toluène est sulfoné par l'acide sulfurique vers 100°, les dérivés ortho et para sulfonés sont transformés en sels de sodium qui desséchés sont chlorurés par l'action simultanée du Cl et de PCl<sup>5</sup>, on obtient ainsi les toluènes sulfochlorés ortho et para mélangés à de l'oxychlorure de phosphore qu'on élimine par distillation. On refroidit le mélange des deux dérivés sulfochlorés l'isomère para cristal-

lin ; on le sépare par la turbine du dérivé ortho resté liquide. L'action de l'ammoniaque transforme en amide peu soluble le dérivé ortho, un lavage à l'eau débarrasse l'amide du chlorhydrate d'ammoniaque qui l'accompagne et enfin l'oxydation de cette sulfamide par le permanganate en solution sensiblement neutre fournit l'orthosulfobenzamirate de potassium que l'acide chlorhydrique transforme en sulfimide. La suite des réactions est représentée par le schéma ci-dessous.



C'est à la sulfimide ainsi obtenue que Fahlberg donna le nom impropre de « Saccharine ».

Peu après l'apparition de cette saccharine, plusieurs autres procédés furent proposés et brevetés pour sa préparation.

Dans les uns, les acides crésylsulfureux sont oxydés et transformés en acides sulfobenzoïques en leurs sels ou leurs éthers. Ceux-ci, par l'action des dérivés chlorés du phosphore, fournissent soit des dichlorures soit des éthers chlorés que l'ammoniaque transforme en diamides ou en éthers amidés et enfin en sulfimide.

Dans d'autres, on fait les diamides des acides sulfobenzoïques et on sépare les deux diamides isomériques, la diamide-ortho étant seule soluble, les diamides s'obtiennent, soit en chlorurant les acides sulfobenzoïques ou leurs éthers, et traitant les dérivés chlorés par l'ammoniac, soit en partant des dichlorures d'acides sulfobenzoïques — les diamides saponifiées par la potasse fournissent la saccharine.

On a également proposé pour préparer la sulfimide benzoïque l'action de l'acide chlorosulfurique sur le toluène avec transformation ultérieure du sulfochlorure, l'action de l'ammoniac sous pression sur les produits chlorés résultant de la réaction entre l'aldéhyde benzoïque et l'oxychlorure de phosphore, la déshydratation par l'acide sulfurique de l'acide orthosulfamido-benzoïque  $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{SO}^2\text{AzH}^2 \end{cases}$ , une préparation compliquée en partant de la bromacétamide, la décomposition et chloruration du stilbène sulfonate

de sodium par l'oxychlorure de phosphore et l'action de l'ammoniac sur le dérivé chloré, enfin l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide thiosalicylique

$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{SH} \end{cases}$  et la transformation du chlorure en amide qu'on oxyde par le permanganate de potasse.

#### Purifications.

Nombreux également sont les brevets dans lesquels on propose des procédés de purification soit des intermédiaires destinés à fournir la saccharine, soit cette substance elle-même, car il est indispensable, pour obtenir une saccharine de bonne qualité, de la débarrasser aussi complètement que possible des dérivés du toluène appartenant à la série para et des sous-produits qui se sont formés en même temps qu'elle.

En ce qui concerne la séparation des acides ortho et para toluène sulfoniques, Fahlberg a proposé de décomposer les dérivés para soit par l'action des alcalis, soit par celle des acides, ou encore la cristallisation fractionnée de leurs sels de potassium, de magnésium, mieux encore celle de leurs sels de zinc, ou enfin la transformation de ces acides en leurs éthers éthyliques qu'on sépare ensuite entre eux. Pour purifier la saccharine et la séparer des sels des acides parasulfobenzoïques et orthosulfobenzoïques on peut dissoudre le produit brut dans le xylite qui prend seulement la saccharine, ou éliminer le dérivé para à l'état de sel de cuivre insoluble ou enfin opé-



rer la séparation par cristallisation fractionnée dans la solution d'un sel organique alcalin.

Fahlberg et Remsen décrivent la sulfimide benzoïque comme une substance blanche cristalline, peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool, l'éther, la glycérine, les solutions alcalines ou bicarbonatées alcalines. Elle fond vers 220° en subissant un début de décomposition. Elle possède une saveur sucrée intense et laisse dans la bouche un arrière-goût longtemps persistant. Les hallogènes donnent avec elle des produits de substitution dans le noyau benzénique; ces produits possèdent également un pouvoir sucrant énergique et une saveur légèrement variable de l'un à l'autre.

En solution aqueuse la sulfimide benzoïque manifeste des propriétés acides et forme avec les alcalis de véritables sels de formule générale  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} SO_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} M$ , elle déplace l'acide carbonique des carbonates et bicarbonates alcalins.

Les sels alcalins de la sulfimide sont solubles dans l'eau et permettent, par voie de double décomposition, de préparer les combinaisons de la sulfimide avec les autres métaux ou avec les bases organiques.

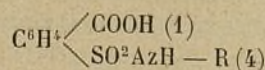
Les sels de la saccharine décomposés en solution aqueuse par les acides forts régénèrent la saccharine et non l'acido-sulfimide-o-benzoïque; pour obtenir cet acide il faut hydrater la sulfamide par ébullition avec de l'acide chlorhydrique aqueuse et sous pression.

Ce même acide, ainsi que l'ont montré Fahlberg et List, peut être obtenu en oxydant l'ortho-toluène sulfamide par le ferrocyanure de potassium en milieu alcalin.

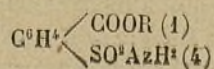
Par l'action de la chaleur cet acide et ses sels se déshydratent et donnent la sulfimide ou ses sels.

#### Dérivés

On ne peut obtenir les éthers de la sulfimide par action simultanée de l'alcool et du gaz chlorhydrique sur cette substance mais ils se forment aisément par réaction entre les sels de la saccharine et les dérivés hallogénés des alcools; la saponification de ces éthers fournit des acides orthosulfamines carboniques alcoylés.



isomériques avec les éthers



Le passage de la première forme d'éthers à la seconde peut être réalisé à l'aide de l'acide chlorhydrique.

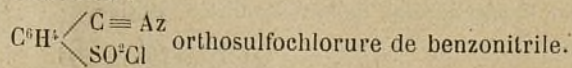
L'alcool méthylique agissant sur la sulfimide fournit directement l'éther  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} SO_2 - AzH^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ COO - CH^3 \end{smallmatrix}$ .

Les chlorures d'acide et les dérivés analogues tels que les produits de substitution de l'acétone réagissent sur la saccharine pour fournir les dérivés de substitution tels que  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_2 \end{smallmatrix} Az - COR$ .

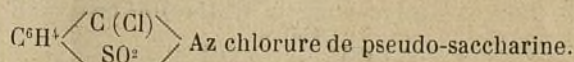
Les alcalis et les acides en solution un peu concentrée décomposent la sulfimide benzoïque, c'est pour cette raison que Fahlberg et List recommandent, dans la préparation de la saccharine, de maintenir la neutralité du milieu pendant la durée de l'oxydation, car cette oxydation faite en milieu alcalin fournit surtout l'acide sulfamido-benzoïque  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} COOH (1) \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_2 AzH^2 (4) \end{smallmatrix}$  tandis qu'en milieu acide c'est surtout le dérivé potassique de l'acide o-sulfo-benzoïque  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} COOK (1) \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_2 OK (4) \end{smallmatrix}$  qui prend naissance.

Les alcalis en fusion agissant sur la sulfimide la transforment en acide salicylique, ammoniacque et sulfate alcalin.

Une étude fort intéressante a été faite par Jesurum concernant l'action du perchlorure de phosphore sur la sulfimide, suivant la façon dont on fait agir l'agent chlorurant on obtient des résultats différents qui fonctionnent soit comme simples déshydratants, soit comme chlorurants en fournissant l'un des deux chlorures :



ou :

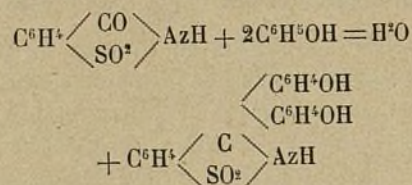


Ce dernier chlorure correspond à la pseudo-saccharine  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C (OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_2 \end{smallmatrix} Az$  qu'on n'est pas parvenu à isoler mais dont on a préparé les dérivés.

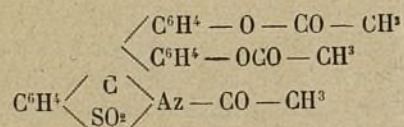
Très importante également au point de vue de la doctrine et à celui des applications est la réaction que fournit la sulfimide avec les phénols et les dérivés phénoliques. Les analogies de constitution qui relient entre eux la sulfimide benzoïque et anhydride phthalique ont engagé quelques chimistes à rechercher des matières colorantes dérivées de la saccharine analogues à celles que fournit l'anhydride phthalique.



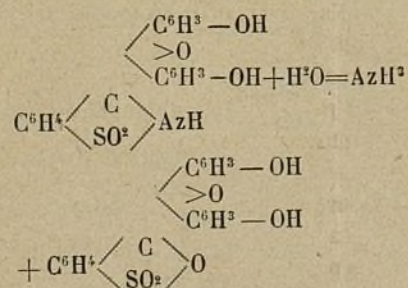
La première tentative dans cette voie fut faite par Fristch dans le but de déterminer la constitution du « bleu patenté », vainement il essaya de combiner le chlorure de pseudo-saccharine de Jesurum avec les amiens tertiaires. Plus heureux furent Monnet et Koelschet qui, en condensant la saccharine avec les phénols, obtinrent des matières colorantes analogues aux phtaléines et auxquelles ils donnèrent le nom de *Saccharéines*. La réaction qui leur donne naissance peut être représentée par l'équation :



Ces saccharéines sont incolores en solution acide et prennent des colorations intenses au contact des bases, ainsi, en solution alcaline, la saccharéine du phénol est rouge, celle de la résorcine est jaune avec fluorescence verte, etc. Ces saccharéines peuvent fixer trois radicaux acides tandis que les phtaléines correspondantes n'en peuvent prendre que deux ; le dérivé triacétylé par exemple a pour formule :



Par l'action de l'acide chlorhydrique aqueux, ces saccharéines perdent de l'ammoniaque et fixent de l'eau en donnant les *sulfuréines*. Ainsi par exemple avec la saccharéine de la résorcine on obtient :



La condensation de la saccharine avec les amidophénols fournit de même des dérivés analogues aux rhodamines ; ces combinaisons sont douées de pouvoir colorants intenses, leur nuance est modifiée par substitution dans les groupements amidés. Ces saccharéines diffèrent néanmoins des rhodamines en ce qu'elles se décolorent par un excès d'alcali qui les transforme en sulfuréides.

### Propriétés physiologiques et organoleptiques

La saccharine bien purifiée possède une saveur nettement sucrée et un pouvoir édulcorant en moyenne 300 fois supérieur à celui de la saccharose laissant après elle un arrière-goût persistant et désagréable. Incomplètement séparée des sous-produits qui l'accompagnent dans sa préparation elle présente un goût légèrement amer.

Elle traverse l'organisme sans s'y arrêter et s'élimine totalement par les urines, qu'elle ait été absorbée par les voies digestives ou en injections hypodermiques.

Dans sa séance du 13 août 1888 le Comité consultatif d'hygiène publique décida qu'il y avait lieu de proscrire de l'alimentation cette substance qui ne mérite à aucun titre la désignation d'aliment et que son usage devait être réservé aux emplois thérapeutiques à déterminer par la suite. De nombreuses expériences instituées par Dujardin-Baumetz, Constantin Paul, Brouardel, Pouchet, Ogier et par nombre d'autres hygiénistes étrangers, il ressort que la saccharine constitue un antiseptique assez puissant mais qu'elle perd toute action antifermentescible lorsqu'elle est saturée par un alcali. Ses solutions acides paralysent l'action des diastases salivaires, pepsiques, pancréatiques sur les hydrates de carbone et les matières albuminoïdes ; elle s'oppose à la germination des graines et à la fermentation alcoolique ; ses solutions alcalines sont à peu près inactives dans ces différents cas. L'usage, même prolongé, d'une alimentation saccharinée paraît sans résultat immédiat sur l'économie du chien ; mais le dégoût pour ce genre d'alimentation ne tarde pas à se manifester chez ces animaux. Chez l'homme, la résistance paraît moins grande et l'usage de la saccharine amène l'anorexie, le retard dans les différentes phases de l'acte de la digestion prédispose le sujet aux dyspepsies, détermine enfin des troubles du tube intestinal. La conclusion à laquelle aboutissent la plupart des expérimentateurs est que, à défaut de preuves incontestables d'une action nettement nocive sur l'économie humaine, la prudence conseille de s'abstenir d'introduire dans l'alimentation une substance qui, n'étant pas un aliment, ne présente aucun avantage et qui, à la longue, est susceptible de présenter des inconvénients tout au moins pour certains individus.

A la suite de ces conclusions, intervint un décret interdisant en France l'importation de la saccharine, l'Allemagne était alors le seul pays qui fabriquait ce produit. Dès lors, l'industrie française se mit à fabri-



quer à son tour la sulfimide et notre production devint telle que la France put, non seulement satisfaire à sa propre consommation mais encore exporter d'assez grandes quantités de ce produit et en retourner à l'Allemagne des quantités supérieures à celles que ce pays nous avait précédemment fournies (1).

#### Production.

Il est difficile d'établir, actuellement, la quantité de saccharine préparée chaque année en France, car le principal emploi de cette substance étant la falsification des matières sucrées il est bien évident que les fraudeurs se sont bien gardés d'établir des statistiques fixant l'importance des falsifications qu'ils effectuaient chaque année; de plus, jusqu'ici la fabrication et la vente de ce produit n'étaient soumises à aucun contrôle vraiment effectif de la part de l'Etat.

