MAX SINGER

LA TEINTURE MODERNE

PARIS

J. BAUDRY ÉDITEUR

RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

LA

TEINTURE MODERNE

Imprimerie Adolphe Delmée, à Péruwelz

LA

TEINTURE MODERNE

RECUEIL DES PRINCIPAUX PROCÉDÉS PRATIQUES DE TEINTURE,
D'IMPRESSION ET DE BLANCHIMENT, SUIVI D'UN APERÇU
DE LA FABRICATION DES MATIÈRES TINCTORIALES
DES FALSIFICATIONS ET ALTÉRATIONS,
D'UNE NOTICE HISTOIRE DE LA TEINTURE, DE RECETTES
ET INSTRUCTIONS DIVERSES, CONTENANT DE NOMBREUX ÉCHANTILLONS
TEINTS, ET UN VOCABULAIRE DES TERMES TECHNIQUES FRANÇAIS,
ALLEMANDS ET ANGLAIS,

PAR

MAX SINGER

auteur du TEINTURIER PRATIQUE, Chimiste-Industriel, ancien Directeur
de plusieurs établissements de Teinture.

LEIPZIG,
GUSTAVE WEIGEL, libraire-éditeur.

RUSSIE,
ALEX. LANG, Moskwa.
J. DEUBNER, Moskwa,
Riga, Odessa.

PAYS-BAS,
J. C. A. SÜLPKE, Amsterdam.
P. NOORDHOFF, Groningen.

ITALIE,
ULRICO HOEPLI
Milano, Napoli,
Pisa.

SUÈDE, NORVÈGE,
DANEMARK,
chez tous les libraires.

UNITED STATES,
E. STEIGER, New-York, S. ZICKEL, New-York City,
et chez tous les libraires de l'Allemagne et de l'étranger.

1875.

TOUS DROITS RÉSERVÉS.

AVANT-PROPOS

Les progrès faits depuis une quinzaine d'années dans l'art de la teinture, les modifications apportées dans la préparation des matières tinctoriales, enfin la révolution survenue par la découverte des couleurs d'aniline et les nombreuses améliorations dans la fabrication, m'ont engagé à publier ce recueil qui doit aider le teinturier dans son travail, le fabricant dans ses recherches.

A première vue, cette publication n'apportera rien de nouveau pour les bibliophiles et les personnes possesseurs d'ouvrages nombreux et importants traitant de la Chimie et de la Théorie en Teinture.

Le but que je me suis proposé en publiant la *Teinture Moderne* est de venir en aide aux hommes pratiques. J'ai cherché dans les ouvrages de nos savants modernes tout ce qui pouvait être d'un intérêt réel au teinturier et tout ce qui

pouvait amener le fabricant à entrer dans la voie du progrès.

Sans m'occuper de la routine des vieux coloristes, sans tenir compte des recettes absurdes de quelques teinturiers qui ont cru bon de publier leur savoir-faire, je me suis tenu uniquement aux méthodes adoptées dans nos grandes usines et approuvées par nos industriels de mérite.

Afin que mon ouvrage soit d'un intérêt général, je l'ai classé de manière à ce que, sans grandes recherches, le lecteur puisse trouver ce dont il a besoin.

J'ai commencé à passer en revue les Matières tinctoriales et j'ai donné ainsi les notions sur les colorants les plus répandus dans la Teinture.

J'ai consacré un chapitre aux Produits chimiques, sans cependant m'arrêter aux formules de nos savants, mais en donnant quelques idées sur la préparation et la fabrication.

En faisant suivre ce travail de quelques pages consacrées aux couleurs tirées du goudron, j'ai cru bien faire en mettant sous les yeux du lecteur des échantillons teints qui donnent à première vue le résultat obtenu par nos chimistes.

Le chapitre suivant, intitulé : Falsification et Altération, n'est pas le moins intéressant et ne sera pas sans utilité au teinturier qui trouvera

les moyens d'essayer ses produits et les données pour acheter avantageusement les colorants dont il aura besoin.

La Teinture proprement dite forme le chapitre le plus détaillé de l'ouvrage; il donne en détail toutes les recettes nécessaires pour obtenir les nuances voulues, et renferme des données et des conseils par lesquels le teinturier arrive à de bons résultats dans la recherche des couleurs et des teintes.

Afin de compléter ce travail, déjà assez long, et dans le but de fournir à mes lecteurs un livre complet et utile, j'ai terminé la *Teinture Moderne* par un vocabulaire *français*, *allemand* et *anglais* et j'ai donné ainsi aux teinturiers studieux le moyen de trouver la signification des mots techniques employés dans les ouvrages écrits en langues étrangères.

J'espère que ce travail sera de quelqu'utilité à l'Art moderne de la teinture, et qu'il atteindra le but que je me suis proposé, c'est-à-dire d'aider le teinturier, par des moyens pratiques, pour qu'il puisse arriver à teindre dans les conditions les plus avantageuses et les plus lucratives.

ÉCOLE CENTRALE LYONNAISE
ÉCOLE INDUSTRIELLE

LA TEINTURE MODERNE

MATIÈRES TINCTORIALES

CAMPÊCHE.

Tout le monde connaît la substance employée dans la teinture sous les noms de campêche, bois de campêche, bois bleu, bois rouge, bois de sang, bois de Nicaragua, etc. — Le végétal qui la produit appartient à la famille des légumineuses et à la tribu des césalpinées. C'est l'hematoxylum compechianum de Linné; le premier de ces mots vient du grec et signifie bois de sang. Le campêche est un arbre épineux de 10 à 15 m. de hauteur, dont les feuilles ressemblent à celles de l'accacia commun ou mieux du baguenaudier; ses feuilles, petites et d'un jaune blanchâtre, sont disposées en longues grappes dressées; les fruits sont des gousses nombreuses, aîlées et très-aplaties. Cet arbre croît dans l'Amérique équatoriale, notamment dans la baie de Campêche, d'où lui vient son nom. Naturalisé aux Antilles, il s'y est prodigieusement multiplié. Peu exigeant pour le sol, le campêche a une croissance si rapide, que le bois d'un arbre venu de semence peut être mis en œuvre vers l'âge de

10 à 12 ans. Sa culture est des plus faciles Il se propage naturellement par les graines qui tombent des arbres, avec une telle abondance qu'il pullule dans les terres cultivées, infestant le voisinage par ses jeunes plants, que les cultivateurs sont forcés de détruire comme de mauvaises herbes. Aussi l'emploie-t-on beaucoup aux Antilles pour former autour des habitations des haies de clôture impénétrables, tant elles sont épineuses et touffues, si l'on a soin de les tailler ou de les tondre plusieurs fois l'année. Ces haies, fréquentées par des oiseaux-mouches, des colibris et d'autres oiseaux produisent un bel effet; les individus que nous voyons en Europe ne donnent qu'une bien faible idée de la végétation de cette espèce; ici le campêche ne peut croître qu'en serre chaude, encore même a-t-on beaucoup de peine à le conserver, et rarement atteint-il la hauteur d'un grand arbrisseau. — Le bois de cet arbre constitue son produit le plus important; il est dur, compacte, lourd, solide, aisé à tourner, susceptible de prendre un beau poli et de se conserver sans altération. Il est du petit nombre des bois qui ne nagent pas sur l'eau. L'aubier est d'un blanc jaunâtre; mais le cœur a une couleur agréable, et d'un brun tirant sur le rouge et le violet; il se noircit à l'air.

Rien ne peut donner une idée de l'incurie qui préside à l'exploitation des forêts d'où l'on tire ce bois précieux; d'aménagement, il n'en existe pas; le propriétaire donne carte blanche à ses bûcherons, qui reçoivent un réal par chaque quintal de bois coupé, écorché et rendu au lieu d'embarquement. Ces hommes se répandent dans la forêt, choisissent, abattent à l'aventure, sans autre impulsion que leur caprice, ni d'autres règles que leurs commodités. Le bois se coupe et s'écorche à la hache. Quant le site est pourvu d'un système de flottaison ou de navigation constante, on coupe sans interruption pendant toute l'année, et les arbres débités sur place sont charriés au lieu d'embarquement le plus prochain. Mais de telles conditions sont rares; le transport s'opère plus habituellement par l'intermédiaire des lagunes en profitant des variations périodiques de leur niveau.

C'est en janvier, quand la décroissance commence que la hache retentit dans les bois où les arbres successivement abattus marquent sur le terrain la progression de l'étiage ; ils attendent là les pluies de l'équinoxe qui permettront de les conduire par eau jusqu'au chantier, puis en définitive jusqu'au port d'embarquement, où ils demeurent entreposés jusqu'à la vente. Les plus belles exploitations des bois de campêche sont situées dans les plaines de Yucatan et de Tabaseo, et s'étendent depuis le littoral du Golfe jusqu'à la base des montagnes. Les produits s'écoulent par l'île de Carmen et par la Frontera, où les navires d'Europe viennent opérer leur chargement. La valeur du bois rendu à bord, varie de 3 à 10 réaux le quintal; à 10 réaux, le vendeur réalise d'énormes bénéfices, mais c'est un prix qu'il trouve rarement. Lorsqu'un propriétaire manque de capitaux pour exploiter lui-même, il vend sa coupe, moyennant un tiers du produit de nature. Les conditions de ces contrats diffèrent encore de nos usages ; ce n'est point une superficie limitée qui en est l'objet, mais le droit d'établir pendant un temps déterminé un certain nombre de bûcherons sur la propriété. Le bois de campêche nous arrive sous forme de bûches compactes et lourdes, d'un brun rougeâtre à l'extérieur et orangé à l'intérieur, exhalant une odeur toute particulière qui ressemble assez à celle de la violette. Il est rare qu'il soit livré au fabricant dans cet état, on le vend ordinairement en bûchettes ou en poudre pour qu'il soit plus facile d'en extraire la matière colorante. — La qualité de bois de campêche varie avec la qualité qui la produit. Voici les diverses sortes les plus répandues dans le commerce :

1° *Campêche, coupe d'Espagne.* — Bûches de 6 à 200 kilog., mal arrondies, souvent noueuses, présentant quelques cavités coupées d'un bout en forme de coin obtus et carrément de l'autre. Ces bûches, très-compactes et généralement sans aubier, ont de 1 m 30 à 1 m 45 de long. Couleur extérieure d'un rouge noir, quand la coupe est fraîche, mais qui devient noire en vieillissant. L'intérieur est d'un rouge tantôt jaunâtre, tantôt grisâtre.

2° *Campêche, coupe d'Haïti.* — Bûches quelquefois un peu plates, noueuses, présentant ordinairement de longs sillons longitudinaux qui contiennent encore de l'aubier : moins régulières et moins lisses que la coupe d'Espagne. On remarque sur leur surface les traces de la hache qui a servi à enlever l'aubier. Couleur extérieure plus foncée que celle du bois coupé d'Espagne; couleur intérieure souvent aussi d'un rouge plus vif.

3° *Campêche, coupe Martinique.* — Bûches petites, irrégulières, presque toujours courtes, noueuses, chargées d'aubier et pesant de 5 à 25 kil. Qualité inférieure aux précédentes, moins riche en parties colorantes.

4° *Campêche, coupe de la Guadeloupe.* — Comme les précédents, qualité inférieure à la coupe Martinique. En 1810, M. Chevreul a isolé la matière tinctoriale du bois de campêche à l'état de cristaux d'un blanc rosé, et il l'a nommée hémalin; ce nom a été changé depuis en celui de hémaloxyline pour ne point le confondre avec la matière colorante rouge de sang. En 1844, M. Erdmann, en traitant le campêche non plus par l'eau et l'alcool, mais par l'éther, a isolé l'hématoxyline sous forme de petits prismes d'un jaune de miel dont la poudre est blanche ou jaune pâle. Dès que cette matière entre en contact avec l'air ou les alcalis, elle donne de magnifiques couleurs, et soustraite à l'influence de l'oxigène, elle ne fournit avec les bases que des combinaisons non-colorées. En contact avec l'ammoniaque et l'air, elle se colore en rouge pourpre foncé, en absorbant de l'oxigène et d'autant plus rapidement qu'il y a plus d'ammoniaque libre, elle se change alors en une matière colorante nouvelle, d'un brun rouge, que M. Erdmann a désignée sous le nom d'hematheine. C'est celle-ci qui agit en teinture et qui se forme à l'extérieur des buches de campêche par suite de l'action de l'air et du carbonate d'ammoniaque qu'il contient sur l'hématoxylime incolore. — L'eau froide attaque à peine le campêche; l'eau bouillante ne lui enlève guère que 3 centimètres de matières solubles. La décoction avec l'eau distillée est jaune rougeâtre, mais

avec l'eau ordinaire, elle a une couleur rouge de sang foncé en raison du carbonate de chaux, qui détermine le changement de l'hématoxyline en hémateine. On ne peut dépouiller entièrement le bois de toute sa matière tinctoriale au moyen de l'eau. L'alcool et l'éther agissent mieux et donnent des dissolutions jaunes. Voici comment la décoction aqueuse de campêche se comporte avec les réactifs :

Acides faibles, — la font passer au jaune.
id. concentrés, — id. rouge.
id. sulfhydrique, — la décolore après l'avoir rendue jaune.
Alcalis solubles, — la colorent en rouge pourpre, puis en violet plus ou moins bleu.
Eau de chaux, précipité bleu.
Oxydes métalliques hydratés, — précipité bleu.
Sels basiques, — agissent comme alcalis.
id. acides, — id. acides.
Sels neutres de magnésie, de chaux, de baryte, — colorent la liqueur en pourpre ou en violet.
Alun, — jaunit d'abord, le fait passer ensuite à la couleur de vin et au violet, précipité pourpre.
Sels de plomb, — précipité violet, très foncé, plus bleu que rouge par réflexion, plus rouge que bleu par transmission.
Chlorure d'étain, — précipité violet ou bleu.
Sels de fer, — précipité noir ou bleuâtre.
Sels de cuivre, — précipité bleu ou lie de vin foncé.
Sels de zinc, — précipité pourpre rouge foncé.
Sel d'or, — précipité orangé.
Chlorhyde de mercure, — précipité orangé rouge.
Chlorure d'antimoine, — précipité cramoisi.
Asote de bismuth, — précipité violet magnifique.
Gélatine, précipité rouge.

Il est malheureux que la matière colorante du campêche qui donne d'aussi belles nuances avec la plupart des agents minéraux, soit si peu stable et ne fournisse que des couleurs petit teint. Néanmoins, on emploie fréquemment le cam-

pêche en teinture, pour faire les violets, les bleus, les gris, les noirs, les cramoisis. Les couleurs sur laine et soie sont toujours plus solides que sur le coton et le lin. On associe souvent le campêche au quercitron, au sumac, au fernambouc. C'est surtout pour les gris et les noirs qu'il est utilisé. On reconnaît facilement les étoffes teintes par ce bois à la couleur rouge qu'elles acquièrent par le contact des acides concentrés. Très-souvent on remonte avec ce bois les bleus d'indigo sur laine et coton, c'est-à-dire qu'après avoir donné à ces tissus un pied plus ou moins fort de cuve, on les passe dans un bain de campêche et de vert de gris à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la nuance désirée. On donne un peu plus de solidité au bleu remonté sur coton, en engallant sur le pied de bleu solide. On découvre aisément que ces bleus sont de faux teints, en les trempant dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, le bleu remonté disparaît en colorant l'eau en jaune rougeâtre, et il ne reste que le pied de jaune solide.

Dans tous les cas, dans les ateliers de teinture on ne doit employer que des eaux calcaires pour faire des décoctions de campêche, attendu que le carbonnate de chaux, non-seulement développe l'intensilé de la couleur, mais encore fait dissoudre le principe tinctorial plus promptement et en plus grande quantité.

Le bois de campêche n'est pas seulement employé par les teinturiers ; on en tire une encre rouge ; associé à la noix de Galles et à un sel de fer, il produit une laque noire ; enfin, on ne connaît que trop l'usage et souvent l'abus du campêche pour colorer les vins et les liqueurs. Ce bois brûle très-bien, mais il est trop précieux pour être prodigué à cet emploi, si ce n'est l'aubier qui n'est bon qu'au chauffage. On s'en sert pour l'ébénisterie et le tour ; il est propre à faire de beaux meubles, les luthiers en font des archets de violon. Le bois de campêche est employé en médecine, comme tonique et astringent, dans les fleux et vers la fin des dyssenteries. On l'a conseillé de préférence au quinquina dans les dyssenteries putrides et les fièvres adymatiques.

Il a été préconisé aussi comme sudorifique. On a remarqué que la décoction colorait en rouge les déjections de ceux qui en faisaient usage. L'écorce possède encore plusieurs propriétés, et plusieurs célèbres médecins anglais l'ont vantée comme efficace. La gomme sécrétée par ce végétal est employée aux mêmes usage que la gomme arabique. — Les feuilles sont aromatiques ; aux Antilles, on les met dans les sauces comme assaisonnement. Cette propriété se retrouve dans les fleurs qui ont une odeur de jonquille très-agréable. Les fruits servent à faire des cataplasmes excitants dans les douleurs pleurétiques et rhumatismales. Les graines tiennent lieu de tout autre épice aux créoles et aux nègres qui les mâchent sans les mêler aux aliments ; elles sont désignées sous le nom de graines des quatres épices ; distillées avec le fruit du raventsara, elle donnent une liqueur propre à établir les fonctions digestives. Ajoutons que les horticulteurs sont obligés de faire venir ces graines d'Amérique quand ils veulent propager l'arbre qui ne fructifie pas dans nos serres. — On a donné quelquefois, mais à tort, le nom de campêche au bois de Brésil, arbre de la même famille, et au bois d'Inde, qui appartient au groupe des myrtacées. Cette confusion se retrouve du reste fréquemment dans les noms des bois exotiques.

BOIS ROUGES OU DE BRÉSIL.

Les arbres qui fournissent ces bois de teinture appartiennent à la famille des légumineuses et croissent aux Indes Orientales, dans l'Amérique méridionale et aux Antilles. Ils arrivent sous forme de bûches, de bâtons ou de souches. Ils sont durs, compactes, de couleur jaune claire à l'intérieur et brune à l'extérieur, sans odeur, saveur douce, ou amère et astringente; ils teignent la salive en rouge.

On en distingue plusieurs variétés, qui sont :

1° Le *bois de Fernambouc* ou *Fernambourg*. — Espèce la plus riche et la plus estimée. Il vient du gouvernement de Paraïobo et est produit par le *Caesalpina crista*, arbre très-abondant dans les forêts du Brésil et de la Jamaïque. Bûches rondes ou aplaties ; en éclats de toute grosseur depuis 2 jusqu'à 30 kil. Dur, pesant, compacte, rouge à l'extérieur, jaunes dans les parties internes, saveur sucrée, odeur faiblement aromatique. Il colore l'eau en beau rouge.

2° Le *bois de Brésil proprement dit*. — Produit par le *Caesalpina brasiliensis*. Bûches taillées à la hache et dépouillées de leur aubier. Dur, compacte, d'un rouge de brique dans les sections fraîches et brunissant à l'air. Il est moitié moins riche que le précédent.

3° *Bois de Ste-Marthe et de Nicaragua*. — Produit par le *Caesalpina echinatos* des forêts de Ste-Marthe et de la Sierra-Nevada au Mexique. Bûches d'un mètre de long, de 10 à 20 kil. Dur, pesant, compacte, couvert d'un aubier blanc. Il tient le second rang parmi les bois rouges, au point de vue de la richesse.

4° *Bois de Sapan ou du Japon*. — Fourni par le *Caesalpina sappan*. Indes, Siam, Moluques, Chine, Japon, Antilles, Brésil. Bûches ou branches avec tissu médullaire central. Dur, compacte, à grain fin, suceptible d'un beau poli ; rouge très-pâle. Le bois de Lima du commerce n'est qu'une variété de Sappan. Les bois de Manille et des autres Philippines sont les plus mauvaises variétés.

5° *Bois de Brésillet*. — Produit par le *Caesalpina vesicaria*. Guyane, Jamaïque, îles de Bahama. Bâtons de 54 millimètres de diamètre recouverts d'aubier; couleur rouge ; variété peu estimée.

6° *Bois de Californie*.

7° *Bois de terre ferme ou de Colombie*. — Dur, pesant, noueux et tortueux ; fibres longitudinales entrelacées ; couleur jaunâtre.

8° *Bois de Bahia.* — Bûches coupées carrément et dépouillées ; couleur jaune, qualité moyenne, saveur amère, astringente.

L'étude chimique des bois rouges laisse encore beaucoup à désirer. Jusqu'à présent on n'a signalé qu'une matière colorante dans les nombreuses variétés nommées ci-dessus ; mais il n'est nullement prouvé qu'il n'en existe pas d'autres.

La matière colorante du bois de Brésil est soluble dans l'eau et peut être enlevée au ligneux par des décoctions suffisamment répétées. Telle qu'elle existe dans le bois, elle est peu colorée et présente une teinte jaune pâle qui ne laisse nullement supposer sa richesse colorante ; au contact de l'air, on voit peu à peu la nuance devenir plus foncée et passer au rouge plus ou moins brun par suite d'une oxydation lente. Les décoctions offrent un phénomène analogue. La matière colorante existe dans le bois sous forme de glucoside. Ce glucoside colorable, qui est très-abondant dans les décoctions fraîches, ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb. Ainsi, si l'on ajoute ce sel à une décoction, on obtient un précipité rouge brique très-volumineux, qui contient, outre le tannin et quelques substances étrangères, de la brésiline et les matières colorantes déjà oxydées. Le liquide filtré, à peine teinté de jaune, donne en teinture des nuances presques aussi riches et plus belles que les liqueurs primitives et précipite abondammeut en lilas clair par l'acétate basique de plomb.

L'oxydation ne se produit, du reste, que dans des conditions spéciales, et elle est singulièrement favorisée par les alcalis ou les vapeurs ammoniacales.

On peut conserver pendant des mois, dans des vases largement ouverts, des solutions de bois de Bahia, sans que la teinte change beaucoup, tandis que le bois lui même brunit assez rapidement.

La décoction des bois rouges est tout aussi sensible à l'action des réducteurs qu'à celle des oxydants. Ainsi l'hydrogène sulfuré la décolore. Bouillie avec 1/1000 seulement

de sulfate de soude, elle se décolore presque entièrement tout en conservant son pouvoir tinctorial.

Les acides font passer au jaune la nuance de jus de Brésil. Au bout d'un certain temps il se forme un dépôt cristallin jaune ou rouge. Un excès d'acide chlorhydrique concentré fait venir la nuance au rose vif ; cette teinte disparaît par addition d'eau. Les alcalis caustiques et l'eau de chaux lui donnent une teinte rouge cramoisi.

L'alun donnent au liquide une couleur rouge, mais ne précipite pas.

Le nitromuriate d'étain précipité en rouge clair, passant au rouge carmin.

D'après le docteur Dingler, on peut épurer de leur pigment jaune les bains faits avec du bois de Brésil de qualité inférieur (Ste-Marthe, Nicaragua, Agnola, etc.), en ajoutant au liquide bouillant de petites quantités de lait écrémé ; la caséine se coagule et entraîne la substance jaune. La gélatine peut également servir à la purification.

Ainsi, en arrosant les copeaux avec une eau renfermant 2 kil. de gélatine par quintal métrique, et en laissant en tas pendant quelques jours, on obtient des bois plus riches que par la méthode ordinaire. On a aussi observé qu'une fermentation humide de quelques semaines améliore la qualité de certains bois (Leuchs).

Les formes sous lesquelles on emploie le bois de Brésil ou sa matières colorante sont :

1° Le bois lui-même réduit en copeaux ou en poudre. Il sert à la teinture en rouge, en rose, en amaranthe, en cramoisi. Il est souvent ajouté à la garancine, dans la teinture de l'article garancine.

2° Le jus de Brésil ou petites eaux, obtenu l'ébulition du bois en poudre ou en copeaux avec dix-huit ou vingt fois son poids d'eau, sous l'influence de la vapeur d'eau ; ou par un épuisement méthodique du bois par l'eau chaude.

3° Les extraits concentrés à 10° ou 20° Baumé ou même solides. Cette forme, commode pour le transport et la préparation des couleurs d'impression commence à se généraliser de plus en plus.

4° Les laques. Elles servent particulièrement pour l'impression des papiers et les divers genres de peinture.

Les teintes que fournissent ces diverses préparations avec les tissus mordancés sont celles de la brésiline ; cependant le mordant d'alumine prend avec certains bois rouges, le bahia entre autres, des nuances plus franchement rouges, moins violacées qu'avec la brésiline pure.