Mais, par comparaison avec la consommation allemande il est possible de se faire une vague idée de ce que peut être la nôtre. Il est en effet rationnel d'admettre que les falsifications des substances sucrées étant également mal réprimées par la loi sur l'une et l'autre rives du Rhin le quantum des adultérations ne doit pas différer énormément dans chacun des deux pays. Or, l'Allemagne, d'après les statistiques précises, consomme actuellement 160.000 kg. de saccharine par an, provenant de sa fabrication et de notre importation et sa consommation annuelle a quintuplé dans l'espace de 7 années. Une partie de cette consommation, il est vrai, est expliquée par l'emploi qu'en font les brasseurs allemands pour préparer leurs petites bières et cette quantité est loin d'avoir sa correspondante en France, mais d'autres arguments viennent démontrer que la saccharine doit être également très en usage dans notre pays.

Le principal est fondé sur la diminution progressive de la consommation en France du sucre de cannes et de betteraves, diminution qui, de l'avis des fabricants de sucre, doit être, en partie, tout au moins, imputée à la substitution partielle de la saccharine au saccharose dans bon nombre de préparation sucrées. Cette diminution de 1900 à 1901 atteint le chiffre de 3.200.000 kg. et il en est résulté pour le Trésor une perte de 29 millions de francs. Il n'en a pas fallu davantage pour décider les pouvoirs publics à prendre des mesures prohibitives contre cette substance depuis longtemps signalée comme susceptible de nuire à l'hygiène publique.

Ces mesures, sans doute, ne tarderont pas à être

(1) Actuellement nous exportons annuellement en Allemagne environ 400 quintaux métriques de saccharine.

imitées dans les autres pays, tels que l'Allemagne, l'Autriche, la Suisse, grands producteurs et grands consommateurs de saccharine.

La substitution de la saccharine au saccharose est en effet une opération des plus engageantes pour le fraudeur, à cause des bénéfices considérables qu'elle lui permet de réaliser. En prenant pour base 50 francs comme prix moyen les 100 kg. d'une saccharine d'un pouvoir sucrant égal à 500 fois celui du sucre, on arrive à cette conclusion que le fraudeur, en substituant la saccharine au sucre réalise un bénéfice de 450 francs par 100 kg. de sucre qui *devraient* être contenus dans les produits qu'il vend.

Le Trésor et le consommateur ne sont pas les seuls victimes de la substitution de la saccharine au sucre de betteraves, l'agriculture, elle aussi, se trouve profondément intéressée à la répression de cette fraude. En effet, en considérant qu'en moyenne, la production de la betterave sucrière est de 265 q. m. à l'hectare et que le rendement légal est de 7 k. 75 de raffiné par quintal de betteraves, on en déduit que le produit de sucre de l'hectare équivaut à 4 k. 100 de saccharine, donc en chiffres ronds la consommation allemande en saccharine représente le fruit de 40.000 hectares cultivés en betteraves (!)

#### Usages.

Dans l'esprit de Fahlberg la découverte de la saccharine devait concourir à l'extension de l'industrie du sucre de fécule et il préconisait comme succédané du sucre de betteraves un mélange de 1 gr. de saccharine et 1 kg. de glucose, le pouvoir édulcorant de ce mélange étant sensiblement le même que celui du sucre qu'il devait remplacer.

Mais l'usage des mélanges à faible pouvoir édulcorant fut vite abandonné et remplacé par celui des produits à pouvoir sucrant beaucoup plus élevé: les principaux parmi ceux-ci portent les noms suivants: saccharine, cristallose, sukérose, sulfimide, sikose, édulcorant Hoesch, Monet I, Monet II. leur pouvoir sucrant varie de 250 à 500.

La campagne menée contre « le sucre de houille » n'a pas tardé à refroidir l'enthousiasme général à son égard et à celui de ses dérivés mais comme la répulsion qu'éprouvera le public tenait uniquement au nom que portait le produit et à son origine les fabricants s'empressèrent de lui constituer un nouvel état civil et on vit alors apparaître des édulcorants portant des noms honnêtes et rassurants tels que la « cannabine » la « sucramine » le « sucre de Lyon » etc., substances soi-disant dérivées du sucre dont elles



constituaient en quelque sorte la quintessence et qui n'étaient autre chose que les sels alcalins de la saccharine. Ils furent proposés surtout pour l'amélioration des boissons fermentées.

Les brasseries et surtout les brasseries allemandes firent un usage immodéré de ces substances qui permettaient de diminuer notablement la quantité de malt introduite dans la fabrication de la bière tout en conservant à celle-ci un goût sucré; 87 0/0 des bières allemandes bon marché seraient, paraît-il, fabriquées de cette façon. Pour justifier cette addition de sulfamide et mettre leur conscience en paix, les brasseurs prétendirent que les édulcorants artificiels assuraient une meilleure marche à la fermentation et favorisait, par son pouvoir antiseptique, la conservation du produit. Cette affirmation est purement gratuite, car si la saccharine agit en milieu acide, elle est antiseptique, et paralyse le développement de la levure si pour éviter cet inconvénient on la neutralise par une base elle perd alors tout pouvoir bactéricide sur les ferments lactiques, butyriques, les moisissures, sarcines, etc.

La saccharine est encore fréquemment employée pour sucrer les vins de Champagne de qualités inférieures, les cidres, poirés, les pâtisseries, confiseries, confitures, conserves de fruits, chocolats, etc.

Le seul essai rationnel qui ait été fait pour l'emploi de la saccharine fut la tentative d'introduction de ce produit dans l'alimentation des diabétiques, comme adoucissement à leur régime mais cette tentative a échoué par suite des désordres de l'appareil digestif qu'il amène chez ces malades et du dégoût insurmontable qu'elle provoque chez eux à bref délai. On tend aujourd'hui à attribuer à la présence du sucre dans les urines un rôle bien plus symptomatique qu'effectif, il paraît donc encore plus raisonnable d'autoriser, chez ces diabétiques, l'usage très modéré du sucre plutôt que risquer en leur donnant de la saccharine d'amener des désordres dans leurs fonctions nutritives, et d'ajouter ainsi une nouvelle cause d'affaiblissement à celles qui résultent de leur affection.

Enfin, en thérapeutique, l'emploi de la saccharine a été préconisé pour les lavages antiseptiques de la bouche, de l'estomac et de la vessie dans le cas d'affections cancéreuses ou d'inflammation d'origine microbienne.

On a proposé la substitution des saccharinates d'alcaloïdes aux sels de ceux-ci, l'avantage qu'on retire de leur emploi est la suppression partielle de leur amertume.

La recherche de la saccharine est, en général, assez facile à cause de l'existence, dans sa molécule, de groupements et éléments tels que  $C^6H^4$ ,  $-AzH$ ,  $S$ , faciles à déceler par des réactions sensibles.

### Recherche.

Les réactions analytiques proposées reposent sur la production de matières colorantes par condensation de l'acide sulfamido-benzoïque avec les phénols ou par la transformation de la sulfimide en acide phtalique par fusion avec un alcali.

Boernstein le premier a indiqué le procédé suivant :

On acidule la solution du liquide suspect, on l'épuise à l'éther à deux reprises et on fait l'extrait éthéré. 5 millig. de cet extrait mélangés à 10 millig. de résoréine et à 2 gouttes d'acide sulfurique sont chauffés un instant puis étendus d'eau; on obtient un liquide jaune avec fluorescence verte, si la solution contient de la saccharine. Cette réaction n'est pas appréciable lorsqu'à côté de la saccharine il existe de l'anhydride phtalique ou de la phtalimide; les sels de zinc et les résines la gênent également. On ne doit conclure à la présence de la saccharine que si l'on obtient une liqueur franchement fluorescente, car la résoréine seule, traitée par  $SO^2H^2$  fournit une légère fluorescence.

D'après Fischer, on peut également déceler la saccharine en acidulant le liquide sacchariné avec de l'acide phosphorique, épuisant à l'éther et évaporant la solution éthérée; le résidu de l'évaporation est goûté, s'il est sucré, il y a de fortes présomptions pour qu'il contienne de la sulfimide, on acquiert une certitude complète à cet égard si l'extrait sec, fondu avec  $AzO^2Na$ , fournit la réaction de l'acide sulfurique.

Un bon moyen également de rechercher la sulfimide dans l'extrait éthéré consiste à traiter cet extrait par la potasse en fusion, on reprend le produit de fusion par de l'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique, la solution obtenue est épuisée par l'éther et dans ce nouvel extrait éthéré on recherche l'acide salicylique par le perchlorure de fer. Cette méthode ne s'applique naturellement qu'après avoir initialement reconnu l'absence d'acide salicylique dans le premier extrait éthéré. A côté de l'acide salicylique on peut également, dans le produit de fusion avec la potasse, rechercher l'acide sulfurique et déceler pendant la fusion l'ammoniaque qui se dégage. Enfin l'extrait éthéré, contenant la saccharine, fournit, par calcination avec la chaux, de la benzine, de l'ammo-



niaque et de l'acide sulfurique, trois substances faciles à caractériser.

En ce qui concerne la recherche de saccharine dans les bières, il est nécessaire de prendre quelques précautions. Les résines amères dissoutes par l'éther masquent le goût sucré de la saccharine ou les fait disparaître par contact avec un peu d'acide sulfurique concentré qui les dissout, la solution sulfurique étendue d'eau et épuisée à l'éther abandonne seulement la saccharine à ce solvant. On peut également éliminer ces résines qui gênent la réaction de Boershtein en évaporant à sec la bière, reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique et traitant cette solution chlorhydrique par l'alcool qui dissout saccharine et résines, l'extrait sec de cette solution alcoolique épuisé par l'eau fournit une solution aqueuse de saccharine qui sert alors à faire les réactions caractéristiques de la sulfamide benzoïque.

Dans l'analyse des bières, la détermination de la densité et celle du poids d'extrait sec peuvent attirer l'attention sur la présence possible de la saccharine ; les chiffres fournis par ces deux déterminations sont toujours inférieurs aux chiffres normaux dans les bières contenant de la saccharine ; cette diminution tient à l'économie de malt que l'emploi d'édulcorants a permis de réaliser.

Pour rechercher la saccharine dans les vins il peut être avantageux de l'extraire par l'azotate de mercure qui fournit avec le vin sacchariné un précipité contenant la matière édulcorante. Ce précipité est dissout dans l'alcool, la solution alcoolique est étendue d'eau, filtrée, évaporée et son extrait sec employé à la recherche de la saccharine par calcination avec de la chaux (Vitali).

L'extraction par l'éther de la saccharine contenue dans un vin permet d'effectuer la recherche par la méthode à la potasse, mais si on veut opérer suivant les indications de Boershtein on ne peut le faire qu'après avoir précipité les tannins par le sous-acétate de plomb ; on enlève alors l'excès de plomb par l'acide sulfurique, l'excès d'acide par le carbonate de baryte et enfin on épuise à l'éther.

La saccharine commerciale est presque toujours mélangée à des impuretés provenant de la suite des transformations qui lui ont donné naissance : ces impuretés sont les sels potassiques des acides parasulfamidobenzoïques et orthosulfobenzoïques. Pour doser la quantité de ces impuretés contenues dans une saccharine on peut le faire par une calcination qui laisse comme résidu du sulfate de potasse, le poids de sulfate multiplié par trois donne la propor-

tion de sels de potassium contenus à l'état d'impuretés dans la saccharine.

Remsen recommande aussi, à cet effet, de faire bouillir 1 partie de saccharine à analyser avec 50 parties d'acide chlorhydrique étendu à 8 fois son poids d'eau, puis de concentrer, l'acide sulfamidobenzoïque cristallise, on le recueille et le pèse. Le liquide débarrassé de cet acide est évaporé à sec, on pèse l'extrait, on y dose le potassium et on en déduit le poids de sulfobenzoate que contenait l'échantillon analysé.

Fahlberg réprouve cette méthode, accusant l'ébullition avec l'acide chlorhydrique d'hydrater la sulfamide et de la transformer partiellement en acide sulfamido-benzoïque.

Enfin, par un titrage acidimétrique on peut encore déterminer la quantité de saccharine pure contenue dans un échantillon commercial, pour cela on fait l'extrait éthéré, on l'évapore, on le reprend par l'eau et c'est sur sa solution aqueuse qu'on fait le titrage en se servant de la phtaléine comme indicateur. Les sucres étrangers restés dans la solution provenant du premier épuisement par l'éther peuvent y être recherchés et dosés.

La saccharine pure ne doit pas noircir par l'acide sulfurique ni sa solution éthérée se colorer par addition de  $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$ .

#### Régime fiscal.

Ainsi que nous l'avons dit au début de cet article la fabrication et la vente de la saccharine sont aujourd'hui réglementées par décret en date du 1<sup>er</sup> avril 1902, sur les considérations fournies par les articles 49 et 54 de la loi des finances de la même année. Ces articles sont ainsi conçus :

Art. 49. — Est interdit, pour tous usages autres que la thérapeutique, pharmacie et préparation de produits alimentaires, l'emploi de la saccharine ou de toutes substances édulcorantes artificielles, possédant un pouvoir sucrant supérieur à celui du sucre de cannes, sans en avoir les qualités alimentaires.

Art. 54. — Des décrets détermineront les obligations des fabricants ainsi que les formalités à remplir pour la circulation des substances désignées par l'article 49. Les contraventions aux dispositions des décrets pris en exécution du présent article et du paragraphe 2 de l'article 51 seront punies d'une amende de 100 à 1.000 fr. En exécution de cette loi et sur le rapport du ministre des finances, le décret présidentiel du 1<sup>er</sup> avril 1902 réglemente comme suit la fabrication et la vente de la saccharine et ma-



tières sucrées analogues. « Les fabricants sont tenus à faire une déclaration de fabrication à la régie. Cette déclaration doit contenir la description des locaux et magasins, les procédés de fabrication et le régime de l'usine en ce qui concerne les jours et heures de travail. L'industriel est tenu de fournir un local aménagé pour l'établissement de l'employé de la régie auquel est confié la surveillance de l'usine. Toute mise en fabrication de matières premières doit être précédée d'une déclaration des quantités de substances employées et du rendement minimum qui doit être réalisé. L'emmagasinement des produits fabriqués doit avoir lieu deux fois par jour et être vérifié par les employés de la régie.