La teinture du calicot n'utilise guère la matière colorante des bois rouges, si ce n'est en mélange avec la garancine, ou pour colorer les mordants pendant l'impression.

L'usage des extraits rouges, dans ce dernier cas, est fondé sur le peu de stabilité des laques formées ; la brésiline disparaît, en effet, entièrement pendant le bousage et le garançage, après avoir rempli son but, celui de permettre à l'ouvrier imprimeur de suivre son travail.

Les décoctions et les extraits servent fréquemment dans l'impression des couleurs variées pour produire des rouges ; outre l'épaississant et la matière colorante, on fait entrer dans ces préparations : 1° de l'acétate d'alumine ; 2° du chlorure stannique et de l'acide oxalique ; 3° des sels de cuivre destinés à provoquer et à hâter l'oxydation pendant le vaporisage. Ces couleurs vapeur renferment donc à l'état de dissolution les éléments de la laque rouge, dont le vaporisage déterminera la précipitation en présence de la fibre et partant l'adhérence.

Pour employer les bois rouges en teinture, on commence par les diviser aussi fin que possible, puis on les humecte avec de l'eau ; on les laisse exposés à l'action de l'air pendant trois ou quatre jours, et on en fait ensuite des décoctions et on conserve ces décoctions le plus longtemps possible, attendu que plus elles sont vieilles, meilleures elles sont.

Dans un grand nombre d'établissements de teinture on conserve des décoctions du Brésil six mois, huit mois et même une année avant de les employer; non-seulement le colorant acquiert en vieillissant ainsi plus de richesse, mais encore il porte beaucoup plus beau.

En conservant pendant longtemps ces décoctions au contact de l'air, il finit par s'y produire une espèce de fermentation qui oxyde et développe la matière colorante et en précipite les parties fauves, lesquelles se déposent et entraînent avec elles quelque peu de bon colorant. Aussi les teinturiers ont-ils l'habitude d'utiliser ces dépôts à la confection des couleurs marron, grenat, etc.

La décoction récente est ordinairement jaune-rougeâtre, et après avoir vieilli plusieurs mois, elle est devenue rouge amaranthe et tout à fait visqueuse. Quant elle présente surtout ce caractère de viscosité, elle se trouve arrivée au point le plus favorable pour son emploi. Les décoctions concentrées, c'est-à-dire celles dont la densité s'élève au-dessus de 1 degré, ne se comportent pas de la même manière en vieillissant; elles déposent d'abord considérablement, plus ou moins, selon leur plus ou moins grande pesanteur spécifique; ensuite la partie liquide n'a éprouvé qu'imparfaitement les changements avantageux que nous venons de signaler. Il convient donc, pour obtenir le meilleur résultat possible, d'opérer sur décoctions faibles : 5 à 7 dixièmes de degré au plus, ce qui nécessite inévitablement plusieurs grande scuves et un emplacement propice.

La teinture de la laine avec les bois rouges s'effectue en mordançant préalablement la fibre à l'étain ou à l'alumine.

Pour 10 kil. de laine :

On passe pendant une heure au bouillon dans un bain montée avec :

Alun	2 kil.
Acide sulfurique	20 gr.

ou avec

Crême de tartre	1 kil.
Dissolution pour rouge	2 litres.

Dissolution pour rouge.

Eau	8 litres.
Sel marin	400 gr.
Etain	1 kil. 250.
Acide nitrique	8 litres.

Essai des bois rouges et des extraits. — On teint avec :

Bois en poudre	10 gr.
Eau	1/4 de litre.

Un échantillon de calicot de 25 centimètres carrés, imprimé en bandes et semblable au tissu servant à l'essai des garancines. La teinture se fait au bain-marie bouillant, dans un bocal en verre, on remue constamment, on lave, on passe en eau de son à 80°, on rince, on sèche et on compare le résultat à celui fourni, en même temps, par une teinture faite avec un bain type.

Pour les extraits, on opère de même, ou en prenant une dose convenable à l'extrait à 10 Baumé vaut cinq fois le bois.

On peut aussi préparer une couleur avec ;

Extrait	20 gr,
Mordant rouge (acétate d'alumine à 10°)	200
Eau	140
Gomme pilée	100

Passer au tamis, imprimer au rouleau, sécher, vaporiser et laver.

Cet essai doit toujours se faire comparativement avec un extrait type.

BOIS JAUNE.

Le bois jaune provient du *Morus tinctoria*, arbre originaire du Brésil et des Antilles. On le trouve dans le commerce sous forme de grosses bûches; il doit être compacte, dense, d'une couleur jaune sans mélange de rouge. On trouve souvent dans l'intérieur des bûches une matière pulvérulente

jaune ou d'un blanc tirant sur la couleur de chair, et une matière rouge dont l'aspect est résineux. Ce bois, et les produits qui en proviennent, ont été l'objet d'un travail remarquable de M. Chevreul, à qui nous empruntons les détails suivants :

Lorsqu'on fait concentrer et refroidir convenablement une décoction ou infusion aqueuse de bois jaune, on obtient une matière qui semble avoir cristallisé confusément. Elle est jaune, mais elle peut présenter accidentellement quelques parties rougeâtres et orangées. Les propriétés de cette matière sont assez remarquables et lui ont fait donner par M. Chevreul le nom de *morin*.

Une décoction faite pendant un quart d'heure avec une partie de bois jaune et dix parties d'eau bouillante, est d'un orangé vif tant qu'elle est chaude ; mais peu à peu elle se trouble et dépose du morin pulvérulent. Abandonnée pendant quelque jours à elle-même, elle dépose de nouveau du morin qui paraît cristallisé.

Cette décoction est inodore, sa saveur est légèrement astringente et amère. Elle précipite la colle de poisson assez fortement en flocons d'un jaune orangé. Il est très-difficile de dire si elle rougit le papier de tournesol par la raison qu'elle le colore fortement en jaune.

Elle contient des sulfates et des chlorures, mais pas de chaux.

Les dissolutions aqueuses de potasse, d'ammoniaque, de baryte, de strontiane et même de chaux la font passer au rouge orangé brun verdâtre. Le protochlorure d'étain y fait un précipité jaune ; l'alun la précipite en jaune serin. L'acétate de plomb la précipite en jaune rouge et l'acétate de cuivre en jaune brun. Le sulfate de peroxide de fer la colore en brun olivâtre et la précipite en flocons d'un noir olivâtre.

L'acide sulfurique concentré en précipite des flocons orangés solubles dans un excès d'acide. La solution est rouge ; elle précipite par l'eau ; Si l'acide est étendu, il en affaiblit

la couleur et la trouble légèrement. L'acide nitrique à 34° y forme des flocons d'un roux léger, qui se foncent par un excès d'acide. Ils sont difficilement solubles dans l'acide nitrique. L'acide oxalique en pâlit la couleur et la précipite légèrement.

L'acide acétique la pâlit également, mais loin de la précipiter, il l'éclaircit si elle est troublée.

Une dissolution aqueuse d'iode est sans action sur elle, mais une dissolution aqueuse de chlore qu'on y mêle à volume égal, la précipite légèrement et y développe une couleur rougeâtre qu'un excès de chlore fait disparaître.

La décoction de bois jaune, exposée sur le mercure au contact de l'oxigène, passe au rouge, tandis que celle qui n'a pas le contact de ce gaz conserve sa couleur jaune orangée.

Morin. Le morin est acide au papier de curcuma rougi par la chaux. Il est peu soluble dans l'eau, même bouillante. Sa solution chaude dépose, en se refrondissant, des flocons qui, séchés sur le filtre où ils ont été recueillis, ont un aspect cristallin. Refroidie, cette solution est d'un jaune léger.

Le morin est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau ou dans l'éther; ses solutions évaporées spontanément cristallisent; la dernière donne des cristaux jaunes, en aiguilles courtes disposées en mamelons.

La solution aqueuse de morin trouble la colle de poisson. Elle devient d'un beau jaune sans précipiter, par les dissolutions aqueuses de potasse d'ammoniaque, de baryte, de strontiane et de chaux. Elle passe au jaune verdâtre par une dissolution d'alun. Le sulfate de peroxide de fer la fait passer au vert dragon. Il se fait un précipité. L'acétate de cuivre ne la précipite pas sur-le-champ.

L'acide sulfurique concentré en exale la couleur; s'il est mis en contact avec le morin sec, il donne une solution d'un jaune orange verdâtre. Avec de l'acide nitrique bouillant,

le morin donne de l'acide oxalique. L'acide nitrique à 34° fait passer sa solution aqueuse au rougeâtre et la rend trouble.

La solution aqueuse du morin absorbe l'oxigène et passe au rouge.

Soumis à la distillation, le morin fond, se colore en rouge brun, exale de l'eau et un liquide qui cristallise par le refroidissement en petites aiguilles d'un jaune roux qui paraissent être du morin non altéré; enfin, il se dégage une vapeur huileuse et des gaz. Il reste un charbon léger.

La matière jaune que les bûches renferment quelquefois est presque entièrement formée de morin, ainsi qu'on le reconnaît en la traitant par l'éther; elle offre le moyen le plus simple de se procurer du morin cristallisé.

La matière d'un blanc rosé contenue quelquefois dans les bûches, traitée par l'éther, laisse une matière rouge qui lui donne la nuance couleur de chair et l'on obtient une solution d'un jaune un peu plus verdâtre qui, étant évaporée, laisse des cristaux moins colorés que ne le sont ceux du morin. Si on a fractionné l'éther, les cristaux, du second lavage sont moins jaunes que ceux du premier. En outre, en lavant les plus jaunes sur un filtre avec de l'eau, on les blanchit. Cependant, on ne les obtient pas parfaitement incolores.

Ce nouveau produit, désigné par le nom de *morin blanc*, a une saveur douçâtre, astringente et amère bien plus faible que celle du morin. Il a moins d'action sur la colle de poisson; il devient d'un jaune plus foncé par les alcalis; la baryte ne le précipite pas; il précipite sur le champ l'acétate de cuivre en flocons jaunes, tandis que la solution de morin ne le précipite qu'à la longue. Sa solution devient d'un rouge grenat par le sulfate de peroxide de fer, tandis que celle du morin devient verte.

L'acide sulfurique concentré fait passer sa solution au jaune roux, tandis qu'il fait passer celle du morin au jaune brillant.

Enfin, le morin blanc se comporte, à la distillation, à peu près comme le morin, sauf que le produit cristallin qu'il fournit est moins foncé et qu'il donne une couleur rouge grenat avec le sulfate de peroxide de fer.

Si on met de la laine et de la soie alunées dans de l'eau saturée de chacune des matières colorantes qu'on vient d'indiquer, à la température de 12 à 16°, elles se colorent assez rapidement. Le morin donne un jaune un peu moins verdâtre que le morin blanc et le morin rouge donne une couleur orangée terne.

Enfin la soie mordancée avec le sulfate de peroxide de fer prend dans le morin une couleur olive, dans le morin rouge une couleur plus foncée et dans le blanc, une couleur marron clair.

QUERCITRON.

C'est au docteur Bancroft que l'on doit la découverte, en 1786, de la matière colorante, contenue dans l'écorce intérieure du *Quercus nicra* que l'on nomme encore *digitata* ou *tinctoria*. Cet arbre, qui est de la famille des Amentacées, se trouve en grande abondance dans les forêts de l'Amérique, dans la Caroline, la Pensylvanie et la Géorgie, où il atteint souvent une hauteur de 30 mètres. On peut en voir de nombreux spécimens dans les plantations du bois de Boulogne, du jardin du Petit-Trianon, à Versailles, et de plusieurs parcs de la Seine-Inférieure. Il doit son nom de *nigra* à la couleur de la partie extérieure de l'écorce, qui ne sert pas à la préparation du quercitron, et que l'on a soin de détacher quand on fabrique le produit qui se trouve dans le commerce sous cette dernière dénomination. On fait moudre l'écorce,

ainsi nettoyée, sous de fortes meules : elle se divise en poudre fine et en filaments fibreux jaunes que l'on recueille séparément pour les vendre à des prix différents, car la poudre renferme environ le double de matière colorante.

C'est à M. Chevreul que l'on doit l'isolement de cette dernière, à laquelle il a donné le nom de *quercitrine*. Il la prépare en abandonnant à elle-même une décoction de quercitron, marquant 2° à 4° à l'aréomètre de Baumé qui la laisse déposer, au bout de quelques jours, sous la forme de petits cristaux grenus jaunes, très solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'éther et dans l'eau, qu'ils colorent en jaune clair. La solution aqueuse du quercitron après sa séparation du quercitrine, se colore à la longue en brun rouge et se prend, au bout d'un certain temps, en une masse composée de caillots bruns.

Une décoction de quercitron se comporte de la manière suivante, quand on la soumet à l'action de divers réactifs : la potasse, la soude et l'ammoniaque rendent sa couleur plus foncée, sans y produire de précipité ; la haldéhyde, la strontiane et la chaux y produisent, après en avoir foncé la teinte, un précipité floconneux d'un jaune roux, ce qui n'arrive pas quand ces bases agissent sur une solution de bois de Cuba : le chlorure de baryum, les chlorures d'étain, l'acétate de plomb et l'acétate de cuivre, ainsi que le nitrate d'argent, y forment des précipités jaunes qui tirent sur le roux ou sur le vert ; l'alun y produit un léger précipité jaune moins abondant que celui que produit le même sel dans une décoction de cuba ; les sels de fer la colorent en vert plus ou moins foncé, l'oxyde de fer est en partie réduit, et il se forme un précipité olive ; la plupart des acides puissants, tels que l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide arsénique, éclaircissent la couleur et y produisent des précipités floconneux, qui sont quelquefois solubles dans un excès d'acide ; l'acide acétique éclaircit la dissolution et la rend plus transparente ; la gélatine y produit d'abondants flocons, formés par une variété de tannin qui ne produit pas l'acide gallique, tout en réagissant sur les

sels de fer comme le tannin ordinaire; telles sont les principales réactions au moyen desquelles on peut reconnaître une décoction de quercitron.

La matière colorante, à laquelle M. Chevreul a donné le nom de *quercitrine*, a été préparée par M. Bolley, en épuisant le quercitron par l'alcool à 84°, en ajoutant à la solution alcoolique de la gélatine pour précipiter le tannin, et en évaporant le liquide restant, qui laisse un résidu cristallin que l'on purifie au moyen de plusieurs cristallisations successives obtenues par l'alcool. M. Bolley lui a donné le nom de *quercitrine*, à cause de sa réaction acide et de la facilité avec laquelle il se combine avec les bases.

Le quercitrine ou acide quercitrique est soluble dans cinq parties d'alcool, peu soluble dans l'éther et dans l'eau froide, soluble dans vingt-cinq parties d'eau bouillante, soluble en jaune sale dans l'ammoniaque et les alcalis. La solution acqueuse se comporte, avec les différents réactifs, à peu près de la même manière qu'une décoction de quercitron, et sa coloration par les sels que j'ai déjà indiqués est la même, mais plus pure.

L'aspect de la poudre de quercitron est cristallin, quelquefois nacré, et quand on l'examine au microscope, elle paraît former de petits cristaux tabellaires. La dissolution aqueuse s'altère par l'évaporation, et sa distillation sèche produit un résidu de charbon et un sublimé jaune.

Sa composition chimique, déduite par MM. Chevreul et Bolley de sa composition avec l'oxyde de plomb, peut être représentée par la formule

$$C^{16}\ H^{16}\ O^{9}$$

tandis que celle que l'on adopterait, d'après les belles recherches de M. Hasliwetz, serait:

$$C^{33}\ H^{30}\ O^{17}\ \text{plus}\ H^{2}\ O$$

La dissolution aqueuse du quercitrine, aciduléе de 1/10 d'acide sulfurique et portée à l'ébulition, se trouble bientôt, et des flocons abondants, d'une couleur jaune foncée, se

déposent au fond du vase. M. Rigaud, qui observa la décomposition du quercitrine, donna le nom de *quercétine* à la manière jaune ainsi obtenue, et il reconnut dans le liquide filtré la présence d'une matière sucrée, qui, d'après Zammimer, pourrait être représentée par C^6 H^6 O^{12}, qui est la formule de la glucose.

Le quercitrine serait donc un glucoside, composé de quercétine, tandis que MM. Hasliwetz et Pfaundler ont cru reconnaître dans la matière sucrée, combinée avec la quercétine, un sucre analogue au sucre de canne, isomère de la mannite et de la dulcite; mais cette différence d'opinion provient sans doute, d'après ces chimistes, de la différence qui existe entre les divers quercitrons, et la quercétine aurait d'après leurs analyses une composition constante. C'est à la découverte de ce corps par M. Rigaud, que l'industrie doit les applications que M. Duperray, fabricant à Rouen, en fit en 1849, et que renouvela plus tard Leeshing, en faisant bouillir le quercitron du commerce dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique. MM. Schæffer, Schlumberger de Mulhouse, mirent aussi ces observations à profit pour produire une quercétine industrielle dont le pouvoir tinctorial est le triple de celui du quercitron.

Cette quercétine n'a cependant pas reçu un emploi général dans la teinture de l'impression des étoffes, et je lui préfère la *flavine*, qui est un produit importé d'Amérique et qui possède une puissance colorante quinze fois plus grande que celle du quercitron. La flavine n'est probablement qu'une espèce de quercitrine préparée d'une manière particulière, où, d'après les recherches de MM. Bolley, Brunnet et Kœnig, un mélange de quercitrine et de quercétine. Il suffit, en effet, de faire bouillir la flavine dans de l'eau, de filtrer la dissolution chaude pour obtenir par le refroidissement de cette dernière des cristaux nacrés de quercitrine.

Il résulte de ce court exposé que, malgré les nombreuses et savantes recherches des chimistes que je viens de citer, l'on n'est pas encore fixé sur la nature véritable de la

matière colorante du quercitron. Il y a cependant un grand pas de fait dans cette voie, et les beaux travaux de MM. Hasliwetz, Pfaundler, Rigaud ont contribué, par l'observation de faits nouveaux, à faire reconnaître une composition stable à la quercétine, qui forme des compositions cristallisables avec la potasse, la soude et l'oxyde de zinc.

La quercétine elle-même, traitée à chaud par l'hydrate de potasse et évaporée jusqu'à ce que sa solution aqueuse rougisse à l'air donne naissance à trois corps nouveaux : la phloroglucine, l'acide quercétique et la paradiscétine, tous susceptibles de cristallisation, et pouvant former des sels cristallisables.

Quand l'action de l'hydrate de potasse se prolonge au-delà du point indiqué plus haut, il se forme encore deux autres corps : l'acide quercimérique et l'acide protocathechique. Ce sont là les résultats les plus récents des travaux précités, et la nature de notre publication me force à renvoyer le lecteur aux savants auteurs eux-mêmes, s'ils veulent suivre ces résultats dans tous leurs détails.

Passons maintenant aux applications industrielles du quercitron à la teinture et à l'impression des tissus.

Teinture.

Le quercitron est employé surtout dans la teinture des fils et des tissus de coton, des étoffes de laine grossière et des étoffes de laine et coton mélangés. Les couleurs qu'il produit sont les jaunes, les mordorés, les grenats, les olives, les noirs, etc., et toutes les couleurs mixtes dans lesquelles il entre un principe jaune.

Jaunes et Verts.

Tissus de coton. Pour teindre le coton ou les tissus de coton et de lin en jaune, on mordance la matière avec de l'acétate d'alumine, au moyen du foulard, on sèche et on dégorge dans un bain d'eau rendue laiteuse par l'addition

d'un peu de craie, pour fixer l'alumine, puis on teint dans un bain de quercitron, dans lequel on a ajouté un peu de colle forte pour précipiter le tannin qui ternirait la nuance.

On peut aussi mordancer le tissu au sumac puis à l'alun ou au sulfate d'alumine, et teindre en quercitron.

La nuance ainsi obtenue est d'un jaune clair assez vif, et quand on teint ensuite les tissus dans une dissolution d'indigo, au moyen de la cuve d'indigo, on obtient des nuances vertes très solides, et qui résistent très bien à l'influence de la lumière solaire et à l'action du savon. Il est toujours préférable de teindre d'abord en bleu, puis en jaune ; dans ce cas les nuances sont plus vives et plus égales.

On emploie 25 kilos de quercitron en poudre, sur 120 kilos de coton, pour obtenir une nuance très-nourrie et franche.

Tissus de soie. On alune la soie, soit avec une dissolution d'alun, soit avec un mélange d'alun et de dissolution d'étain, et on teint avec 2 kilos de quercitron pour 10 kilos de soie, à la température de 40° environ ; la nuance obtenue ainsi est d'un jaune franc et vif.

Les soies teintes en bleu soluble ou en bleu de cuve, et teintes ensuite en jaune ou quercitron, prennent une bonne couleur verte ; cependant c'est généralement la gaude qui sert à la teinture de la soie. Les nuances qu'elle fournit sont plus belles et plus pures.

Tissus de laine. Les étoffes de laine, destinées à être teintes en jaune, ne doivent pas être blanchies au soufre, mais seulement bien nettoyées au savon et à la soude, puis on les teint dans un bain de tartre et de dissolution d'étain, pour les nuances vives : ce bain est composée de la manière suivante pour une pièce pesant 6 kilogrammes :

Dissolution d'étain pour ponceau .	1 litre.
Crême de tartre	0 k. 800 g.
Quercitron renfermé dans un sac .	5 k.

On fait bouillir le bain et on y entre la pièce en manœuvrant pendant une heure environ, on la relève ensuite sur le tourniquet, on la lisse et on l'abat pour la laver à l'eau courante ou dans la machine à laver.

Il est évident que l'on doit varier les proportions des sels et de la matière colorante, selon le degré d'intensité que l'on veut donner à la nuance du jaune. Quant on veut la faire virer à l'orange ou à la nuance capucine, on ajoute au bain de teinture de 80 à 100 grammes de cochenille en poudre ; c'est au teinturier à modifier son bain selon ses besoins.

Le quercitron ne donne pas de nuances aussi belle que le fustel, mais on s'en sert cependant pour les étoffes de laine de qualité commune, et surtout pour les laines en bottes.

Quand les laines ont été soufrées au blanchiment, il est préférable de se servir d'un mordant composé d'alun et de crême de tartre, car l'étain, en se combinant avec le soufre, forme un composé coloré qui ternit les nuances.

Pour teindre la laine en vert, on se sert généralement de cuba ; cependant on peut obtenir des nuances de vert assez vives, en suivant ce procédé : on mordance le tissu dans un bain contenant, pour 12 kilogr. de laine, 2 kilogr. d'alun, 1 kilogr. 250 gr. de crême de tartre et 125 gr. de dissolution d'étain pour ponceau ; on peut remplacer l'alun par 1 kilog. 250 gr. de sulfate d'alumine; on manœuvre les pièces au bouillon ; on abat, puis on ajoute, selon l'intensité du vert que l'on veut obtenir, depuis 150 gr. jusqu'à 1 k. 500 grammes de carmin d'indigo, bien mêlé à son poids d'eau bouillante, et une décoction de 400 gr. à 2 kilogr. 250 gr. de quercitron ; on mêle bien les substances dans le bain en le palliant, puis on entre les pièces et on les manœuvre à 8° C pendant une demi-heure à trois quarts d'heure.

Pour reconnaître si la nuance du vert est bien celle que l'on cherche à obtenir, il faut tordre un bout de lisière et comparer le bout tordu avec un échantillon type préalablement mouillé et tordu.

En variant les proportions des matières colorantes, on obtient toutes les nuances de vert.

Pour les nuances très foncées, on teint les pièces directement en mêlant dans le bain les pièces qui servent de mordant, avec la matière colorante ; on en augmente les proportions et on ajoute même au bain, pour donner plus d'intensité aux nuances, du curcuma et du sulfate d'indigo. Cette manière économique de faire monter la couleur ne devrait pas être employée, car le curcuma ne donne que des teintes fugaces, ne résistant que faiblement à l'influence de la lumière et de l'air.

Tissus de laine chaîne-coton. Quand on a une étoffe dont la trame est en laine et la chaîne en coton, on procède d'abord à la teinture du coton en bleu de Prusse, au moyen d'un mordançage au nitrate de fer, et d'une teinture à froid dans un bain de prussiate jaune aiguisé d'acide sulfurique; puis, quand la nuance du bleu est bien unie, on procède à la teinture du vert, comme pour les tissus de laine pure, en variant les proportions de la matière colorante jaune, d'après l'intensité du bleu primitif. Quelquefois il arrive que la couleur paraît piquée en bleu, cela prouverait que la couleur jaune n'aurait pas été fixée en quantité suffisante sur le coton, il faudrait alors reteindre ce dernier dans un bain jaune, composé de sumac et de quercitron ou de cuba ; on teint à 40° et l'on s'arrête quand la teinte est bien nourrie, sans piqûre.