Les substances édulcorantes ne peuvent circuler qu'enfermées dans des boîtes, flacons ou caisses numérotés et revêtus du plomb de la régie ; la prise en livraison ne peut être effectuée par le destinataire qu'en présence du service de régie et l'envoi doit être accompagné d'un acquit-à-caution.

Ce double contrôle exercé, par la régie, d'une part, sur les saccharines fabriquées à l'intérieur, par les douanes, d'autre part, sur les mêmes produits venant de l'extérieur, est appelé à faire disparaître presque complètement ces substances du commerce français. à moins qu'à l'instigation des industriels intéressés au maintien de leur fabrication on ne leur trouve de nouvelles applications réelles ou imaginaires dans le domaine industriel et thérapeutique.

ANDRÉ KLING.

## LA STÉRILISATION DE L'EAU

par l'ozone de la malterie

Une nouvelle et très intéressante application de la stérilisation de l'eau par l'ozone vient d'être faite aux Brasseries et Malteries de la Méditerranée (de Marseille) dirigées par M. E. Velten qui, suivant la voie de Pasteur, a voulu introduire dans la fabrication de la bière la destruction parfaite des microbes pathogènes ou saprophytes et des matières organiques d'un effet si nuisible dans la conservation de cette boisson. Dans ce but, toute l'eau nécessaire à la fabrication et surtout celle dont on fait un très grand usage pour le lavage des récipients et des bouteilles destinés à emmagasiner la bière est stérilisée par le système d'ozone Maunier et Abraham.

La production de l'effluve électrique produit dans l'ozoneur exige des courants alternatifs d'une tension de 30.000 volts aux Etablissements Velten, une courroie prenant son mouvement sur une transmission de l'usine actionne un alternateur avec une dynamo excitatrice. Le courant à basse tension de l'alternateur est envoyé dans le primaire d'un transformateur élévateur dont le circuit secondaire fournit le courant alternatif à 30.000 volts.

Le système d'ozoneur comporte un ensemble de deux appareils : un ozoneur et un déflagrateur à boules.

L'ozoneur se compose essentiellement de deux plaques métalliques faisant fonction d'électrodes, placées parallèlement et séparées par une lame de verre. Aussitôt que le courant est établi, on voit jaillir dans l'intervalle d'air compris entre le diélectrique et les électrodes une effluve électrique continue qui se manifeste sous forme d'une zone homogène d'une belle couleur violette.

Les plaques sont percées en leur centre d'orifices par lesquels se fait un appel d'air au moyen de tubes reliés à un collecteur par lequel se fait l'aspiration.

L'air atmosphérique traverse donc l'effluve en partant des bords de la plaque pour aboutir aux orifices centraux. Dans son trajet à travers l'effluve, l'air a été électrisé et son oxygène s'est partiellement transformé en ozone.

Les plaques métalliques formant électrodes sont des disques creux en fonte dans lesquels circule un courant continu d'eau froide pour maintenir tout l'appareil à basse température. Chaque disque présente deux surfaces planes opposées, parfaitement dressées, sur lesquelles s'applique exactement une glace. Cette disposition a été reconnue plus pratique et plus exactement réalisable que celle qui consiste à maintenir la glace isolée à égale distance des électrodes.

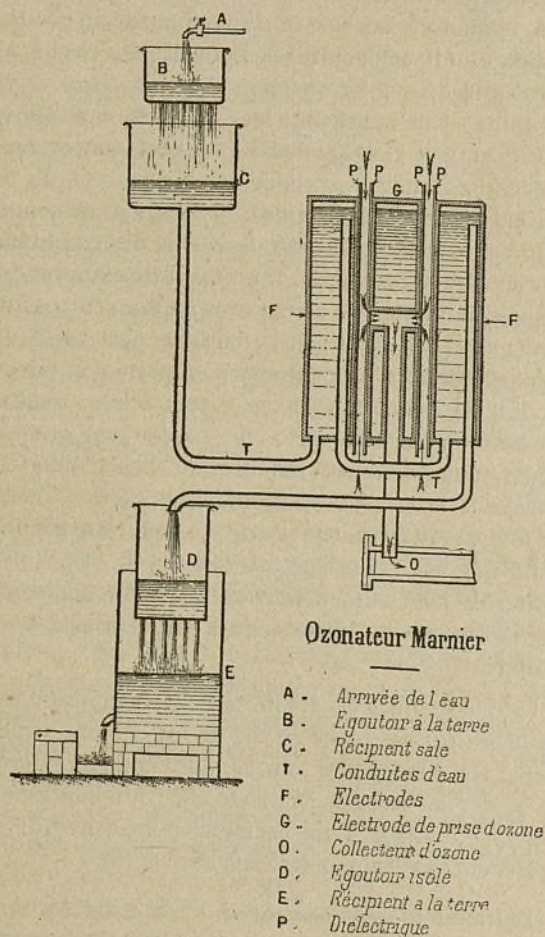
Les orifices d'aspiration de l'eau sont pratiqués sur les disques de deux, en deux de sorte qu'entre deux disques à orifice se trouve un disque plein et inversement. Grâce à ce dispositif, la circulation de l'air s'accomplit comme l'indique la figure 1 et on n'extrait de l'ozoneur que de l'air ayant traversé l'effluve sur une longueur déterminée et ayant subi son action uniforme.

Toutes les électrodes de rang pair sont reliées à un pôle du transformateur, celles de rang impair à l'autre, les deux séries de ces deux électrodes



étant parfaitement isolées dont la réfrigération est maintenu au moyen de courants continus d'eau froide.

Un dispositif comportant deux séries d'appareils à gouttes permet de couper la colonne d'eau réfrigérante de manière à couper les courts-circuits.



L'ozoneur est contenu dans une cage spacieuse, munie de panneaux vitrés, permettant la surveillance des réactions intérieures.

Le déflagratureur à boules se compose de deux petites sphères de cuivre, montées sur des tiges qui permettent de faire varier leur distance (0,015 en moyenne) et placées en dérivation sur des fils qui amènent le courant à haut potentiel aux électrodes. Quand la tension s'élève, des étincelles jaillissent entre les boules du déflagratureur et sont balayées aussitôt par un jet violent d'air ou de vapeur dirigé dans l'intervalle des boules et qui agit sans interruption.

Le déflagratureur a donc pour fonction de main-

tenir entre les pôles de l'ozoneur un potentiel régulier et d'assurer ainsi une ozonisation normale et homogène; il a en outre pour résultat d'introduire dans chaque période du courant alternatif par des étincelles efficaces des vibrations intermédiaires qui accroissent très considérablement la concentration de l'ozone et le rendement de l'ozoneur.

MM. Maunier et Abraham sont arrivés ainsi à des concentrations de 12 grammes d'ozone par mètre cube d'air à une densité d'effluve correspondant à 4 ou 5 kilowatts par mètre carré d'électrode.

L. F.

## FABRICATION DU PAPIER

### CHAPITRE PREMIER

#### Cellulose

*Cellulose.* — Les fibres végétales, quand elles sont débarrassées des substances incrustantes et agglutinantes, de nature résineuse ou gommeuse, nous présentent leurs fibres véritables, ou *cellulose*, qui constitue la base essentielle du papier manufacturé. Le lin fin et le coton sont la cellulose presque pure, par ce fait les substances végétales auxquelles ils sont associés leur ont été enlevées par les procédés de traitement; le papier pur blanc, non encollé, non chargé peut aussi être considéré comme de la cellulose pure, pour la même raison.

En tant, que substance chimique, la cellulose est blanche, translucide et un peu plus dense que l'eau. Elle est sans saveur, sans odeur, sans pouvoir nutritif, insoluble dans l'eau, l'alcool et les huiles.

Les acides et les alcalis dilués même à chaud, l'attaquent à peine par ébullition prolongée dans les acides dilués, cependant la cellulose subit une transformation progressive et elle se change en *hydro-cellulose*.

De même à l'ébullition, l'eau seule, surtout sous une pression élevée attaque la cellulose, si cette ébullition se prolonge longtemps. Sans entrer plus profondément dans l'étude des propriétés chimiques de la cellulose qui intéressent davantage le chimiste que le fabricant de papier, il y a peu de données relatives à l'action de certaines substances chimiques sur la cellulose; il est à désirer que cette étude soit complétée au point de vue pratique, surtout à l'époque actuelle, où beaucoup de nouvelles méthodes de traitement des fibres végétales ont été préconisées.



*Action des Acides sur la cellulose.* — Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré, peu à peu sur la moitié de son poids environ de chiffons coupés en menus morceaux ou sur des fragments de papier non encollé, et contenus dans un vase en verre en agitant continuellement, on voit les fibres se gonfler peu à peu et disparaître, tandis qu'il se dégage un gaz et qu'il se forme un mucilage ténace qui est entièrement soluble dans l'eau, si au bout de quelques temps, la mixture est diluée avec de l'eau, et l'acide neutralisé avec de la chaux, puisqu'on filtre, et qu'on enlève l'excès de chaux par une addition ménagée d'une solution d'acide oxalique, le liquide fournit, après une seconde filtration, et addition d'un grand excès d'alcool, une masse gommeuse qui possède tout les caractères de la dextrine; si au lieu de saturer de suite l'acide dilué par de la chaux, on fait bouillir pendant 4 ou 5 heures, la dextrine est entièrement convertie en sucre de raisin (glucose), qui par addition de chaux et filtration, comme précédemment, donne après évaporation, une masse de consistance sirupeuse; laquelle après repos pendant quelque temps laisse une masse concrète de sucre cristallisée. Le coton, le lin et le papier non encollé, traités de même, produisent leur poids de gomme et un sixième de leur poids de sucre de raisin. La cellulose pure est entièrement attaquée et dissoute par une solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque (cuprammonium) et peut être précipitée en flocons incolores, par addition d'un excès d'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique concentré bouillant convertit la cellulose en une poudre fine sans altérer en quoi que ce soit sa composition tandis que l'acide nitrique forme divers produits de substitution, variant avec le degré de concentration de l'acide employé.

« Le chlore gazeux passant dans l'eau contenant de la cellulose en suspension, l'oxyde rapidement et la détruit; le même effet se produit avec les hypochlorites, tels que l'hypochlorite de chaux ou les liquides de blanchiment. C'en est pas sur la cellulose elle-même que nous devons faire agir le liquide de blanchiment, mais sur les matières colorantes qui y sont associées, et il faut prendre soin que l'action ne se produise que dans les matières étrangères seules sans s'étendre à la fibre.

La potasse caustique employée comme nous l'avons indiqué attaque légèrement la cellulose mais dans certaines conditions, ces agents la décomposent ou la détruisent. »

*Caractères physiques de la cellulose.* — « L'état physique de la cellulose, dit M. Arnot, après qu'elle a été débarrassée des matières étrangères par ébullition, blanchiment et lavage, est d'une grande importance en industrie. Parmi les fibres, les unes sont courtes, dures et d'aspect extérieur poli, les autres sont longues, flexibles, barbelées; les premières, il est à peine nécessaire de le dire, donnent du papier médiocre, qui se déchire facilement; les secondes fournissent du papier qui possède à un degré élevé la solidité et la souplesse. Les fibres de la paille et de beaucoup de variétés de bois peuvent rentrer dans la première catégorie; celles du chanvre, et du lin appartiennent à la seconde. Il y a naturellement entre ces extrêmes tous les degrés et des combinaisons de caractères variés. Il est facile de comprendre que les fibres dures, aciculaires ne donnent pas un bon feutrage; il n'y a pas d'adhésion entre les diverses particules qui le composent et partant le papier produit est friable. Avec les autres fibres longues, flexibles, élastiques, on a un papier uni quoique relativement doux au toucher, à l'aspect extérieur entrelacé, fortement résistant... La fibre de coton est longue et tubulaire, et elle possède cette particularité que ces tubes une fois desséchés, s'enroulent autour de leur axe, propriété qui aide beaucoup à l'adhésion des particules dans la fabrication du papier.

Dans la teinture du coton, la matière colorante est absorbée par ces tubes et elle en est comme on peut facilement s'en rendre compte, difficilement enlevée. Le papier fait exclusivement de fibre de coton est dur « flexible, mais il a une certaine spongiolité que ne possèdent pas les papiers faits avec le lin. »

Le lin ou la cellulose du lin avant d'arriver entre les mains du fabricant de papier a déjà subi certaines opérations de macération et de rouissage, et par suite d'ébullition et de blanchiment, d'où il résulte que les matières étrangères ont été éliminées, ce qui constitue une partie de traitement chimique. Les fibres de lin, comme le fait observer Arnot, sont semblables au coton et également tubulaires mais l'entrelacement de ces fibres est un peu plus épais; elles sont jointes ou entaillées comme celles de la canne à sucre ou du jonc. Ces fibres possèdent des propriétés remarquables de longueur, de solidité de flexibilité, en outre celle de s'allonger si l'entrelacement des fibres est détruit par le battage. Le papier fait avec ces fibres est fort, mais il manque de compacité, en réalité le lin ne constitue pas la meilleure



matière que l'on peut désirer pour obtenir la première qualité de papier. »

Les cordes, les gros sacs et autres matières analogues sont faits de chanvre ; la cellulose ou les fibres ne sont pas différentes de celles du lin, seulement, elle est un peu plus forte et de nature plus grossière. Le manille possède la solidité de tout les fibres. Le jute, qui est la fibre ou l'écorce interne d'une plante de l'Inde (*corchuros capsularis*) possède des fibres solides, mais il est difficile de l'avoir blanc. Les fibres du junc tiennent le milieu entre celles qui ont été décrites et celles du bois et de la paille.

La fibre de la paille est courte, acérée, polie, et on ne peut pas en faire de papier fort. La nature des fibres du bois dépend, comme on peut facilement le supposer, de la nature du bois lui-même. Les pins jaunes, par exemple, donnent un fibre longue, molle, et flexible, semblable au coton, tandis que le chêne ou les autres arbres donne des fibres courtes, qui bien qu'exemptes de matières écharpés, ne possèdent ni flexibilité, ni élasticité.

*Etude micrographique des fibres végétales.* — L'importance du microscope dans l'examen des diverses fibres qui sont employées dans la fabrication du papier, peut être facilement mise en évidence par la nature délicate de la cellulose à en obtenir. Entre autres, M. Girard a déterminé par ces méthodes d'examen, les qualités que doivent posséder les fibres pour répondre aux exigences du manufacturier. Il faut que la fibre soit mince et élastique, et possède la propriété de tourner sur elle-même facilement. La ténacité est d'une importance secondaire. Les principales fibres employées dans la fabrication du papier peuvent être divisées ainsi :

1° fibres rondes et à côtes, comme le chanvre et le lin.

2° fibres lisses, ou fibres à faibles côtes comme le junc, le jute, le phormium (lin de la Nouvelle-Zélande), le palmier nain, le houblon et la canne à sucre.

3° substances filtro-cellulaires comme la pulpe obtenue à l'aide de la paille de blé et de seigle par l'action de lessives caustiques.

4° fibres plates comme le coton, et celles obtenues par l'action des lessives caustique sur le bois.

5° substances importantes comme la pulpe obtenue à l'aide de la sciure. Dans cette classe on peut aussi ranger les fibres de la pulpe de bois préparée mécaniquement.

*Dosage de la cellulose.* — Pour doser la cellulose dans le bois et les autres fibres végétales en usage

dans la fabrication du papier, Muller recommande le procédé suivant :

On pèse 5 gr. de substance finement divisée, et on les fait bouillir pendant 4 à 5 heures dans l'eau en employant 100 cm. chaque heure. Le résidu est séché à 100° C. pesé et épuisé par un mélange à volumes égaux de benzine et d'alcool fort qui élimine la graisse, la cire, la résine, etc. Le résidu est de nouveau séché, et mis à bouillir plusieurs heures dans de l'eau, contenant par chaque 100 cm. 1 cc. d'ammoniaque concentrée. Ce traitement élimine la matière colorante et les matières pectiques. Le résidu est fortement broyé dans un mortier si c'est nécessaire. puis traité en vase clos par 250 cm d'eau et 200 cc. d'eau de brome contenant 4 cc. de brome par litre. Dans le cas de fibres corticales, comme celles du lin et du chanvre, la couleur jaune du liquide ne disparaît que lentement, mais avec la paille et le bois, la décoloration se fait en quelques minutes ; si elle a lieu plus vite, on ajoute de l'eau brome, et on répète cette addition jusqu'à ce que le liquide reste jaune, es que le brome puisse y être décelé encore après douze heures. Ce liquide est filtré, le résidu est lavé avec de l'eau et mis à bouillir avec un litre d'eau contenant 5 cm. d'ammoniaque concentrée. Le liquide et le tissu sont ordinairement colorés en brun par ce traitement. La matière insoluble est filtrée, lavée et de nouveau traitée par l'eau de brome. Si cette action a été complète, le résidu est de nouveau traité par l'eau ammoniacale. Ce second traitement est suffisant avec les fibres pures, mais cette opération doit être répétée aussi souvent que les résidus colorent le liquide alcalin en brun jaunâtre. La cellulose ainsi obtenue est pure et blanche ; elle est lavée avec de l'eau, et mise à bouillir avec un peu d'alcool, puis elle est séchée à 100° G. et pesée.

#### Caractérisation des fibres végétales à l'aide du microscope

Du remarquable et utile ouvrage de M. Allen (*Analyse commerciale organique*) nous extrayons les passages suivants. Dans l'examen des fibres au microscope, il est recommandé de découper les tissus avec un rasoir bien aiguisé, de les placer sur un verre lisse, de les mouiller avec de l'eau, et de les couvrir d'une plaque de verre.

Dans ces conditions :

*Les filaments de coton* apparaissent sous forme de tubes transparents aplatis, tordus autour de leur axe, et effilés à leur extrémité. La section de ces fila-



ments ressemble un peu au chiffre 8, le tube originellement cylindrique, plus affaissé vers le milieu, a la forme d'un demi-tube de chaque côté, ce qui donne à la fibre, si on la regarde sous un certain jour, l'apparence d'un ruban plat avec un ourlet sur le bord de chaque lisière.

Cet aspect tordu, ou de tire-bouchon des filaments secs du coton distingue celui-ci de toutes les autres fibres végétales, et c'est la caractéristique de la gousse mûre. M. Bauer a trouvé que les fibres de la graine non mûre sort simplement des tubes non tordus, qui ne sont jamais tordus ensuite s'ils sont séparés de la plante. La maturation des fibres les affaisse dans le milieu comme nous l'avons dit, et elles ne subissent pas de changement dans cet aspect en passant par toutes les opérations variées auxquelles le coton est soumis, par le filage et sa conversion en pulpe pour la fabrication du papier.

Les fibres de lin apparaissent au microscope sous forme de tubes creux ouverts aux deux extrémités, les fibres étant lisses, et l'intérieur des tubes étroit et noueux apparaît semblable aux divisions d'une orange. Si les fibres de lin sont immergées dans une solution bouillante de parties égales de potasse caustique et d'eau, pendant environ une minute, puis pressées entre des feuilles de papier à filtres, elles prennent une coloration jaune sombre, tandis que le coton soumis au même traitement reste blanc ou devient jaune très clair. Lorsque le lin ou un tissu de lin est immergé dans l'huile et qu'on le presse pour éliminer l'excès de liquide il reste transparent, tandis que le coton dans les mêmes conditions devient opaque.

Le « lin de la Nouvelle-Zélande » (Phormium tenax) peut être distingué du lin ordinaire ou du chanvre par une coloration rougeâtre qui se produit en l'immergeant, d'abord dans une eau de chlore concentrée, puis dans de l'ammoniaque. Dans le phormium de la Nouvelle-Zélande préparé à la machine les faisceaux fibreux sont translucides et irrégulièrement couverts de tissu ; des fibres en spirales peuvent être découvertes dans les faisceaux mais moins nombreuses que dans le sizar. Dans le phormium préparé suivant la méthode de Maori, les faisceaux sont presque complètement exempts de tissu, parce que ce sont pas des fibres en spirales.

La fibre de chanvre ressemble au lin et se montre velue aux jointures.

Dans le chanvre de Manille les faisceaux fibreux sont ovales, presque opaque et entourés par une quantité considérable de tissu cellulaire qui s'y est

désséché, composé de cellules rectangulaires. Les faisceaux (c'est-à-dire de fibres) sont unis, lisses ; on voit très peu de fibres ultimes (c'est-à-dire de fibres dans le sens absolu) détachées, et pas de tissus spiral.

Le sizar ou chanvre sizar (*agave americana*), forme des faisceaux fibreux de forme ovale entouré de tissu cellulaire, très peu de fibres lisses ultimes sont détachées des faisceaux ; il est plus translucide que le chanvre manilla et une grande quantité de fibres en spirales se trouvent dans les faisceaux.

Le jute apparaît avec le micro sous forme de faisceaux de vrilles, dont chacune est un cylindre à paroi d'épaisseur irrégulière. Les faisceaux offrent une surface cylindrique unie, à laquelle l'éclat soyeux du jute est dû et qui peut s'accroître par le blanchiment. Par l'action de l'hypochlorite de soude les faisceaux de fibres peuvent être désagrégés, au point que l'on peut distinguer alors les fibres ultimes sous le micro.

Le jute se colore en jaune plus intense par le sulfate d'aniline qu'aucune autre fibre.

CH. FRANCHE

*A suivre.*

d'après Wyatt.

## INFLUENCE DES DROITS SUR L'ALCOOL SUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE

par Dr. O. SILBERRAD

Chimiste du Comité des Explosifs (1)

La question de l'emploi pure non dénaturé ayant été soulevée devant le comité des explosifs à propos de la fabrication de la nitrocellulose, son attention a été attirée sur l'influence des droits sur l'alcool sur les industries chimiques et M. Silberrad a été chargé d'un rapport sur la question.

### I. — Alcool comme produit fiscal

Les préparations contenant de l'alcool, ce dernier ayant acquitté les droits afférents, ne redoutent pas la concurrence étrangère, dont l'importation est soumise à l'acquit des mêmes droits payés sous déduction de 3 0/0.

Ce système de prime à l'exportation fonctionne de la manière suivante :

Les fabricants pourvus d'une licence avisent le fisc de l'exportation qu'ils ont l'intention d'effect-

(1) (Journ. of the Soc. of Chem. ind. 1902, 30 juin, p. 827).



tuer et un agent de l'administration plombe les marchandises qui sont expédiées. — Le remboursement des droits est ensuite effectué sur base des données formées par l'industriel, à condition que les indications de ce dernier ne diffèrent pas de 3 pour 0/0 avec celles des analyses du fisc.

Ce système semble fonctionner d'une manière parfaite et peut être utilisé à titre de précédent comme base d'un régime, ayant en l'espèce justifié la confiance de l'administration ou l'industriel anglais.

Comme conséquence de ce régime on peut mentionner le développement du commerce anglais des teintures aux colonies, où il a repris sa prépondérance et remplacer totalement les produits de l'industrie allemande.

## II. — Alcool comme matière première ou produit intermédiaire.

Dans cette catégorie rentrent les produits qui à l'état marchand ne contiennent plus d'alcool. Il est donc impossible aux industriels qui se servent d'alcool soumis à des droits de lutter contre des marchandises importées et fabriquées avec de l'alcool exempt de droits. — Comme conséquence, toutes les branches de l'industrie chimique, nécessitant l'emploi de l'alcool pur ont été détruites ou paralysées dans ce pays où des droits élevés pèsent sur cette matière première.

1) *L'alcool pur est nécessaire pour l'extraction et la purification de matières premières et de produits manufacturés.* — L'alcool méthylique comporte des impuretés qui vaudraient aux articles fabriqués à l'étranger une supériorité comme qualité. — Même si la plus grande partie de l'alcool était régénérée (perte = 5 à 10 0/0 par opération), cette branche de l'industrie est entravée dans son développement par le fait des droits.

Les exemples suivants mentionnent quelques produits rentrant dans cette classe:

a) L'industrie des couleurs. — Certains acides sulfonés, benzodine, tolidine, dianissidine, gallo-cyanine, gallaniline, violets, bleus gallamine, auvine, rhodamines, anisolines, eosines, etc.

b) Produits pharmaceutiques. — Cristallisation de divers produits chimiques fins, alcaloïdes, acétanilide, acide salicylique, salicylates, atropine, aloïne, cantharidine, cocaïne, émétine, jalapine, podophylline, strychnine, etc., ainsi que des extraits végétaux et des principes actifs de diverses plantes.

c) Huiles essentielles, etc. — L'alcool méthylique affecte l'odeur du produit fini.

Cristallisation de la vanilline, piperonal (héliotropine), coumarine, éthers naphtyliques et lavage de nombreux produits pour en séparer les impuretés.

d) Autres industries chimiques. — Pyrocollodion (l'alcoométhylique donne lieu à des produits colorés). — Nitrocellulose (dont certaines espèces ne peuvent être fabriquées qu'avec de l'alcool chimiquement pur). — L'alcool est en outre utilisé dans de nombreuses industries comme dissolvant: fabrication de l'acide gallique, tannique, salicylique, etc., produits très employés dans les arts.

2) *L'alcool employé comme milieu de deux ou plusieurs produits.* — En ce cas une partie de l'alcool est détruite et ce n'est qu'une fraction qu'on peut récupérer dans un état moindre de pureté. — Cette branche de l'industrie est pratiquement anéantie en Angleterre. Quelques exemples se rattachant à cette clause:

a) Industrie des couleurs. — Bromuration et ioduration des éosines. — Préparation des couleurs oxagines et des couleurs sulfurées, etc.

b) Huiles essentielles. — Isomérisation du groupe lique normal comme dans la préparation de l'isosafrol. — Saponification des éthers complexes existant dans les huiles essentielles, etc.

c) Autres industries chimiques. — Préparations de produits scientifiques, condensation d'éthers, etc.

3) *L'alcool intervenant comme un des produits réagissants.* — Le radical alcoolique intervenant dans la synthèse des produits fabriqués, qui ne contiennent plus d'alcool.

Ainsi, la rhodennine (diethylmeta-amido phenolphthéine) et l'alcool (en présence d'acide chlorhydrique) engendrent l'anisoline et de l'eau. Cette branche de l'industrie est pratiquement anéantie dans le pays, ces produits ne pouvant être fabriqués avec de l'alcool ayant acquitté les droits et soutenir la concurrence étrangère. — Les exemples suivants sont concluants:

Le prix de fabrication de la diéthylaniline: I) avec de l'alcool et de droit est de  $5 \frac{1}{2} d$  (0 fr. 57) la lb. (45 centigr.); II) avec de l'alcool ayant acquitté ses droits  $2 s. 5 \frac{1}{4} d$  (3 fr. 045) la lb. (454 gr.). — Quelques exemples se rattachant à cette classe:

a) Industrie des couleurs. — Produits intermédiaires. — Mono et diéthylaniline, éthylortho-



toludaine, éthylbenzylanil ne diéthyl-méta-amidophénol; éthyloxybenziodine, quinaldine, aminonaphtoléthers, tetsaethyl ediami dobenzophenone, éthylmetaamidophenol diphenetidine, diethylami dobenzaldehyde, vert brillant, bleu breveté, vert acide, violet ethyle, violet acide solide, violets acides divers, bleu de nuit, thiocarmines, bleu muthylène nouveau, bleu nil 2 B, éosine à l'alcool, pyronine B, rhodamine B et 6 G, jaune de quino-line, chrysophenine, jaune diamine N, écarlate diamine 3 B, anisoline, et nombre de bleus et noirs de valeur de la série diamine.