Couleurs mixtes.

Le quercitron ne sert généralement qu'à la teinture du coton en couleur grenat, mordoré, acancha, choca, caroline, etc.

Nous verrons, en traitant de l'impression de ces couleurs sur des tissus de coton, de quelle manière on les obtient, quand on suit le procédé du placage dans un mordant précédant la teinture. Mais on peut suivre un procédé plus facile de teinture directe en opérant de la manière suivante :

On passe d'abord les pièces dans un bain de sumac, puis, après une demi-heure de manœuvre, on les retire et on les mordance dans un bain de pyrolignite de fer tiède, ou dans un bain composé de sulfate d'alumine ou de pyrolignite de fer. Selon les nuances que l'on veut obtenir, on procède, après ces deux opérations, à celle de la teinture proprement dite, dans une cuve d'eau contenant les différentes matières colorantes qui doivent produire les nuances voulues.

C'est ainsi qu'un mordançage avec du fer et de l'alumine et une teinture en quercitron pur produisent les nuances réséda quand l'alumine domine, les nuances thés quand c'est le fer qui est en plus grande quantité. En ajoutant à la teinture d'autres matières colorantes, telles que la garance, du campêche, du cachou, et en passant les tissus dans du bichromate de potasse, on obtient une grande variété de nuances que l'on peut modifier à l'infini.

Impression.

Tissus de coton. C'est surtout dans l'impression des tissus de coton que le quercitron trouve son emploi, soit dans la teinture des indiennes imprimées avec des mordants d'allumine et de fer, soit dans la fabrication des couleurs vapeur ou d'application. Je vais examiner ces différents genres de fabrication et les décrire successivement.

Fonds unis avec enlevage blanc.

Fond olive. On plaque les tissus au moyen de la machine à fouler avec l'un des mordants suivants, selon la force et la nuance de la couleur qu'on veut produire.

Olive n° 1.

Pyrolignite de fer à 5° B	2 litres
Acétate d'alumine à 7° B.	2 —
Eau un peu épaissie avec de l'amidon grillé.	8 —

Olive n° 2.

Pyrolignite de fer à 5° B.	4 litres
Acétate d'alumine à 7° B.	2 —
Eau un peu épaissie à l'amidon grillé.	8 —

Olive n° 3.

Pyrolignite de fer à 5° B.	2 litres
Acétate d'alumine à 7° B.	10 —
Eau épaissie.	16 —

Olive n° 4.

Pyrolignite de fer à 5° B.	2 litres
Acétate d'alumine à 7° B.	8 —
Eau épaissie.	14 —

Après le placage des pièces, on les suspend dans la chambre à oxyder, on imprime ensuite soit au rouleau, soit à la planche, une couleur enlevage plus ou moins acide, selon la force du mordant employé.

Ces enlevages se composent de cette manière :

Enlevage n° 1.

Acide oxalique.	500 gr.
Acide citrique.	125 —
Eau.	1 1/2 litre.
Amidon blanc.	0 kil. 375

Enlevage n° 2 G.

Acide oxalique.	600 gr.
Acide citrique.	123 —
Gomme.	1 kil. 625 —
Eau.	1 1/2 litre

Ces deux enlevages servent à des impressions sur des mordants très-forts ; on diminue la quantité des acides quand on doit agir sur des mordants faibles ; quand, au contraire, on opère sur des mordants plus forts, il faut ajouter de 30 à 45 grammes d'acide sulfurique à l'enlevage, au moment de s'en servir.

Après l'impression, on bouse comme à l'ordinaire dans la cuve à roulettes, en ayant soin d'ajouter de la craie au bain de bouse pour saturer les acides en excès, à mesure qu'ils se détachent de la pièce. On lave et on dégorge avec soin, puis on procède à la teinture.

On monte la cuve pour six pièces, avec 1 kil. d'extrait de quercitron à 15°, dissous préalablement dans de l'eau bouillante ; on entre à 40° et on arrive en une demi-heure à 70°, la teinture dure une heure environ, puis on blanchit les pièces, après les avoir bien lavées à la machine à dégorger, soit au moyen de passage dans une eau de son bouillante, soit au moyen du chlorage sec que j'ai indiqué pour le blanchiment des pièces teintes en noir au campêche.

On se sert aussi, pour obtenir les parties blanches d'un dessin avec fond, de couleurs d'impression réservant le blanc sous le mordant.

Dans ce cas, on imprime d'abord la réserve acide, on plaque le tissu au rouleau au moyen d'un cylindre gravé au *mille points* et on opère, comme pour toute autre pièce imprimée, avec un mordant.

On peut employer les mêmes mordants d'alumine et de fer, en augmentant leur force selon la gravure du dessin, en les épaississant convenablement, quand on veut produire des impressions sur fonds blancs. Le traitement est le même après l'impression, que celui que je viens d'indiquer pour les fonds plaqués. On peut avec ces mêmes mordants de fer et d'alumine, mélangés dans diverses proportions, obtenir d'autres nuances dérivées du quercitron quand on ajoute à celui-ci des matières colorantes diverses. Je vais indiquer de quelle manière on arrive à produire différentes nuances.

Américain. La proportion des matières colorantes est calculée pour 6 pièces de 50 mètres de longueur, et la manière d'opérer reste la même que j'ai indiqué pour la couleur olive :

Extrait de quercitron.	0 kil. 375
Écorce de grenadier	0 — 500
Sumac.	1 — 000

Teindre à 35° pendant 3/4 d'heure.

Nuance écrue.

Écorce de grenade.	0 kil. 500
Extrait de quercitron.	0 — 250

Teindre à 30°

Couleur caroline ou carmélite claire.

Écorce de grenade.	0 — kil. 750
Extrait de quercitron.	0 — 760
Garance d'Alsace FF.	2 — 500

Teindre pendant 1 heure de 30 à 75° c.

Carmélite claire avec impression d'un mordant d'alumine pour orange.

Extrait de quercitron	0 kil. 750
Écorce de grenade.	0 — 300
Graine de Perse.	0 — 400
Garance d'Alsace.	3 — 000

Carmélite foncée au rouleau : teinture pour quatre pièces en deux cuves.

1re teinture :

Quercitron.	1 kil.
Graine de Perse.	—

2e teinture.

Garance d'Alsace.	12 kil.

Teindre à 55°, jusqu'à ce que la couleur soit arrivée à la nuance désirée.

Nuance thé.

Extrait de quercitron.	0 kil. 750
Décoctn de campêche à 1°	6 — 000

Entrer à 40°, pousser en une demi-heure à 75° c; y rester un quart d'heure.

Bruyère.

Extrait de quercitron.	1 kil. 000
Graines de Perse.	1 — 500
Sumac.	2 — 000
Garance d'Alsace.	2 — 500

Entrer à 35° et pousser la température à 60° en trois quarts d'heure.

Il est évident que l'on peut varier les proportions des mordants employés, celle des matières colorantes, et obtenir ainsi une très grande diversité de nuances dérivées du quercitron.

On peut obtenir des fonds colorés, avec des dessins réservés en blanc d'une manière plus rapide et plus économique. Le mode de traitement que je vais décrire est mixte, et on peut le placer entre celui qui est suivi en imprimant un mordant et en teignant la pièce imprimée dans un bain colorant et celui où le mordant et la matière colorante sont mélangés, imprimés ensemble et fixés à la vapeur sur le tissu. On procède de la manière suivante :

On imprime soit à la main, soit à la perrotine ou au rouleau, la couleur réserve N sur les parties du dessin que l'on veut réserver en blanc ; puis, quand la couleur est bien sèche, on plaque les pièces à la machine à fouларder ou au rouleau, dans les couleurs composées d'après les formules. Après le séchage, on passe les pièces dans une cuve à roulettes, dans laquelle on a préparé un bain de craie additionné d'une solution de bichromate de potasse ; on lave ensuite les pièces, on les dégorge bien et on les sèche. On obtient ainsi des fonds d'une grande égalité et d'une grande fraîcheur de ton.

Les parties blanches n'ont pas besoin d'être nettoyées, et l'on évite ainsi les opérations longues et dispendieuses de la teinture et du blanchissage. On peut aussi passer les pièces dans un bain de vapeur et simplement les laver ; mais, dans ce dernier cas, il faut diminuer un peu la force des décoctions pour obtenir la nuance de même force.

GAUDE.

—

La gaude ou vaude *(reseda luteola)* est une plante annuelle qui se cultive dans toutes les parties de l'Europe pour les besoins de la teinture. Elle fournit une belle couleur jaune, qui existe plus particulièrement dans les sommités fleuries. Cette plante se trouve dans le commerce en bottes sèches ; examinée par M. Chevreul, elle lui a fourni un principe colorant auquel il donne le nom de *lutéoline.*

Une décoction faite pendant un quart d'heure, avec une partie de feuilles terminales, mêlées de capsules de gaude et 10 parties d'eau bouillante, dépose par le refroidissement, d'après M. Chevreul, des flocons d'un jaune légèrement brun olivâtre, qui sont formés *de lutéoléine, d'une matière cristallisable blanche, d'une matière azotée, d'oxide de fer, de chaux et de silice.*

Cette décoction filtrée après le refroidissement est d'un jaune un peu roux. Elle a une odeur désagréable et particulière, une saveur douçâtre et amère. Elle ne trouble que légèrement la colle de poisson ; elle est un peu acide au papier de tournesol. A ces caractères, M. Chevreul ajoute les suivants :

Elle renferme du sulfate de chaux et du chlorure de calcium en petite quantité, et beaucoup de sels solubles à base de chaux.

La potasse fait passer la couleur au jaune d'or un peu verdâtre. La baryte y fait un précipité floconneux d'un beau jaune. L'alun n'y fait qu'un léger précipité jaune. L'hydrochlorate de protoxide d'étain, et surtout l'acétate de plomb, y font des précipités jaunes plus abondants. Le précipité produit par l'acétate de cuivre est d'un roux tirant sur le vert. Le sulfate de protoxide de fer la colore en brun olivâtre, et n'y fait à la longue qu'un léger précipité brun. L'acide

sulfurique concentré la colore en roux et en précipite quelques flocons ; faible, cet acide ne fait que la troubler légèrement.

L'acide nitrique, sans la précipiter, en fonce la couleur. L'acide oxalique en précipite de l'oxalate de chaux, et la liqueur filtrée est d'un jaune très pâle. L'acide acétique, sans la précipiter, en affaiblit la couleur, mais beaucoup moins que l'acide oxalique. La dissolution aqueuse d'iode ne produit rien de remarquable. Un peu de chlore en fait passer la couleur au roux, et en précipite des flocons. Si on en met un excès, le roux disparaît et la liqueur repasse au jaune.

La lutéoline, matière colorante que M. Chevreul a extrait de la gaude, peut être sublimée en aiguilles; les plus longues sont transparentes et d'un jaune léger ; les plus petites, vues sur les parois du verre où elles se sont condensées, paraissent d'un jaune plus foncé, et ont un aspect velouté. Sa réaction sur le tournesol est plutôt acide qu'alcaline. Elle est très peu soluble dans l'eau, et quoiqu'elle colore à peine ce liquide, elle lui donne cependant la propriété de teindre la soie et la laine alunées qu'on y a plongés à une température peu élevée, en une belle couleur jaune verdâtre ou jonquille. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Une dissolution aqueuse de potasse la colore en un jaune d'or superbe qui, peu à peu, passe au jaune verdâtre, puis au roux, en absorbant l'oxigène. Les eaux de baryte, de strontiane, de chaux d'ammoniaque, se comportent d'une manière analogue.

L'acétate de plomb, l'alun, l'acétate de cuivre, précipitent sa solution aqueuse en jaune. Le sulfats de peroxide de fer la précipite en brun olivâtre.

L'acide sulfurique concentré y développe une couleur jaune, tirant sur le rouge plutôt que sur le vert. Il se produit peu à peu des flocons roux. L'acide nitrique concentré, dans lequel on la délaie, la dissout. La solution est d'un jaune orangé verdâtre ; elle précipite par l'eau.

La volatilité de cette matière colorante, ainsi que sa résistance à l'action des acides concentrés, la placent parmi les substances les plus stables de cet ordre, M. Chevreul a retrouvé, d'ailleurs, des propriétés fort analogues à la matière colorante du quercitron et du bois jaune.

En appliquant son procédé à la décoction de gaude, M. Preisser obtient une liqueur d'un jaune clair, qui, par le refroidissement, laisse déposer une multitude de paillettes d'un blanc jaunâtre. Quand on fait bouillir ce liquide avec quelques gouttes d'acide chromique sirupeux, on obtient par le refroidissement, de larges paillettes d'un jaune d'or, semblables à l'iodure de plomb, qui peuvent encore être obtenues par le contact un peu prolongé de l'air. La matière jaune est la lutéoline.

La lutéoline se présente sons la forme de paillettes blanches, solubles dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, solubles aussi dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est douçâtre avec un arrière goût amer.

Elle est volatile et laisse sublimer des aiguilles d'un jaune d'or, mélangées avec d'autres aiguilles moins colorées. Elle est sensiblement acide au tournesol.

L'acide sulfurique la dissout en prenant une couleur jaune clair. L'acide azotique agit de même à froid; à chaud, il la décompose.

Le sulfate de protoxide de fer la colore en jaune verdâtre très pâle ; le précipité se fonce au contact de l'air et devient brun olive.

L'acétate de plomb donne un précipité blanc, qui devient d'un jaune d'or à l'air.

La potasse, la soude et l'ammoniaque colorent la solution de lutéoline en beau jaune foncé, et au bout de vingt-quatre heures, la liqueur laisse déposer toute la matière colorante. Les eaux de baryte, de strontiane et de chaux se comportent de la même manière.

La gaude renferme du tannin qui, en se colorant à l'air par l'absorption de l'oxigène, forme cette matière rousse que M. Chevreul a trouvée dans la décoction de gaude.

CURCUMA.

TERRA MERITA. — SOUCHET OU SAFRAN DES INDES.
KIANG-HOANG.

—

Le curcuma du commerce est la racine, ou plutôt la tige souterraine, pulvérisée ou non, d'une plante de la famille des scitaminées (*curcuma tinctoria* ou *longa*).

Elle affecte tantôt la forme cylindrique, irrégulièrement allongée; tantôt celle de tubercules ovoïdes (curcuma rond). L'épiderme est gris jaunâtre, la partie interne est d'un beau jaune. Odeur forte; saveur chaude, aromatique et amère. Le curcuma pousse à l'état sauvage, aux Indes orientales, en Chine (Kiang-Hoang, à Madagascar, aux îles Barbades). On le cultive avec succès à Tabago, Java, Batavia, etc. Le produit du Bengale est le plus estimé.

On apprécie la richesse du produit par un essai de teinture, soit avec de la soie, soit avec de la laine.

D'après l'encyclopédie japonaise, il existe une autre variété de curcuma, appelée Yo-Kin, dont les fleurs sont blanches; la racine, grosse comme le doigt et longue d'un pouce, a des raies transversales comme celles du ventre d'une cigale. Elle est très estimée en Chine.

La racine du curcuma renferme, d'après Vogel et Pelletier, 1° du ligneux, 2° une fécule amylacée, 3° de la matière colorante jaune. J'y ai constaté également une grande quantité de produits pectiques.

Elle cède très difficilement son principe colorant à l'eau. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles, s'en emparent facilement.

La solution alcoolique de curcuma précipite en rouge par le sel d'étain, en rouge marron par l'acétate de plomb, en jaune rougeâtre par les sels de mercure; les sels de fer la colorent en brun.

Les alcalis la brunissent. Les acides étendus sont sans action ; les acides minéraux concentrés font virer la nuance au rouge.

Matière colorante du curcuma. — Curcumine.

La curcumine est encore peu étudiée, ou plutôt peu connue, malgré les travaux de Vogel et de Pelletier. Pour l'isoler, on épuise la racine pulvérisée par l'eau, on sèche et on enlève les principes gras et résineux, par le sulfure de carbone, qui ne touche pas à la curcumine. Le résidu peut être traité par l'alcool bouillant, ou par une lessive alcaline. Dans le premier cas, on évapore à sec et on reprend par l'éther qui dissout la matière colorante; dans le second, on précipite par l'acide chlorhydrique, on sèche le dépôt pectique de curcumine et on traite également par l'éther.

La matière colorante obtenue par l'évaporation de ce véhicule peut être purifiée davantage en précipitant, par l'acétate de plomb, la solution alcoolique, lavant et décomposant par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb mélangé de curcumine est séché et traité par l'éther.

C'est une masse translucide, amorphe, de couleur cannelle, jaune en poudre, fusible à 40°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, les alcalis et les acides concentrés. Les solutions alcalines sont rouge-brun. La curcumine subit, sous l'influence de l'acide borique, des modifications intéressantes étudiées récemment par M. E. Schlumberger.

On sait depuis longtemps que le papier dit de curcuma (papier coloré par immersion dans une solution alcoolique de curcuma), se colore en brun sous la double influence d'un acide minéral (ClH) et de l'acide borique; l'ammoniaque fait virer cette nuance au bleu.

Une solution alcoolique de curcumine, bouillie avec de l'acide borique, passe à l'orangé; l'eau précipite, après refroidissement, une poudre vermillon, formée d'une combinaison du pigment avec l'acide borique. Sous l'influence de

l'eau (action prolongée), cette combinaison se défait; l'acide borique se dissout, et il reste une matière résinoïde jaune, différente de la curcumine, car elle ne donne plus de coloration rouge avec l'acide borique et l'acide chlorhydrique et se dissout en gris verdâtre dans les alcalis (pseudo-curcumine).

La combinaison borique de curcumine se dissout en violet pourpré dans les alcalis; cette coloration passe rapidement au gris.

Une solution alcoolique de boro-curcumine, additionnée d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition, prend rapidement une teinte rouge de sang foncée. Par le refroidissement il se dépose un nouveau corps, tandis que l'acide borique reste en solution.

On purifie ce dernier par des lavages avec des mélanges d'eau et d'alcool, puis à l'eau pure, afin d'éliminer tout l'acide borique. On sèche le résidu, et on le dissout dans un mélange bouillant de deux parties d'alcool et d'une partie d'acide acétique, on filtre bouillant, et on laisse refroidir. La rosocyanine se sépare, tandis que la pseudo-curcumine qui l'accompagnait reste en solution; elle est séchée épuisée par l'éther qui enlève les dernières traces de substance jaune.

La rosocyanine pure se présente sous la forme d'une masse composée de fines aiguilles enchevêtrées, d'un reflet vert scarabée; elle est insoluble dans l'eau, l'éther et la benzine, très soluble dans l'alcool, auquel elle communique une magnifique couleur rose intense, comparable pour la richesse aux dissolutions de fuchsine. Cette liqueur passe au jaune persistant par une ébullition prolongée. L'ammoniaque colore en bleu pur magnifique les solutions alcooliques de rosocyanine; cette coloration n'est pas stable, et au bout de quelque temps, elle a fait place à un gris sale. Les acides la ramènent au rose. L'eau de chaux ou de baryte donne des précipités bleus.

C'est pour rappeler ces alternatives de coloration que M. Schlumberger donne à ce corps le nom de roséocyanine ou rosocyanine. Il ne contient pas d'acide borique. Les rela-

tions de composition qui relient la curcumine, la roséocyanine et la pseudo-curcumine ne sont pas connues, pas plus que la véritable composition de la curcumine.

Il est possible que les phénomènes de coloration offerts par la curcumine, qui passe au rouge et au bleu, puis de nouveau au jaune, sous l'influence d'agents peu énergiques, aient quelque rapport avec ce que l'on observe à l'époque de la floraison. On peut se demander, par exemple, si la roséocyanine de M. Schlumberger ne représente pas la matière colorante rouge des fleurs ou cyanine, étudiée par MM. Fremy et Cloëz, qui, comme elle, vire au bleu par les alcalis.

Si cette opinion probable devait se confirmer par une étude comparative plus détaillée, on aurait là un excellent moyen de préparer en grand la matière colorante rouge des fleurs, si difficile à obtenir directement.

Applications. — Le curcuma est très riche en matière colorante, mais la grande fugacité des teintes jaunes qu'il est susceptible de donner, en limite beaucoup l'emploi. On s'en sert pour colorer le bois, le papier, le beurre, les pommades. Les Indiens en font usage pour colorer le riz et aussi pour se teindre la peau.

Les chimistes préparent leur papier de curcuma, en immergeant du papier dans une solution alcoolique.

Ce papier est destiné à la recherche des alcalis ou de l'acide borique.

Les Chinois se servent du kiang-hoang pour teindre la soie en jaune. C'est la teinture la moins chère, mais aussi la plus fugace. A cet effet, on verse de l'eau bouillante sur le curcuma en poudre, on agite, on laisse reposer, puis on décante. C'est dans ce bain, acidulé avec du jus de citron, que l'on manœuvre la soie.

La matière colorante du curcuma se fixe directement sur soie, sur laine et sur coton, et il suffit à cet effet de passer le tissus dans une décoction bouillante de cette racine.

En imprimant une solution alcoolique ou acétique de curcumine, et en vaporisant, on fixe également la couleur.

On peut aussi imprimer une solution légèrement alcalinisée. M. Persoz a obtenu de bons résultats en imprimant une émulsion préparée avec du carbonate de soude et une solution de curcumine dans l'huile tournante. Après dessiccation, on passe en acide.

Si l'on fixe sur soie, par voie d'impression, des mordants d'alumine et de fer, et si l'on passe dans un bain de bois rouge et de curcuma, les parties mordancées se chargeront de rouge et de noir formées par la brésiline, et les fonds se teindront en jaune de curcuma.

INDIGO.

Les indigos du commerce ont été l'objet des recherches de nos plus grands chimistes anciens et modernes. M. Wurtz, dans son dictionnaire de chimie, M. Schutzenberg, dans son fameux ouvrage des matières colorantes, M. Persoz, M. Dumas et autres, ont traité cette matière et c'est grâce à eux que je pourrai fournir un aperçu complet sur l'indigo.

Produit tinctorial d'origine végétale, l'indigo doit sa couleur et ses applications importantes à un principe immédiat bleu connu sous le nom d'indigoline.

Les plantes qui fournissent l'indigo sont assez nombreuses et n'appartiennent pas toutes à la même famille. Aucune d'elles ne contient la matière colorante toute formée. C'est aux dépens d'un principe spécial, *incolore*, l'*indican*, et sous l'influence d'une fermentation spéciale que l'indigo prend naissance. — Les plantes à *indigoline* les plus importantes appartiennent à la famille des légumineuses et au genre *indigofera*.

Ce sont des plantes herbacées à tige ligneuse, peu élevées et rameuses dès la base; feuilles simples ou panachées, fleurs petites, réunies en grappes naissant à l'aisselle des feuilles, colorées en rouge, bleu et blanc. L'*indigofera tinctorial* a une tige unique, demi-ligneuse et lisse, droite, cylindrique, de la grosseur d'un doigt, de la hauteur de 1 mètre à 1 m. 50. La plante répand une odeur assez forte, vers le soir, dans les champs où on la cultive. Les feuilles ont un goût désagréable et se putréfient facilement dans l'eau.—La plante est originaire des royaumes de Cambaye ou du Cuzzerat, mais elle se cultive dans l'Indoustan, la Chine, l'île de Java, en général dans les Indes orientales. Les Espagnols l'ont transportée dans l'Amérique du Sud et aux Indes occidentales. Elle peut être acclimatée dans tous les pays chauds. L'*indigofera argentea* ou indigotier d'Egypte a des feuilles blanches couvertes d'un duvet; on le cultive en Egypte et en Arabie. — Aux Indes, la culture de l'indigofera se fait par semis dans une terre bien labourée, argilo-siliceuse. On sème, soit au printemps, soit en automne, suivant l'espèce de plantes, les unes poussant plus lentement et ayant besoin de rester plus longtemps en terre que les autres. La nature des terrains et la position par rapport aux rivières influent aussi sur l'époque de la mise en terre. Dans les terres basses sujettes aux inondations, l'indigo doit être prêt à la récolte au moment des crues et des inondations qui détruisent le produit en très peu de temps. C'est du reste à l'époque des pluies que le fabricant dispose d'assez d'eau pour commencer son travail et qu'il convient de commencer la coupe. C'est donc suivant l'élévation des terrains et le danger qu'il court d'être inondé qu'il faut régler le moment où l'on pourra couper la plante. Les parties les plus élevées sont ensemencées plusieurs semaines après les premières. — Les Chinois repiquent les jeunes plantes et les disposent en rangées parallèles et tenant toujours le terrain bien net de parasites. En enlevant les bourgeons floraux avant leur développement, on augmente la croissance des feuilles et, partant, le rendement en indigo, car c'est surtout dans les feuilles que se trouve la matière colorante.