Monomethylaniline, d'irefluxamiline, methyl benzylaniline, etc., vert malachite, bleu breveté B N, vert lumière S F, vert victoria, bleu victoria, violet méthyle, violet cristal, vert solide, violets acides, indophanol, gallo cyanine, brun, bleu de meldola, bleu de Bâle, bleu Nil A, bleu capri, bleu de méthylène, violet neutre, rouge neutre, bleu neutre, vert angine, indazine, orange d'acridine, thioflavine, pyronine, auramine, benzopurpurine 10 B, Azo-violet benzoazamine, héliotrope, azoé-sine, écarlate cumidine, etc. — La fabrication annuelle de ces produits atteint au moins 2.000.000. £, (50.000.000 fr.

b) Produits pharmaceutiques. Les droits sur l'alcool rendent impossible la fabrication de beaucoup de produits synthétiques, comme le sulfonal, phenacetine, antipyrine. — (On dit que MM. Lucius et Bonning, de Hoechst, fabriquent annuellement 60000 lb. seulement de ce produit; les industriels anglais ne peuvent le fabriquer, ce produit exigeant pour sa synthèse de l'éther acétylacétique, dont la fabrication nécessite l'emploi d'alcool pur). Eucaïne, orthoforme, iodoforme, bromal, « esprits de nitre » hydrate de chloral, alcoolates. — (Malgré l'existence pour le chloral d'un droit protecteur, ce dernier est trop faible pour permettre de lutter avec le produit importé).

c) Huiles essentielles, etc. Fabrication des éthers des divers acides, tels les acides formique, acétique, butyrique, valériannique, venanthylque et autres acides gras.

d) Autres industries chimiques. Exemples d'autres produits dont la fabrication est entravée par les droits sur l'alcool: formaldéhyde, dimethyl sulfates, éther pur, chlorures de méthyle et d'éthyle, bromures et iodures, alkyl-sulfates, éthers divers, tels: l'éther oxalique, oxalacétique, etc., fulminate de mercure, et par conséquent tous les explosifs à base de ce composé.

4) *Autres cas où les droits sur l'alcool exercent un effet nuisible.* — Si on pouvait disposer d'alcool pur à bon marché, il serait utilement appliqué dans l'économie domestique, comme succédané au pétrole dans les automobiles, ne produisant point l'odeur désagréable de ce dernier.

*Le chloroforme* n'est pas à prendre en considération, le régime protecteur pour ce produit correspondant amplement à la différence du prix de revient en Angleterre (avec de l'alcool méthylique ou de l'acétone), et en Allemagne (avec de l'alcool exempt de droits). — Quant à l'exportation, l'Angleterre ne peut pas lutter.

Par exemple en Australie, les droits sur le chloroforme fabriqué en Angleterre et en Allemagne sont les mêmes et comme l'Allemagne peut fournir dans ce pays (les droits compris), ce produit à environ 1 s. 1 d. (1 fr. 35), tandis que l'Angleterre ne peut le fournir qu'à 2 s. 1 d. (2 fr. 60) à 2 s. 4 d. (2 fr. 92) la lb (45 4 gr.), la concurrence est impossible. L'Ecosse produit les 95 0/0 du chloroforme fabriqué en Angleterre. Ce fait est dû à ce que cette industrie prit naissance lorsque les droits sur l'alcool étaient moins élevés en Ecosse qu'en Angleterre. En ce qui concerne l'éther, on peut utiliser l'alcool méthylique, mais la purification de l'esprit de bois (10 0/0 d'impuretés) entraîne une perte de 20 0/0 de l'éther produit.

*Recherches scientifiques.* — Dans ce cas l'alcool est de beaucoup l'agent important, comme réactif, dissolvant, milieu, purification, etc. etc.

Dans beaucoup d'opérations purement scientifiques, l'alcool est indispensable, et beaucoup de nouvelles industries dépendant de recherches chimiques, l'entrave apportée à ces dernières, détermine un ralentissement dans le progrès industriel des pays. Toutes les nouvelles inventions comportant l'emploi de l'alcool, ne peuvent être exploitées par les industriels anglais et beaucoup de procédés de fabrication s'en vont ainsi à l'étranger.

*Influence sur le commerce de l'alcool et sur les industries qui en dépendent.* — Toute concession favorisant le développement des industries chimiques ci-dessus, se répercutera considérablement sur la consommation de l'alcool.

(D'après les statistiques du Comité du congrès des États-Unis, la libération des droits sur l'alcool a déterminé en Allemagne un accroissement de l'industrie de l'alcool de 1.000 p. 0/0 en 7 ans). Semblable accroissement constituerait un précieux encouragement pour l'industrie de la pomme de



terre et de la betterave et le salut de l'industrie sucrière à la Jamaïque; de plus ce fait entraînerait l'utilisation de vastes terrains, comme ceux des marais de l'Essex, ne convenant qu'à la culture de la pomme de terre.

Actuellement, tout accroissement en matières premières, constituerait une surproduction.

Si par contre la demande en alcool augmentait la production de toutes les matières premières serait encouragée parce que la protection de 4 d. (0 fr. 42) par gallon (4 litres 54) d'alcool fabriqué à l'étranger, constituerait une marge suffisante pour l'alcool fabriqué en Angleterre et aux colonies. Avec ces facteurs, nous pouvons espérer de fabriquer l'alcool dans des conditions aussi favorables que les Allemands. Il est utile de remarquer que le mode de rectification en usage en Allemagne est d'invention anglaise.

L'état d'infériorité de l'industrie de l'alcool dans ce pays, n'est pas seulement dû à son importance relativement faible, mais aussi aux difficultés de fabrication ayant à tenir compte de l'alcool présent dans le moût, qui est soumis à des charges élevées.

On pourrait autoriser avec sécurité l'emploi de droit d'alcool exempt de droits ou dénaturé d'après les besoins auxquels on les destine, dans les conditions déjà admises sur le continent et ailleurs. La succincte description qui suit est le résumé des régimes en usage paraissant les plus convenables.

En Suisse. — Ce qui suit est extrait du Rapport du consul des Etats-Unis à Zurich de juin 1895, au Joint Select congressional committee. En Suisse, la fabrication de l'alcool est un monopole de l'Etat et est effectuée par contrats et pour le compte de l'Etat, sous le contrôle de ses agents. L'alcool dénaturé est vendu à des prix variant de 136 fr. à 143 fr. 50 l'hectolitre, et a justifié en 1884, un bénéfice net de 5.000.000 francs. L'alcool destiné aux usages industriels ou comme combustible est vendu par le Gouvernement au prix de revient, après dénaturation préalable le rendant impropre à la consommation.

La dénaturalisation est soit (a) absolue, lorsque l'alcool est utilisé pour la combustion, etc. (correspondant à l'alcool méthylique), en ce cas on ajoute en général des bases pyridiques et de l'esprit de bois; ou (b) relative, appliqué seulement à l'alcool pour certains usages industriels, afin de le rendre le moins impropre possible au but auquel il est destiné: l'alcool pour la fabrication du vinaigre est dénaturé avec de l'acide acétique, pour les vernis

avec du camphre, térébenthine, gomme laque pour la parfumerie avec une solution de savon à l'huile de ricin, pour d'autres industries avec de la naphthaline, pyroxyline, benzine, éthernitrique, etc. Les alcools dénaturés de cette manière spéciale, ne sont vendus qu'aux industriels réputés de bonne foi et titulaires d'une licence du département des finances et qui doivent à tout moment être prêts à justifier de la quantité d'alcool dénaturé consommés dans leurs établissements.

En Allemagne. — Les droits sur l'alcool sont les suivants: — Droits de douane de 5 s. 7 1/2 d. (7 fr. 03) à 15 s. 3 1/2 d. (19 fr. 11 1/2) par gallon (4 litres 54) au poide sur l'alcool total et autres ingrédients.

Droits intérieurs du fisc 3 s. (3 fr. 75) par gallon (4 litres 54).

Remise des droits à l'exportation. Pour l'alcool importé, remise nulle; pour l'alcool de fabrication indigène, la totalité des droits plus une bonification de 5 d. (0 fr. 52) par gallon (4 l. 54).

L'emploi de l'alcool pur exempt de droits est autorisé pour la fabrication de teintures, etc. où il sert d'ingrédient.

Les avantages de ce système sont douteux. Personnellement je ne vois pas l'encouragement qui résulte de cette concession au commerce, ainsi qu'indiqué à la classe I (alcool comme produit fiscal). Il serait impossible en Angleterre de prévenir la fraude, en présence des droits de 24 s. 6 d. (26 fr. 87 1/2) par gallon (absolu) contre 3 s. (3 fr. 75) en Allemagne. D'autre part, l'abolition des droits sur semblables produits serait préjudiciable au point de vue du trésor. Comme démontré sous la rubrique classe I, notre régime ne comporte pas de modifications dans cet ordre d'idées.

Nous pouvons par conséquent passer à l'examen de la classe II (alcool comme matière première).

En Allemagne l'alcool éthylique et l'alcool méthylique purs sont fournis exempts de droits:

a) Aux universités pour les travaux de laboratoire, le professeur étant responsable des abus. Aucune restriction ne figure quant à la quantité fournie, pas plus que les universités n'ont à justifier de l'emploi en vue duquel l'alcool est demandé.

b) Aux industriels connus et réputés de bonne foi, pour la fabrication de matières colorantes, poudres inodores et autres produits où l'emploi de l'alcool non dénaturé est indispensable. La quantité d'alcool fournie et son degré, ainsi que la quantité consommée sont relevées par un agent du fisc et l'industriel est tenu de posséder un registre de tout



l'alcool consommé, qui doit concorder (dans les limites du travail industriel) avec les livres des autorités du fisc.

Le fonctionnement général du système est le suivant :

L'industriel achète l'alcool lorsqu'il en a besoin et aux meilleures conditions, puis avise le gouvernement de son achat.

Les autorités du fisc cachètent et relèvent la quantité d'alcool acheté.

Le fabricant est tenu à rendre compte de temps en temps aux autorités de sa consommation en alcool. Les stocks sont relevés semestriellement, et l'inspection du gouvernement est mensuelle.

*L'alcool dénaturé.* — De si nombreuses dénaturations sont tolérées, que fort peu d'opérations industrielles, ne peuvent utiliser l'alcool dénaturé; quelques exemples :

a) Pour la préparation des alcaloïdes le dénaturant admis est 1/2 0/0 d'huile de térébenthine, ou 0,025 0/0 d'une huile animale.

b) Pour l'extraction du jalap et de scammonée un 1/2 0/0 d'huile de térébenthine.

c) Pour les polisseurs, pour le polissage et les besoins de leur propre usine 1/2 0/0 d'huile de térébenthine.

d) Pour la fabrication de couleurs d'aniline 0,025 0/0 d'huile animale.

e) Pour la fabrication du chloroforme, iodoforme, éther sulfurique, antipyrine, éther acétique, hydrate de chloral 0,025 0/0 d'huile animale.

f) Pour collodion, acide tannique, acide salicylique, et salicylates, 10 0/0 d'éther sulfurique.

g) Pour le blanc de céruse, acétate de plomb 0,025 0/0 d'huile animale.

Semblables alcools dénaturés ne sont pas livrés au commerce, et ne peuvent être employés qu'avec une permission spéciale, accordée seulement aux industries connues et réputées de bonne foi, fabriquant les produits ci-dessus.

Pour la consommation générale, le dénaturant employé, c'est que l'alcool méthylique composé de 21/2 0/0 d'un mélange d'esprit de bois (800/0) et de bases pyridiques (20 0/0).

En Amérique. — Le rapport du American congressional committee sur l'alcool pur, peut être résumé ainsi qu'il suit : Tous les produits exigeant pour leur fabrication d'alcool pur, bénéficieront d'une remise, lorsque l'alcool n'y subsiste pas et n'est pas susceptible d'être utilisé comme le breuvage.

Les droits sur l'alcool employé seront rembour-

sés toutes les fois que ce dernier est détruit dans la fabrication, ou chimiquement transformé.

La remise des droits n'a lieu que sur rapport d'un comité d'experts, composé d'un délégué du trésor, d'un délégué du secrétaire de l'agriculture et d'un délégué du secrétaire de la guerre.

En Angleterre, la question paraît avoir été surtout examinée au point de vue des produits de la classe II (alcool comme tel dans le produit final).

Dans tous les cas où j'ai été à même de réunir des statistiques, j'ai constaté que la question de l'alcool comme matière première a été perdue entièrement de vue, bien que son influence sur l'industrie chimique soit sensible; par contre lorsqu'il sert d'ingrédient, le système anglais ne comporte pas de perfectionnement.

**Rapport de la Commission spéciale adjointe des Représentants de la Section du commerce chimique de la Chambre de Commerce de Londres, de la Société de l'Industrie chimique et du Club de la Droguerie sur la loi et les règlements concernant les alcools.**

La Commission adjointe, ayant étudié la loi relative à la consommation des alcools, les règlements promulgués par les autorités administratives, ainsi que la loi et règlements en usage en Allemagne et les Etats-Unis, a émis à l'unanimité l'avis suivant :

1) Tout l'alcool utilisé tel que ou sous forme de combinaison pour préparation de médicaments,

lorsque l'alcool subsiste dans le produit final, sera soumis d'après la teneur de ce dernier à des droits fixés de temps en temps par le chancelier du Budget de l'Echiquier.