Dans certaines localités on casse les feuilles qui ont acquis une teinte vert-bleu ; mais le plus souvent on coupe la plante entière à ras de terre, aux mois de juin ou de juillet, alors que les fleurs commencent à s'ouvrir, Ce qui reste repousse assez rapidement et peut fournir une seconde, une troisième, plus rarement une quatrième coupe. La quantité du produit diminue avec le numéro de la récolte. La plante ou *nil* une fois coupée à la faucille et réunie en paquets, est mise en travail le soir même. Le paquet est formé par le produit d'un espace de terre embrassé par une chaîne de 2 m. 75 de long. La valeur de la matière première change avec la nature du terrain. Ainsi, l'un produit une plante qui a beaucoup de tiges et peu de feuilles ; un autre donne, au contraire, beaucoup de feuilles et peu de tiges.

La richesse en matière colorante dépend de la quantité de feuilles, mais elle peut varier, à poids égaux de feuilles, suivant une foule de circonstances, atmosphériques et autres. On donne le nom d'indigoteries ou factoreries aux fabriques d'indigo de l'Inde (Bas Bengale).

M. A. Kœchlin-Schwartz a publié (*Bull. de la Soc. industrielle de Mulhouse. t. XXVIII, p. 307*), d'intéressantes données sur la préparation de l'indigo dans le Bas Bengale. Dans ce pays qui fournit d'excellent indigo, la *factorerie* renferme, outre les filtres, des presses, une chaudière, un séchoir et des réservoirs d'eau, deux rangées superposées de 15 à 20 cuves chacune. Ces cuves sont en maçonnerie murée en briques et recouvertes d'une forte couche de stuc très solide et très bien faite. Elles sont carrées, de 6 m. à 6 m. 50 de côté, sur 90 cent. à 1 m. de profondeur. La rangée de derrière est de 90 c. environ au-dessus de celle de devant. C'est dans la rangée supérieure que l'on fait fermenter la plante. Quand cette opération est terminée, on ouvre le robinet et le liquide coule dans la cuve inférieure. L'eau du Gange, relativement pure et par cela même très propre au travail, arrive par une prise d'eau dans des bassins de dépôt, où elle se clarifie; de là, elle est distribuée par un canal commun aux cuves de la rangée supérieure. La plante coupée le matin arrive l'après-

midi à l'indigoterie et le soir on charge les cuves. Une cuve contient 100 paquets bien rangés les uns à côté des autres; par-dessus, on met de grandes traverses de bois qu'on presse sur la plante au moyen de gros coins. Il faut que la plante soit bien serrée, sans quoi la fermentation ne marche pas bien. A la nuit tombante, on ouvre une vanne qui permet à l'eau de s'introduire dans les cuves et de les remplir jusqu'à submersion complète de la plante. La fermentation dure plus ou moins longtemps suivant la température; sa durée varie de 9 à 14 heures. Pour juger de la marche de l'opération, on soutire un peu de liquide dans la cuve inférieure. S'il est jaune-paille clair au moment de la sortie, il fournira un produit moins abondant, mais plus pur que s'il est jaune d'or trouble. Au moment de sa sortie de la cuve de fermentation, le liquide est jaune plus ou moins foncé. On laisse reposer quelques instants, puis douze hommes nus, armés de longs bambous entrent dans la cuve pour battre l'eau pendant qu'elle est encore chaude. Durant ce temps, on vide la cuve supérieure et on la nettoie pour l'opération suivante. Une cuve exige dix-sept ouvriers. On bat l'eau pendant 2 à 3 heures. Le liquide passe peu à peu au vert pâle et l'indigo se trouve en suspension sous forme de petits flocons. On laisse reposer une demi-heure, puis on décante peu à peu, en ôtant les uns après les autres les bouchons placés à différentes hauteurs. L'eau retourne à la rivière et le précipité sous forme de bouillie mince se rend par une rigole dans une fosse.

Au moyen d'une pompe à bras, on monte cette bouillie et on la fait cuire un moment, pour arrêter une seconde fermentation qui gâterait la qualité du produit en le rendant noir. On laisse reposer 20 heures environ; le lendemain matin, on recommence à cuire et on maintient l'ébullition pendant trois à quatre heures. De là on fait couler le dépôt bouillant sur un grand filtre où il s'égoutte. Ce filtre se compose d'une cuve en maçonnerie recouverte de stuc de 6 m. à 6 m. 50 de long sur 2 de large et 90 centimètres de profondeur. On la couvre de bambous sur lesquelles on étale des

nattes de joncs serrés et enfin une grande toile forte et tendue. Il reste sur celle-ci une pâte épaisse bleu foncée, presque noire. L'eau qui a coulé dans la cuve dépose de l'indigo passé à travers le filtre; on décante après repos et la partie trouble est cuite le lendemain avec de l'indigo frais. La pâte du filtre est introduite dans de petites caisses en bois, solides, percées de trous et garnies en dessus d'une toile de coton très forte. On recouvre d'un morceau d'étoffe, puis d'un couvercle en bois percé de petits trous et on soumet à l'action d'une presse à vis, en serrant peu à peu, pour faire écouler le plus d'eau possible. On retire de la boîte un pain ayant la dimension d'un pain de savon de Marseille. L'eau exprimée rentre dans la cuve à filtre pour être cuite avec de l'indigo frais. La dessiccation du pain demande à être faite lentement.

Le séchoir est un grand bâtiment en maçonnerie, assez élevé, percé de beaucoup d'ouvertures garnies de jalousies serrées, pour empêcher la lumière directe du soleil de pénétrer dans l'intérieur. On a même soin de l'entourer de grands arbres *touffus*. Les pains mettent de 3 à 5 jours à sécher, après quoi on les emballe dans de petites caisses et on les envoie à Calcutta, qui est le grand marché du Bengale.

Une cuve donne de 18 à 25 kilogrammes d'indigo si la plante est récoltée sur un terrain d'alluvion, et de 16 à 32 kilogrammes si elle provient d'un terrain glaiseux, mais dans ce cas, le produit est moins estimé. La plante fermentée ne sert plus que comme engrais; elle reprendrait racine si on la replantait; mais elle ne fournirait plus que des produits de qualité inférieure et dont la valeur ne couvrirait pas les frais. Les détails précédents s'appliquent aux fabriques dirigées par des planteurs Européens. Les indigènes opèrent à peu près de même, mais avec beaucoup moins de soins : aussi leurs produits sont-ils de qualité bien inférieure. Le produit moyen de la Présidence du Bengale est d'environ 4 millions de kilogrammes par an.

D'après Twist (Descuptio Gurreratae), on sèche dans le Guzzerat les feuilles d'indigotier au soleil; puis on les fait

macérer pendant 4 à 5 jours dans des cuves avec de l'eau pure, en remuant de temps à autre. Au bout de ce temps, on soutire le liquide, on laisse déposer et la bouillie passée à travers une toile grossière, puis filtrée, est séchée au soleil. Je ne sais si cette indication que l'on retrouve dans plusieurs ouvrages et notamment dans Gerhardt est erronée et dérive de faux renseignements; toujours est-il qu'elle est en contradiction avec la description authentique du procédé suivi au Bas Bengale. M. A. Kœchlin-Schwartz, qui raconte ce qu'il a vu lors d'un séjour de quelques semaines dans une des meilleures indigoteries, recommande formellement la dessiccation à l'ombre.

Ordinairement les paysans mélangent la pâte pure avec des terres de couleur bleue.

Les Chinois qui traitent la plante entière, ajoutent une certaine quantité de chaux éteinte, en poudre, au liquide de la macération et favorisent ainsi le dépôt. Suivant certains auteurs, ils sécheraient aussi au soleil. (Sloane; Trew, Ehret, Gartner, Lamarck, *Technologies;* — Plagne, *Ann. maritimes 1825;* — Vilmorin, *Journ. d'agric. pratique,* t. I, *p. 449;* — Hervy, *Journ. de pharm.,* t. XXVI, *p. 290.*)

Il y a dans les provinces méridionales des cultures d'*indigofera* très étendues, surtout dans le Kouan-Si, le Kouang-Toumg et le Fo-Kieu.

Les diverses espèces du genre *indigofera* servent presque seules à la préparation de l'indigo en raison de leur plus grande richesse en matière colorante. Les autres plantes susceptibles de produire de l'indigoline sont plus souvent utilisées directement dans la teinture en bleu que traitée pour indigo. Les plus importantes sont : le pastel *Isatis tinctoria,* le *Polygonum tinctorium,* ou renouée des teinturiers, le *Terium tinctorium,* ou laurier rose des teinturiers. Citons encore l'*Asclepias tingeus* (famille des asclépiadées), l'*Eupatorium tinctorium* (composées), le *Gulega tinctoria* (légumineuses); plusieurs espèces d'orchidées, dont la section fraîche se colore en bleu au contact de l'air (limodorum vera-

trifolium, etc.). Le pastel, voude, ou *isotis tinctoria*, est une plante biennale de la famille des crucifères. On enlève les feuilles au mois de juin de la seconde année, lorsque celles du bas commencent à jaunir. Il en repousse d'autres qui peuvent servir à une nouvelle récolte. Ces feuilles sont tantôt lavées et séchées pour servir directement à la teinture; souvent aussi on les réduit en pâte avec de l'eau et on dispose cette pâte en tas de 90 centimètres à un mètre de hauteur. Au bout de 15 jours, on façonne cette pâte en boules de quelques centimètres de diamètre que l'on sèche. Quelquefois la masse, triturée une seconde fois avec un peu d'eau, est soumise à une nouvelle fermentation, pendant laquelle il se développe de l'ammoniaque.

La préparation ainsi obtenue est appelée pastel ou voude. Les meilleurs produits viennent de Provence, du Languedoc, de la Normandie. On trouve aussi dans le commerce des feuilles de pastel en ballots. En Allemagne, on consomme presque exclusivement le pastel de Thuringe. Le pastel est fréquemment employé dans la teinture en mélange avec l'indigo ordinaire. Certains fabricants prétendent même qu'ils ne peuvent obtenir sans son concours de belles nuances. Les boules doivent être légères, à odeur douceâtre, de couleur verte ou vert jaunâtre à section grasse et luisante; frottées sur un papier, elles doivent laisser une marque verte. Elles gagnent en valeur tinctoriale avec la durée de leur conservation.

L'*Isatis indigolica*, Teinhoa-Teinching, croît dans la plupart des provinces de Chine et sert à la préparation d'une espèce d'indigo se vendant en pâte visqueuse qui, séchée, ne fournirait qu'une couleur noirâtre. Ce produit sert à la teinture en bleu à Canton, à Emouï, etc.

Le *Polygonum tinctorium* (renouée des teinturiers), est une plante herbacée de la famille des polygonées. On prépare avec les feuilles de cette plante, en Chine, une variété très estimée d'indigo : les feuilles elles-mêmes servent directement à la teinture. On a tenté de nombreux essais pour accli-

mater cette plante en Europe. L'opération par semis a bien réussi, mais le rendement en indigo (1/2 p. °/o en moyenne) a été trouvé trop faible pour que l'on ait donné suite à ces expériences (*Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse, t. XI, p. 186; t. XII, p. 216; t. XIX, p. 212*). M E. Schwartz fait de plus observer que l'indigo du *polygonum* n'a qu'une richesse colorante égale à la moitié de celle de l'indigo des Indes.