2) Que la Commission organise une conférence avec les agents du département du fisc des revenus intérieurs, afin de faire voir :

I) Que les industriels de la Grande-Bretagne et de l'Islande, sont dans un état d'infériorité manifeste pour l'emploi de l'alcool dans la fabrication de produits chimiques et pharmaceutiques, purs et industriels, comme les éthers sulfuriques et autres, chloroforme, hydrate de chloral, etc.

II) L'autorisation accordée il y a 40 ans de fabriquer l'éther sulfurique et le chloroforme avec de l'alcool méthylique exempt de tout contrôle fiscal, ainsi que celle accordée plus tard pour la fabrication de l'hydrate de chloral, avec le même alcool a été rapportée.

III) Qu'il est désirable qu'on puisse se servir indifféremment d'alcool méthylique et éthylique



dans les industries, dont le produit fiscal n'en contient plus.

(Dans la fabrication du chloroforme, à cause des procédés secrets de fabrication, permettant l'emploi de l'acétone et de l'alcool méthylique, ainsi que des droits protecteurs sur le chloroforme importé, les fabricants ne tiennent pas à travailler sous un contrôle).

A la conférence avec les agents du département du fisc, il a été démontré :

I) Que si l'alcool pouvait être acheté au même prix que l'alcool allemand en Allemagne (6 d. = 0 fr. 625 à 10 d. = 1 fr. 04, plus 4 d. = 0 fr. 42 par gallon = lit. 54) et si les droits étaient moins excessifs, la concurrence serait rendue plus équitable.

Si les produits importés étaient placés dans les mêmes conditions que les produits indigènes, c'est-à-dire soumis aux droits correspondants à l'alcool utilisé pour leur fabrication, y compris la taxe différentielle de 4 d. = (0 fr. 42), les industriels anglais se trouveraient au point de vue de la concurrence, quant au commerce intérieur, sur un pied d'égalité.

II) Que la fabrication de beaucoup de produits exigeant l'emploi de l'alcool, est passée aux mains des Allemands.

III) Que si un emploi plus large des dénaturants, qui ne seraient pas nuisibles au produit fabriqué et ce qui est essentiel c'est de permettre la régénération de l'alcool par distillation pour les opérations ultérieures.

IV) Que le dénaturant soit ou moins coûteux que l'alcool, ou un ingrédient nécessaire à la fabrication parce que vu le prix de l'alcool méthylique, son emploi place les industriels anglais en état d'infériorité.

(Prix. — L'alcool méthylique, 1 s. 6 d. à 2 s. (1 fr. 875 à 2 fr. 50) par gallon (4 lit. 54). L'alcool étranger 6 d. (0 fr. 625) à 10 d. (1 fr. 04) plus une taxe de 4 d. (0 fr. 42) par gallon (4 lit. 54). La différence entre les prix n'est pas exclusivement due au prix élevé de l'esprit de bois employé comme dénaturant; mais aussi au fait que l'alcool de grains anglais à 1 s. 3 d. (1 fr. 56) le gallon est employé en place de l'alcool étranger coûtent moins, comme indiqué ci-dessus. Il n'y a pas de raison pour que l'alcool anglais ne soit produit à aussi bon marché que l'alcool allemand, si le commerce de l'alcool recevait un encouragement suffisant; et la protection de 4 d. serait suffisante, si son commerce prenait de l'extension lui permettant de lutter avec l'Allemagne).

Les dernières conclusions de cette réunion ont été :

1<sup>o</sup> Que l'autorisation d'employer l'alcool pur exempt de droit, ne pouvait éventuellement être accordée qu'à certaines importantes industries, en une desquelles des arrangements spéciaux interviendraient, comme la fabrication de la poudre sans fumée. Il a été objecté qu'en présence des restrictions et réserves faites, fort peu en profiteraient et que pratiquement il en résulterait de véritables monopoles (ceci du reste serait d'un effet contestable; les fabrications dans ce pays du chloroforme, de l'éther et de la morphine étant pratiquement monopolisées).

2<sup>o</sup> Les autorités sont disposées à examiner un dénaturant plus économique que le naphte (qui majore le prix de l'alcool de 4 d. par gallon (0 fr. 42 par 4 litres 54).

3<sup>o</sup> Qu'elles sont disposées à examiner le cas des industries spéciales où ils pourraient accorder l'autorisation d'employer un dénaturant particulier, constitué par un des ingrédients nécessaires à la fabrication.

4<sup>o</sup> Pour l'exportation, l'administration disposée à étendre le système de remboursement des droits.

5<sup>o</sup> Elle est disposée à remanier les tarifs de l'importation pour tous articles, comme l'hydrate de chloral où la taxe actuelle ne tient pas compte de la perte en alcool, pendant la fabrication; de manière à permettre la fabrication de ce produit dans le pays, avec remboursement à l'exportation.

Il a été dit que la perte de ce commerce était due au manque d'initiative et d'entreprise de la part des industriels anglais.

Il ne le pense pas. — Par exemple la fabrication de la caféine; la dénaturation du thé a rendu cette industrie absolument anglaise, au lieu de la laisser accaparer par les Allemands.

Certainement le remaniement de la législation sur l'alcool ramènerait en mains anglaises d'autres industries de produits organiques.

Vu la valeur élevée des droits sur l'alcool employé comme matière première (classe 2) je n'ai pu obtenir des statistiques précises sur ces débouchés, mais il est probable qu'ils sont fort peu importants; l'emploi de l'alcool en ces cas et en présence des droits est pour ainsi dire impossible. Comme conclusion, c'est que ce sont les droits élevés sur l'alcool qui ont été la cause principale de l'anéantissement de la fabrication de nombres de produits dans ce pays, fabrications passées



entre des mains étrangères. — Ces industries bien qu'individuellement sans importance constituent la partie organique de l'industrie chimique. Rien ne peut plus remédier au coup porté jusqu'à présent au commerce. — Les procédés de fabrication comportent des progrès continus, l'expérience des industriels les pratiquant augmente et dans bien des cas il est impossible de rattraper l'avance acquise par nos concurrents. — Comme exemple, on peut prendre le cas de l'éther butyrique en Amérique. — Le nouveau tarif a permis la fabrication de ce produit lui facilitant la concurrence avec celui d'importation (fabriqué avec de l'alcool exempt de droits), mais les Américains jusqu'à présent dépendent des Allemands quant à l'acide butyrique qu'ils ne peuvent fabriquer eux-mêmes.

Des réformes dans cet ordre d'idées, auraient comme conséquences:

1) De sauver des industries non complètement anéanties (comme celles énumérées dans les sections 1 et 2 de la classe 2, ci-dessus).

2) De protéger et encourager le lent retour des industries perdues.

3) De placer les Anglais sur le même pied, pour la concurrence avec l'étranger dans des industries nouvelles.

4) D'encourager et de faciliter les recherches et par là améliorer la situation et favoriser le développement de toutes les industries.

Pour atteindre ces résultats, je propose:

1) D'imiter l'Allemagne, en autorisant dans certaines industries l'emploi de l'alcool non dénaturé et exempt de droits et d'alcools dénaturés suivant les besoins des industries qui les consomment.

Ou:

2) D'imiter l'Amérique et d'imposer des droits sur tous les produits importés, exigeant de l'alcool pour leur fabrication, ces droits proportionnels à l'alcool consommé, perdu et détruit dans leur fabrication. Ceci placerait nos fabricants nationaux, quant au commerce intérieur, sur un pied d'égalité avec les fabricants étrangers. — Autoriser le remboursement des droits à l'exportation, ce qui placerait également au point de vue du commerce extérieur nos nationaux sur un pied d'égalité quant à la concurrence avec les producteurs étrangers: Les tableaux suivants complètent le résumé ci-dessus:

### Consommation de l'alcool en Allemagne pour emplois industriels.

(Gallons d'alcool pur, 1 gallon = 4 litres 54)

	1890-1891	1899-1900
Exempt de droits, dans toutes les industries.....	41.206.339	22.961.325
Dénaturé avec le dénaturant général.....	5.364.847	14.418.270
Dénaturé avec 5 0/0 esprit de bois.....	306.406	587.484
Dénaturé avec 1/2 0/0 bases pyridiques.....	24.243	4.622
Dénaturé avec vinaigre, eau, etc.....	3.057.098	3.558.706
Dénaturé avec huile de térébenthine.....	783.230	1.297.535
Dénaturé avec huile animale.....	921.748	1.734.040
Dénaturé avec éther sulfurique.....	41.074	109.949
Dénaturé avec solution de gomme laque.....	27.559	36.011
Dénaturé avec autres substances.....	54.259	167.400

### Alcool utilisé sans dénaturation

(Gallons d'alcool pur).

	1890-1891	1899-1900
Usages scientifiques.....	30.266	42.065
Usages médecine.....	284.789	545.763
Usages savons et parfumerie.....	167.136	34.559
Autres usages.....	359.630	507.132

### Matières premières utilisées à la fabrication de

### l'alcool en Allemagne

	1890-1891	1899-1900
Pommes de terre.....	1.685.867 tonnes	2.501.843 tonnes
Graines.....	350.048 »	346.754 »
Fruits à noyaux.....	199.890 gallons	644.750 gallons

## L'INDUSTRIE DES CIRAGES

### et des produits pour l'entretien des cuirs

L'industrie des cirages, qui à première vue semble se limiter à quelques formules, est cependant des plus conséquentes. Il existe un très grand nombre de procédés de fabrication qui constituent chacun un genre différent que les fabricants ignorent généralement qu'il serait très utile de connaître. C'est pour combler cette lacune que je donnerai ici, dans une série d'articles un certain nombre de formules dans chaque genre de cirage



existant. J'ai moi-même essayé et fabriqué ces divers procédés et ils m'ont donné d'excellents résultats.

De cette façon le fabricant pourra choisir celle qui lui semblera convenir le mieux à son genre d'industrie. Quelques-unes parmi les recettes que j'indiquerai sont déjà connues, mais j'ai apporté à la plupart certains perfectionnements qui m'ont donné des résultats surprenants quant à la qualité du produit et à sa conservation.

Voici pour commencer divers procédés de :

#### Cirages à base d'acide

Noir animal.....	90 gr.
Mélasse.....	100 »
Acide sulfurique 66°.....	50 »
Huile d'olive.....	12 »

On peut obtenir un tout aussi bon résultat en remplaçant l'huile d'olive par l'huile de Colza.

Les formules suivantes ont l'avantage de donner un brillant plus rapide :

Noir animal.....	90 gr.
Mélasse.....	100 »
Acide sulfurique à 66°.....	50 »
Huile de colza.....	12 »
Glycérine à 28°.....	5 »
Noir animal.....	180 »
Mélasse.....	200 »
Acide sulfurique à 66°.....	70 »
Acide Muriatique.....	30 »
Huile de Colza.....	20 »
Noir animal.....	90 »
Mélasse.....	100 »
Acide sulfurique à 66°.....	35 »
Acide Muratique.....	20 »
Glycérine à 28°.....	5 »
Huile de Colza.....	10 »

L'huile de colza est, on le voit, la plus souvent employée dans la fabrication des cirages à l'acide. On peut cependant, dans différents cas lui substituer divers produits tels que : pétrole, huile minérale blonde, vaseline, cérésine.

La quantité à employer de ces substances est la même que l'huile de colza, sauf pour la cérésine qui nécessite une manipulation toute spéciale.

Il faut pour avoir un résultat parfait faire fondre avant de commencer l'opération, la cérésine avec une quantité égale d'huile de colza. Le produit ainsi obtenu est absolument imperméable.

Voici une formule dont le prix de revient est excessivement bon marché :

Noir animal.....	400 gr.
Mélasse.....	250 »
Acide sulfurique à 66°.....	125 »
Acide muriatique.....	100 »
Eau.....	100 »
Huile de colza.....	25 »
Lessive de soude à 32°.....	25 »
Glycérine à 28°.....	10 »

Certains fabricants négligent de mettre de la glycérine dans leurs produits, mais cette substance est absolument nécessaire pour conserver au cirage sa souplesse et sa même consistance molle.

RENÉ HURON,  
Chimiste.

## REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Analyse de colles et gélatines, par A. MULLER,  
(Zeits. Angew. Chem., 1902, 482-488).

L'auteur propose de précipiter la gélatine (colle d'os), par un excès d'une solution titrée de tanin et de doser cet excès au permanganate.

Les solutions suivantes sont nécessaires :

Une solution de permanganate à 5 gr. 7469 par litre ; une solution d'acide oxalique cristallisé à 11 gr. 4732 par litre équivalent à la précédente ; une solution de tanin pur à 5 gr. par litre et une solution d'alun potassique à 5 0/0.

La solution du tanin est titrée en en prenant 5 cc., ajoutant 12 cc. d'acide sulfurique étendu (au 1/5) et chauffant à l'ébullition puis traitant par un excès de permanganate, ensuite par un excès d'acide oxalique et titrage de ce dernier excès par retour au permanganate.

D'autre part, on abandonne 5 cc. de la liqueur tannique au contact avec 2 gr. de poudre de peau pendant 18 heures, puis filtré, lavé avec de l'eau froide, et titré au permanganate de filtrat. — La différence entre les deux titrages ci-dessus au permanganate, indique le titre de la solution de tanin.

Pour effectuer l'analyse de la colle ou de la gélatine, on en pèse 10 gr., laisse tremper dans l'eau pendant une nuit, puis dissout au bain-marie et complète 500 cc. à 30° avec de l'eau.

On prélève dans trois becherglass, trois prises d'essai 10 cc. et y ajoute de la solution de tanin de 30 cc. dans le cas de colle de peau ou de gélatine et 25 cc. dans le



cas de colle d'os ; on ajoute 20 cc. de la solution d'alun et chauffe les 3 becherglass au bain-marie pendant quelques minutes, en agitant rigoureusement, puis on laisse les précipités se déposer, filtré et lavé avec de l'eau à 30° C.

Le trouble du filtrat indiquerait l'insuffisance de la quantité de tanin employé, et il faut recommencer la précipitation.

L'un des trois filtrats obtenus est refroidi et traité dans une fiole bouchée par 2 gr. de peau en poudre. A l'un des autres filtrats on ajoute 20 cc. d'acide sulfurique étendu et le mélange est titré comme ci-dessus au permanganate.

Au troisième filtrat on ajoute 3 cc. d'acide sulfurique dilué (au 1/3) par 5 cc. de permanganate employés dans le titrage précédent et le titrage de ce mélange est admis comme exact.

Après 18 heures de contact avec la peau, le premier essai est filtré, lavé avec de l'eau froide, traité par un excès de permanganate, puis par un excès d'acide oxalique et enfin ce dernier excès déterminé par retour au permanganate.

On peut ainsi évaluer la quantité de tanin précipité par la glutine et dans le cas des solutions mentionnées, chaque cent. cube de permanganate en moins correspond à 0 gr. 002 de gélatine.

Il faut évidemment éviter que les réactifs employés, comme l'alun et la peau en poudre ne contiennent pas d'impuretés capables de réduire le permanganate,

#### Dosage de la glycérine dans les glycérines commerciales, par DEISS (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 52).

On mélange dans une fiole de 100 cc. 40 gr. de glycérine à essayer avec 6 gr. de phénol pur cristallisé et laisse refroidir.

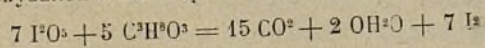
On fait arriver dans la fiole à l'aide d'une buvette la solution titrée (50 gr. phénol pur cristallisé dans 100 cc. eau distillée) jusqu'à formation d'un trouble, d'abord disparaissant par agitation ; puis persistant ; résultat obtenu par 2 gouttes en excès.

Avec de la glycérine pure et anhydre il faut 28 cc. 15 de cette solution et une diminution 1 0/0 dans le titre de la glycérine, correspond à une diminution de 0 cc. 39 du réactif à employer pour obtenir le trouble. L'auteur considère cette donnée comme constante, et l'a obtenue après un grand nombre d'essais effectués à la même température.

La présence de sel ou de colorants n'influe pas sur les résultats, la sensibilité du phénol en présence de l'eau, ne dépendant que de la teneur en glycérine.

#### Dosage de la glycérine par l'acide iodique, par CHAUMEILLE (*Chem. Zeit.* 1902, p. 53).

L'oxydation a lieu d'après la réaction :



et le dosage de l'iode libéré permet de calculer la teneur en glycérine. On distille 0 gr. 40 de glycérine à essayer avec 25 cc. d'acide sulfurique et 2 gr. d'acide iodique et

l'iode est retiré dans une solution titrée d'hyposulfite. On étend de 2 volumes d'eau et titre d'hyposulfite en excès.

Dans le cas des glycérines commerciales, contenant du chlorure iodique, une correction s'impose, correction dépendant de la teneur en chlorure présent. La méthode convient au dosage de la glycérine dans les glycérophosphates.

#### Effet du recuit sur le dosage du phosphore dans le fer dur et demi-dur (*Shot or Chilled Iron*), par la méthode au permanganate de potassium, par C. E. MANBY (*Proc. Engin. Soc. of. Weston Pennsy Ivenia*, 1902, 132-136).

Il a été constaté que la détermination du phosphore dans ces sortes de fer par le permanganate de potassium, donnait des résultats trop bas ; ce fait étant dû à ce que lors de la dissolution de l'échantillon dans de l'acide nitrique, il reste un résidu insoluble contenant du phosphore qui ne subit pas l'action des agents oxydants à la température d'ébullition. L'auteur a constaté que cet inconvénient pouvait être évité par le recuit avant le dosage.

Il conduit cette opération de la manière suivante :

2 gr. de l'échantillon sont placés dans un creuset de platine au-dessus d'une flamme de Bunzen et il chauffe au rouge blanc pendant 2 minutes en agitant de temps en temps, puis il élève le bec Bunzen et en soulevant le couvercle renverse la flamme de façon à ce qu'elle pénètre dans le creuset et en chasse l'air, afin d'éviter toute oxydation inutile pendant le refroidissement de l'échantillon recuit.

#### Nouvelle réaction pour le manganèse, les nitrates, chlorates, peroxyde de plomb, etc. — Composition des perchlorures de plomb et de manganèse, par L. L. DE KONINCK (*Bull. Ass. Belge des Chim.*, 16 [2], 94-98).

Quand on dissout un composé de manganèse dans de l'acide chlorhydrique fumant, puis chauffé à l'ébullition et traité par 1 ou 2 gouttes d'acide nitrique concentré (densité 1,35 à 1,40), le mélange prend une coloration vert foncé noirâtre, due probablement à la formation de  $\text{MnCl}^4$ . — La coloration disparaît par une ébullition prolongée ou par addition de 2 ou 3 volumes d'eau.

L'acide nitrique peut être avantageusement remplacé par un petit cristal de chlorate de potassium ou de sodium, qui développe instantanément la coloration et cela sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

La même réaction peut servir à la recherche des nitrates, chlorates, hypochlorites, chromates, peroxyde de plomb et tous les composés manganiques depuis  $\text{Mn}^{\text{O}_2}$  jusqu'aux permanganates. Pour ces derniers, le traitement par l'acide chlorhydrique fumant seul est suffisant ; pour les autres composés l'auteur s'est servi avec succès de 0,36 0/0 (en volume) d'une solution de chlorure de manganèse cristallisé. La différence au point de vue de la réaction entre les deux



oxydes de plomb, fait supposer à l'auteur que le perchlorure de ce métal correspond plutôt à la formule  $PbCl^4$  qu'à  $PbCl^2$ . A l'appui de cette hypothèse, il cite les faits suivants :

1) Si on met un peu de peroxyde de plomb dans de l'acide chlorhydrique contenant 1/1000 cm. de manganèse et du chlorure de plomb en solution, la coloration foncée produite, disparaît par agitation et le liquide prend une coloration jaune.

2) Si on traite la solution jaune obtenue par dissolution de minium dans de l'acide chlorhydrique manganifère par la solution foncée obtenue par l'action du peroxyde de plomb sur le même réactif, cette dernière se décolore, le mélange prenant une coloration jaune due au perchlorure de plomb.

#### Nouveau procédé de fabrication d'acide citrique, par J. OHLY (*Pharm. Journ.*, 1902, 454).

L'auteur propose un nouveau procédé de fabrication du citrate de calcium avec les jus calcaires, basé sur ce fait que, lorsqu'on ajoute graduellement à une solution de citrate de sodium, une solution concentrée de chlorure calcique, le précipité produit d'abord se redissout, mais forme par agitation un magma qui devient à chaud cristallin.

En petit le procédé est appliqué de la manière suivante : On dilue 50 cc. de jus de citron concentré (contenant environ 56 0/0 d'acide citrique) avec 100 cc. d'eau, on abandonne au repos pendant une nuit, filtre les matières albuminoïdes déposées et mélange le filtrat avec la quantité nécessaire (ou un léger excès) de chlorure de calcium en solution concentrée. Le mélange est ensuite neutralisé avec une solution d'acide caustique, on mélange bien et la matière pâteuse est bien lavée sur un filtre avec de l'eau chaude, afin d'en séparer le chlorure de sodium formé et le chlorure de calcium en excès.

Le citrate de calcium résiduel est décomposé à chaud avec quantité calculée d'acide sulfurique (densité = 1,7) le sulfate de calcium filtré ; le filtrat chauffé pour une nouvelle précipitation de sulfate de calcium entré en solution, enfin décoloré au noir animal, préalablement débarrassé des phosphates contenus. L'acide citrique est isolé par cristallisation.

L'auteur prétend que ce procédé est plus simple et plus économique que l'ancien ; son rendement est voisin de celui prévu théoriquement, et le produit obtenu est de qualité supérieure.

#### Filtration de l'eau à travers le sable et la terre glaise, par W. SPRING (*Ann. Soc. Géol. Belgique*, 29, mém. 17-48).

Les observations de l'auteur l'amènent aux conclusions suivantes :

La vitesse de circulation de l'eau à travers le sable, dans le sens horizontal n'est pas inversement proportionnelle à l'épaisseur du filtre, ni directement proportionnelle à la pression.

Dans les colonnes filtrantes épaisses, l'effet de la pression va graduellement diminuant et finalement le mouvement de l'eau n'est dû qu'au degré d'imbibition de la substance filtrante.

L'effet d'une forte pression, disparaît également au delà d'une certaine distance, par conséquent une pression locale sur un filtre de sable n'est pas transmise à une distance considérable. Dans le cas d'une filtration dans le sens vertical, on ne peut obtenir des résultats concordants, que dans le cas où les grains de sable sont uniformes, puisque sous l'influence de la circulation de l'eau dans le sens vertical, les fines particules du sable remontent vers la surface et entravent ainsi le mouvement de l'eau.

Si l'eau qui filtre contient de l'air, ce dernier adhère par place aux grains de sable et entrave considérablement la filtration. L'écoulement d'un filtre vertical décroît avec son épaisseur, seulement lorsque la pression atteint une certaine force ; si la pression est faible, la quantité d'eau filtrée augmente avec l'épaisseur du filtre, puisque l'effet du poids de la colonne d'eau devient prépondérant. L'élévation de la température augmente le rendement du filtre ; une augmentation de 30° est toutefois nécessaire pour doubler ce rendement.

#### Traitement des jus sucrés par l'aluminium en poudre et le sulfite d'ammonium, par BESSON (*Bull. de l'Assoc. des Ch. de Suc. et de Dist.*, 1902, 1255-1258).

Ce traitement a pour but la décoloration et l'épuration des jus. La purification résulte du déchaulage et la décoloration de l'action réductrice de l'hydrogène naissant engendré en milieu ammoniacal destiné à l'origine aux jus, aux sirops, à cause de l'attaque du cuivre des appareils de concentration par les liqueurs ammoniacales.

La concentration du jus (non soumis au traitement ammoniacal) en présence d'aluminium divisé présente des avantages sur lesquels il y a lieu d'insister.

Vu l'état de division de l'aluminium et la pression réduite qui existe à l'intérieur des appareils de concentration, l'action du métal sur les jus est accrue, les particules du métal ne pouvant plus être isolées pour une enveloppe d'hydrogène adhérent.

On constate une remarquable décoloration et épuration et grâce au léger dégagement gazeux qui accompagne l'action progressive et continue du métal, l'ébullition et par suite la concentration est facilitée. Enfin l'aluminium ou mieux ses alliages agissent comme désincrustant et empêchent la formation de dépôts sur les parois de l'appareil ; le précipité reste en suspension et plus tard est retenu par les filtres des sirops.

#### Huile de Carthame, par N. TYLAIKOW (*Chem. Rev. Felt. à Harz Ind.*, 1902, 106).

Le *carthamus tinctorius* originaires des Indes Orientales, est cultivé au Caucase et dans le Turkestan et fournit



L'huile de sés graines et une matière colorante la carthamine.

L'huile a une saveur agréable, et est de valeur supérieure, lorsqu'elle est extraite des graines écossées. Ces graines contiennent environ 25 0/0 d'huile, dont on ne peut extraire que 17 à 18 0/0 au moyen des presses hydrauliques.

L'huile de Carthame a une couleur jaune-vive et un goût très semblable à l'huile de tournesol, aux meilleures qualités de laquelle, elle peut être commercialement assimilée.

La culture du carthame est très lucrative ; de plus comme il est moins sujet que le tournesol à l'influence du climat et des insectes, son extension est probable.

Deux sortes d'huiles ont été essayées ; une obtenue par pression, l'autre par extraction avec de l'éther :

	Par pression	Par extraction
Densité à 0° C . . . . .	0,936	0,934
— à 15° C. . . . .	0,916	0,925
Indice de refraction à 16° (Abbe)	1,477	1,477
Oxygène absorbé après 2 jours (Essai de Livache).	6,4 0/0	—
Indice de Koettstorfer . . . .	172	194
Indice de Hehner . . . . .	93,87	90,78
Indice d'Iode . . . . .	126	130
Indice de Reichert-Meißl. . .	0,88	0,69
Glycérine . . . . .	11,91	13,95
Indice d'acide . . . . .	10,39	1,25
Eau. . . . .	0,33	—

#### Précipitation électrolytique de l'or, par E. D. KENDALL (Eug. and Mining Journ., 1902, 700).

La solution diluée de l'or dans le cyanure contient un vase poreux dont les parois extérieures sont garnies de morceaux de charbon dur, à travers la couche duquel elle filtre lentement, et qui constitue la cathode d'une cellule électrolytique. Une plaque de charbon constituant l'anode est immergée dans une solution de soude caustique contenue dans le vase poreux. Par le passage du courant (15 volts) les cyanures solubles sont électrolysés, le cyanogène est absorbé par la soude caustique et l'or se dépose sous une forme pulvérulente dans et à travers la cathode. Lorsqu'une quantité notable d'or a été déposée, les solutions sont soutirées des deux compartiments de la cellule et on substitue au charbon anodique, une plaque de charbon argenté et plombaginé. Le courant est renversé et on fait arriver une solution concentrée de cyanure de potassium à travers la cellule, traversant successivement les compartiments anodique et cathodique. Dans ces conditions l'or adhérent au charbon en fragments constituant maintenant l'anode est dissous et est déposé sur la cathode métallisée dans le vase poreux.

S. B. Christy a développé les avantages de ce mode opératoire aux termes suivants : une installation produisant 6000 troyoz (18 kg. 660) d'or en 30 jours dans les conditions normales, distribue ce métal sur une surface de cathode de 1.200 pieds carrés en une pellicule de 0,00033

inclu d'épaisseur ; par redissolution et reprécipitation, cet or peut être recueilli sur une surface ne dépassant pas 10 pieds carrés, correspondant à une épaisseur de couche de 0,04 inclus.

Voir aussi Pfleger, Brevets anglais 23.557, 1894 et 16.736 et 16.737, 1896 ; *Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, 1896, 119 et 601.

#### Biscuit de porcelaine, H. HEGEMANN (*Sprechsaal*, 1902, 35, 313 ; *Chem. Zeit.*, 1902, 40 ; *Rep.*, 145).

L'auteur examine la composition de divers biscuits et du choix de cette dernière suivant les conditions que doit remplir le produit.

L'auteur recommande surtout le broyage très minutieux de la masse, afin d'éviter une porosité trop accentuée et la formation au moufle, sur le biscuit blanc de taches.

Le danger est surtout grand pour les mélanges contenant beaucoup de sable, qui en cas de broyage imparfait peuvent donner des produits insuffisamment compacts.

Les masses riches en kaolin et pauvres en quartz, ont une structure fine, semblable au marbre ; par exemple une composition contenant 50 parties de Kaolin, 35 p. de feldspath, 15 p. de quartz.

On obtient un produit particulièrement résistant avec :

46, 25 p. de Kaolin, 38,5 de feldspath et 15,25 de quartz.

La température de cuisson pour ces mélanges correspond à la montre de Seger 12.

#### Application des couleurs sur marbre, pierres ou matières semblables, W. G. ROACH et A. C. ROACH de Cincinnati (*U. S. Pat.*, 700.090. — 13 mai 1902).

Chauffer ces matières vers 212° Fahrenheit et appliquer les colorants en solution dans de l'huile de houille.

Les couleurs ainsi dissoutes, pénètrent dans les pores du marbre chauffé, dont la surface est ensuite revêtue de paraffine fixant les couleurs.

#### Huile pour rouge turc, FURTH (*Faerber-Zeit.*, 1902, 149-150 et 166-170).

L'auteur constate que le rouge-turc obtenu par le procédé rapide est souvent souillé par des taches dues à un mordant de fer, tandis que les tissus teints d'après l'ancien procédé sont exempts de ce défaut.

Ces taches de fer se distinguent de celles dues à la chaux, de couleur brun-noirâtre, par leur plus grande résistance aux agents de l'air, et sont attribuables à la présence de composés ferriques.

On peut les prévenir par l'adjonction de réducteurs au bain de mordantage, comme par exemple le chlorure stanneux, le bisulfite de sodium, l'acétaldéhyde, l'acide arsénieux, etc.

L'addition de 6 kil. de chlorure stanneux à 1.5000 litres de solution de sulfate d'aluminium à 5° Bé est suffisante.

Ce traitement n'empêche pas toutefois la production de



taches bleues, dues à la préparation imparfaite de l'huile sulfurique tournante.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec une huile (ricin, olive ou oléine) soumise à l'action de l'acide sulfurique à 66° B $\acute{e}$  (1 p. acide pour 5 p. d'huile) à la température ordinaire, pendant 12 à 24 heures.

Dans ces conditions 20 0/0 environ de l'acide se combinant avec l'huile. L'huile sulfurique ainsi obtenue est employée le plus économiquement sous forme de sel potassique, qu'on obtient par traitement de l'huile sulfurique par un excès de 5 0/0 de potasse en solution et classification ultérieure de l'émulsion avec de l'ammoniaque.

Le fil travaillé dans cette solution, absorbe toute l'huile et il n'en reste que des traces dans le bain épuisé.

Cet effet n'est pas dû à l'influence du sulfate potassique en présence mais à la faible subtilité du sel potassique de l'huile sulfurique dans la solution alcaline.

**Procédé pour nettoyage de la laine**, E. MAERTENS, à Providence, Rhode Island (Etats-Unis) *U. S. Patent*, 698.207 à 698.211, 22 avril 1902).

La laine ayant été soumise à l'action d'un dissolvant volatil, et retenant un peu de ce dernier est traitée par un acide dilué ou par une solution saline acide (préparée par exemple avec de l'acide sulfureux, sulfurique, oxalique ou chlorhydrique, du sulfate ou du chlorure d'aluminium, de l'hyposulfite alcalin, des hydrosulfites ou bisulfites), afin de décomposer les savons gras présents, et d'enlever par l'action du dissolvant volatil des acides gras libérés, de détruire la matière colorante et d'extraire toutes les « impuretés chimiques ». Quand la laine traitée est très chargée en savons naturels, potassique, avant le traitement par la liqueur acide.

Le procédé de traitement de la laine par les dissolvants volatils et des solutions salines (chlorure de sodium, sulfate de sodium, etc.) s'effectue d'abord par la circulation de ces liqueurs des vases ou des récipients d'emmagasinement, ensuite en les expulsant de la laine traitée, en évitant la formation d'écume dans les appareils par la formation d'émulsion, lors de la récupération des dissolvants. On emploiera des acides dilués ou des solutions salines additionnées d'acides pour réaliser la première et la troisième partie de cette opération.

La laine qui après extraction par les dissolvants volatils des corps retiendrait encore des savons naturels ou des composés potassiques, est soumise à un lavage avec une solution de sel ordinaire, ou d'acide sulfurique ou de ces deux composés, afin d'éviter sur la fibre, la précipitation de savons ou autres composés insolubles dans le dissolvant employé et éviter l'émulsion, lorsqu'on déplace le dissolvant au moyen de l'eau. La laine est ensuite lavée avec de l'eau et s'il subsiste des matières grasses, avec une solution alcaline ou du savon.

La laine est d'abord débarrassée des savons potassiques, pressée, rincée avec de l'eau, de nouveau pressée et traitée

par une solution de sel ordinaire, ou d'acide sulfurique ou des deux composés.

On l'épuise ensuite à l'état humide avec un dissolvant volatil et lavé de nouveau avec de l'eau ou traité par du sel ou une solution acide. Finalement l'acide contenu dans la laine est neutralisé et on lave à l'eau.

La plus grande partie des savons et des sels potassiques naturellement présents, est déplacée par lavage à l'eau; la laine est ensuite imprégnée avec une solution saline ou acide (préparée avec du chlorure de sodium, du bisulfate de sodium, de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique) afin d'éviter une émulsion ultérieure; puis épuisée avec un dissolvant volatil, dont la plus grande partie est récupérée par turbinage, passage ou déplacement avec de l'eau et le reste chassé par chauffage, vaporisation ou traitement par vapeurs du dissolvant, sous pression réduite.

**Sur le dosage de l'acide phosphorique par l'eau de baryte**, J. CAVALIER, *Ztschr. aug. Ch.*, 1902. 10 (Extrait du *Bull. Soc. Ch.* 25/26 796).

Avec une solution de baryte étendue ( $\frac{1}{50}$  BaO par litre) en employant le méthylorange, la solution reste limpide et le virage se fait nettement quand 1 H est neutralisé. Avec une solution plus concentrée ( $\frac{1}{10}$  BaO par litre) le virage est encore net à la condition que le précipité se redissolve dans la liqueur acide. Comme indicateur on peut se servir du paranitrophénol. Si l'on se sert de la phénolphthaléine il faut, d'après Joly (*C. R.* 102. 318.), ajouter BaO jusqu'à obtention d'un dépôt gélatineux de  $(\text{PO}_4)_2 \text{Ba}^3$ . Par l'agitation celui-ci se transforme en phosphate bibasique cristallin; puis on continue le dosage jusqu'à coloration rouge persistante.

On peut encore, en présence de méthylorange, aller jusqu'à coloration jaune; on fait bouillir la solution limpide. Le dépôt cristallin du sel bibasique se fait et on termine le titrage en présence de phénolphthaléine.

**Recherche qualitative de l'arsenic dans les acides chlorhydrique et sulfurique**, SEGBEL et WIKANDER, *Ch. Z.*, 1902. 5. 50.

On opère sur HCl concentré et sur  $\text{SO}_4\text{H}^2$  à 45 B $\acute{e}$  en précipitant As par KI à l'état de  $\text{AsI}^3$ . La présence de chlore libre ou chlorure de fer empêche la réaction. Dans l'acide sulfurique on évite la réaction gênante du plomb en ajoutant HCl concentré. La même réaction décèle la présence du mercure dans  $\text{SO}_4\text{H}^2$ . On ajoute à quelques  $\text{cm}^3$  d'acide quelques gouttes de KI concentré. On a encore une coloration jaune pour une teneur de 0,01 gr. As par litre.

**Dosage du perchlorate dans le salpêtre du Chili**, GRIMM, *Ztschr. aug. Ch.*, 1902. 11 (Extrait de *Ch. Ind.* 24. 476).

On chauffe le mélange du 20 gr. salpêtre et 3 gr.



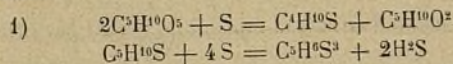
bioxyde de manganèse finement broyé pendant 1 heure sur le carton d'amiante. On lessive à l'eau et dose l'excédent de chlorure. Il n'y a pas de perte de chlorure.

**Dosage du glycogène.** A. BUJARD, *Ztschr. aug. Ch.*, 1902. 12 (Extrait du *Z. f. Unters. der Nahrungs- und Genuss mittel*, 4. 781.

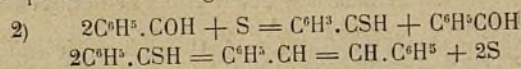
On dissout la viande dans la potasse alcoolique à 8 0/0. On dilue avec de l'alcool à 50 0/0 ; filtre et lave. Le précipité est redissous dans la lessive à 8 0/0, filtré acidulé par  $C_2H_4O_2$  et reprecipité par l'alcool.

**Sur la réaction de Halphen dans l'huile de coton.**  
*Ch. Z.*, 1902. n° 1. 10

Quoique le mécanisme de cette réaction soit encore inconnu, il a cependant des analogies avec l'action du soufre sur les aldéhydes ou les cétones. Cette réaction peut se faire selon deux cas, suivant que la sulfaldéhyde ou cétone se transforme en composés sulfurés et  $H_2S$  selon les formules :



ou que le soufre se régénère selon les formules :



Les premières lignes correspondent à la coloration rouge de Halphen, tandis que les deuxièmes indiqueraient la décoloration au soleil.

La production de  $H_2S$  dans la réaction de Halphen appuierait en faveur de la première formule. Si la deuxième formule était vraie aussi, une petite quantité de soufre doit pouvoir rendre inactive une grande quantité d'huile. Pour élucider ce point, l'auteur a exposé 17 mois au soleil 2 flacons de 100 gr. d'huile dans l'un desquels étaient ajoutés 2 mgr. de fleur de soufre. Après ce temps il n'y avait pas de  $H_2S$ .

La réaction de Halphen donna une coloration correspondant à un mélange d'huile d'olive avec 20 0/0 d'huile de coton dans les 2 flacons.

D'autre part une quantité suffisante de soufre rend l'huile de coton totalement passive au réactif d'Halphen. L'auteur conclut que la réaction selon la formule 2) ne se produit pas, et que la disparition de  $H_2S$  est due à la décomposition au soleil.

**La composition de la turquoise.** — *The Engineering and Mining Journal*, 29 mars 1902, p. 447.

La constitution de la turquoise paraît très uniformisée après le prof. S. L. Peusfield qui trouve un argument sérieux contre l'opinion de M. Prof. Clark, de Washington, qui admet un mélange de phosphate de cuivre et d'alumine. L'hydrogène se trouve à l'état d'hydroxyle et non à l'état d'eau de cristallisation, car à une chaleur peu élevée, il n'y a pas expulsion d'eau.

En combinant le fer et l'aluminium avec deux hydroxyles pour former les groupes univalents  $Fe(OH)^2$  et  $Al(OH)^2$ , et le cuivre avec un hydroxyle pour former  $Cu(OH)$  la proportion est bien établie entre le phosphore et la somme R de ces trois groupes additionnée de l'excès d'hydrogène.

Le rapport R à P est d'environ 3,02, rapport qui représente celui du phosphore à l'hydrogène dans l'acide orthophosphorique  $HP^2O^4$ . La turquoise peut alors être regardée comme dérivant de l'acide orthophosphorique dans lequel les atomes d'hydrogène sont sur une grande échelle remplacés par les radicaux univalents  $Al(OH)^2$ ,  $Fe(OH)^2$  et  $Cu(OH)$ .

L. F.

## BREVETS D'INVENTION

Par suite de l'arrêté ministériel du 31 mai 1902, la direction de la **Revue de Chimie Industrielle** est, à son grand regret, obligée de suspendre le compte rendu des brevets d'inventions délivrés à partir du mois de janvier 1902.

Voici, en effet, la teneur de l'article X de l'arrêté ministériel précité :

1° — « Lorsque la demande d'un brevet aura été reconnue régulière, ce brevet sera délivré par un arrêté du Ministre du Commerce et de l'Industrie, constatant la régularité de ladite demande. Dès que l'arrêté aura été rendu, il en sera donné avis au demandeur par la direction de l'*Office national de la Propriété industrielle* qui transmettra, en même temps, les pièces à l'Imprimerie Nationale pour qu'elles soient imprimées conformément à l'article 24 de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902. Cet avis contiendra l'indication de la date de l'arrêté et du numéro donné au brevet. Il sera procédé de même pour les certificats d'addition ».

2° — « Lorsque la description et les dessins du brevet, ou certificat d'addition, seront imprimés, une ampliation de l'arrêté ministériel précité, à laquelle sera annexé un exemplaire imprimé de la description et des dessins déposés, sera expédiée au demandeur ; à partir du jour de cette expédition, la description et les dessins imprimés pourront être consultés à la direction de l'*Office national de la Propriété industrielle*.

Les brevets à partir du n° 317.502 seront mis à la disposition du public au fur et à mesure de leur impression ; nous suspendons donc, forcément, l'analyse de nos brevets pour la reprendre dès que nous pourrions obtenir du ministère la communication des brevets nouveaux.

L. DE LA ROQUE.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Co.