L'indigo retiré par les procédés décrits plus haut de diverses espèces du genre *indigofera* peut varier beaucoup, quant à sa richesse et à ses qualités tinctoriales. Ce produit, en effet, dont la préparation ne laisse pas que d'être délicate et exige beaucoup de soins, est fabriqué dans divers pays avec des plantes d'espèces différentes, récoltées dans des conditions atmosphériques changeant d'une année à l'autre et par des mains plus ou moins habiles. De là, les nombreuses qualités d'indigo qui sont connues dans le commerce. Girardin (*Traité de chimie technologique, t. II, p. 604*) donne une nomenclature très complète des indigos, en les classant d'après leur origine; ce sont :

1° Les indigos d'Asie (Bengale, Oude, Coromandel;)

2° Les indigos d'Afrique (Égypte, Ile de France, Sénégal);

3° Les indigos d'Amérique (Guatémala, Caraque, Mexique, Brésil, Carolines, Antilles).

Les trois variétés les plus estimées sont : le Java, le Bengale et le Guatémala.

Indigos Java. — Ils se distinguent, en général, par la grande pureté de leur matière colorante ; ils renferment le minimum de matière organique extractive. Si malgré cela ils n'atteignent pas toujours une forte teneur en indigoline, cela tient à la présence des substances siliceuses minérales mélangées à la pâte. Leur pâte est molle, ils happent à la langue; densité faible; couleur bleu pur, tendre et cendré dans les sortes les moins riches et d'un magnifique bleu violet dans les qualités supérieures; ces dernières prennent aussi un beau cuivré par le frottement de l'ongle. Ils se placent sans contredit au premier rang parmi tous les indigos,

au moins sous le rapport de la finesse et de la beauté, si ce n'est pour la teneur en indigoline. Ils sont très-propres à servir à la fabrication du carmin d'indigo. Aussi, sont-ils recherchés pour cet usage. Ils se présentent généralement en carreaux applatis ou cubiques et arrivent en petites caisses de 20 à 60 kil.

Indigo Bengale. — C'est l'indigo par excellence, car, c'est dans cette espèce que l'on trouve les qualités les plus variées depuis les plus belles et les plus riches jusqu'aux plus ordinaires. L'indigo Bengale arrive ordinairement, quand il n'a pas été modifié par une avarie quelconque, sous la forme de gros morceaux prismatiques, emballés dans des caisses en bois de la contenance de 130 à 140 kilogr. Les qualités supérieures sont d'un bleu violet foncé, à pâte fine et unie; ils happent à la langue; se laissent facilement pulvériser et prennent un beau cuivré sous le frottement de l'ongle. Leur cassure fraîche offre un magnifique reflet bleu pourpré. Leur teneur en indigoline ne dépasse cependant pas 72 p. %. Viennent ensuite les indigos violet rouge à ton pourpre, à cassure plus unie et plus luisante : ils sont plus denses et plus durs. Le ton rougeâtre dérive de la présence d'une plus grande quantité de matière extractive brune et rouge. Ces qualités ne sont pas à dédaigner. C'est parmi elles que l'on trouve d'ordinaire les indigos donnant les meilleures cuves. Il semble en effet que le brun et le rouge d'indigo jouent un certain rôle dans la teinture en cuve ; probablement il se dissout et se fixe sur tissu en même temps que l'indigoline pour renforcer la nuance. Le fait est que la plupart des teinturiers préfèrent les indigos rouges aux autres. On rencontre aussi parmi les bengales l'espèce bleu-clair moins riche en matière colorante, mais aussi plus exempte de substances extractives. L'impureté est constituée par des matières minérales. Elle est moins dense, happe fortement à la langue et ne prend pas autant de cuivré que les espèces précédentes. Les plus mauvaises qualités du Bengale, comme dans toute espèce d'indigo, sont les bleus clairs tirant sur le grisâtre ou le verdâtre. Cette coloration dénote la présence d'une grande quantité de matière extractive différente du brun d'indigo

qui caractérise les variétés rouges. Ces indigos sont durs et denses ; happent peu ou point à la langue et ne prennent pas de reflets cuivrés. Les connaisseurs habiles admettent jusqu'à 43 variétés d'indigo Bengale. Les plus importantes se classant dans l'une des trois catégories mentionnées plus haut, sont :

1° Indigo bleu surfin, léger ou flottant. Pierres cubiques ou carreaux de 5 et 8 centimètres de côté. Couleur bleu vif, léger, friable, spongieux, adhérent à la langue, doux au toucher, cuivrant sous l'ongle ; pâte nette et pure ;

2° Indigo fin bleu. Comme le précédent. Couleur un peu moins vive ;

3° Indigo bleu violet. Un peu moins léger et friable. Nuance bleu violacé ;

4° Indigo surfin violet ;

5° Indigo surfin pourpre ;

6° Indigo fin violet ;

7° Indigo bon violet ;

8° Indigo violet rouge ;

9° Indigo violet ardoise ;

10° Indigo bon rouge tendre ;

11° Indigo bon rouge ;

12° Indigo fin cuivré, bon cuivré, cuivré ordinaire, bas cuivré.

Indigos d'Oude ou de Coromandel. — Fabriqués dans une province intérieure de l'Indoustan, en pierres dures un peu cassantes. Pesants, se rapprochent des moyennes qualités de Bengale. On les distingue en violet, cuivré, ordinaire.

Indigos Manille. — Légers, en pierres cubiques ou en carreaux plats ou en morceaux irréguliers. Bleu clair franc ; pâte fine. Ils font effervescence avec les acides (à cause des carbonates de chaux). Ils rendent peu en teinture et sont plus particulièrement employés à l'azurage. Leur pauvreté dérive de la présence d'une terre légère incorporée à la pâte. Caisses de 50 à 60 kilogrammes.

Indigos Madras. -- Fin bleu, bleu violet mélangé, ordinaire. Caisses de 80 à 90 kilogrammes. Moins riches, aussi légers que les bengales ; happent peu à la langue. Barreaux cubiques, offrant l'empreinte de la toile sur laquelle reposait la pâte avant la dessiccation.

Indigos d'Amérique. — Guatémala. — Ils sont ordinairement en petits morceaux irréguliers de forme et de grandeur et arrivent en surons de peau ayant à peu près la contenance des caisses du Bengale. Exception faite de cette forme extérieure complètement différente, ces indigos se rapprochent beaucoup de ceux du Bengale. On y rencontre les mêmes qualités, seulement elles sont souvent plus mélangées. Le bleu clair léger et plus rare et, quand on le rencontre, il est plus pauvre en matière colorante. Dans cette espèce, il faut se tenir en garde des rouges qui contiennent souvent une forte proportion de matière extractive brune. Il n'est pas rare de trouver parmi les guatémalas de très beaux échantillons bleu violet, le cédant à peine aux plus riches bengales. Malheureusement, cette marchandise supérieure est ordinairement mélangée des espèces inférieures ; on les distingue en :

Indigo guatémala flor. — Bleu vif; pâte unie, tendre, légère ;

Indigo guatémala sobresaliente. — Moins léger ; pâte plus ferme, bleu moins beau ;

Indigo corte. — Pâte plus ferme, plus pesante, couleur rouge cuivre ;

Caraques. — Ressemblent beaucoup aux guatémalas ; leurs qualités ou espèces se désignent par des noms analogues. Arrivent en surons de 60 à 70 kilogr.

En général, ils sont moins estimés que les précédents.

Mexiques. — Tiennent un rang intermédiaire entre les guatémalas et les caraques.

Brésils. — Petits parallipipèdes rectangulaires ou morceaux irréguliers à cassure nette, pâte ferme, rouge cuivré plus ou moins vif. D'un gris verdâtre à l'extérieur.

Carolines. — Petits carreaux gris à l'extérieur. Ils sont bien supérieurs aux précédents.

Indigos d'Afrique. — Egypte. — Fabriqués depuis 25 ans environ. Carreaux plats, pâte fine, assez légère, violet tirant sur le bleu ou bleu pur. On les distingue en bon violet et rouge ou en fin bleu.

Indigos de l'Ile de France et du Sénégal. — Rares dans le commerce; généralement de bonne qualité.

Les indigos de qualités inférieures caractérisés par une couleur sale tirant plus ou moins sur le verdâtre, par une pâte grossière, inégale, très dure, ne happant pas à la langue et ne cuivrant pas par le frottement, ne sont jamais employés avec avantage, même malgré leur bas prix. Il faut, dans ce cas, se guider uniquement d'après les résultats de l'analyse. Ainsi, on rencontre dans le commerce des échantillons dont la richesse en indigoline ne dépasse pas 12 à 14 p. 0/0. La présence d'une aussi forte proportion de matières étrangères entrave la réduction de l'indigoline; ces substances en s'ajoutant aux dépôts des cuves occasionnent des pertes de matières colorantes. Dans tous les cas, il faut rejeter ces indigos dans le montage des cuves à froid, servant à la teinture du coton et du lin. Ce sont les variétés moyennes de Bengale et de Guatémala et surtout les variétés rouges qui donnent pour cette application les résultats les plus avantageux. Les qualités inférieures dont on vient de parler offrent moins d'inconvénient pour le montage des cuves à chaud employées pour la teinture des laines et c'est même là leur principal usage. Dans l'impression, les espèces supérieures et moyennes sont aussi à rechercher. Outre les dénominations précédemment énumérées, fondées sur le pays de fabrication, la couleur et les propriétés physiques de l'indigo, on se sert encore dans le commerce de diverses expressions, telles que :

Indigo sablé (contenant des matières terreuses);

Indigo rubané (offrant des différences de coloration disposées par bandes) ;

Indigo piqueté (couleur pointillée);

Indigo brûlé (l'indigo se réduit en fragments noirs sous la pression de la main);

Indigo grand cassé (les carreaux sont brisés en plusieurs gros fragments);

Indigo demi-pierré (les carreaux sont brisés en deux);

Indigo en grabeaux (les carreaux sont brisés en petits fragments);

Indigo froid (ne happe pas à la langue).

GARANCE.

Ce produit joue aujourd'hui un si grand rôle dans la teinture et dans l'impression, que j'ai cherché dans beaucoup d'ouvrages anciens et modernes et consulté les chimistes les plus en renom, pour pouvoir donner le plus de détails possible. Il ne sera pas sans intérêt de savoir comment la plante se cultive et comment on la travaille pour la mettre dans le commerce; je donnerai comme pour la cochenille les procédés pour distinguer les bonnes des mauvaises qualités de la garance et les moyens d'essayer le colorant. Comme pour le campêche, la cochenille, je crois utile et agréable d'initier mes lecteurs, non seulement sur l'emploi d'une matière, mais je tiens à les conduire suivant toutes les transformations du colorant depuis sa naissance, si j'ose m'exprimer ainsi, jusqu'au moment de son emploi. Il importe peu au teinturier de savoir si la garance vient de la Chine ou de la France, comme il lui est indifférent si la cochenille est semée comme le blé ou qu'on la cultive sur le nopal, mais pour le teinturier et le fabricant intelligent il sera intéressant de connaître la culture, la préparation, etc., de

tout ce qu'il emploie. Guidé par ce principe, je n'hésiterai pas à être un peu long dans mes articles, pour faire connaître tout ce que la science a su découvrir jusqu'à présent.

La garance peut être considérée comme la matière tinctoriale la plus importante de toutes celles qu'emploient les fabricants d'indiennes; grâces à ses brillantes couleurs, à leur résistance sous l'action de la lumière et du savon, à la solidité qu'elles présentent dans les usages journaliers, ainsi qu'à la variété des nuances et des couleurs que l'on peut obtenir, la garance étant susceptible de donner des roses, des rouges, des violets et des noirs avec deux oxides métalliques, et malgré la concurrence que lui ont faites les couleurs d'aniline, la quantité de garance n'a jamais été aussi considérable que maintenant.

Historique. — La garance ou *rubia tinctorum* des botanistes est originaire de l'Asie moyenne et de l'Europe méridionale. Elle a été cultivée dans le levant depuis les temps les plus reculés, surtout aux environs d'Andrinople, de Smyrne et de l'Ile de Chypre. Au rapport de Dioscoride et de Pline, elle fut employée par les Egyptiens, les Perses et les Indiens.

On trouve encore parfois des tentures, des meubles et des nappes d'une origine assez ancienne et dont la beauté des couleurs atteste que ces peuples avaient une connaissance parfaite de la teinture par la garance.

Les Grecs et les Romains l'ont connue sous les noms d'erythrodunon et de rubia. Le mot français garance vient de verrantia ou garatia, nom qu'on donnait au moyen-âge à la racine, et qui signifie couleur rouge ou vraie couleur.

Du levant, elle fut importée en Italie, notamment en Toscane, puis enfin dans les Gaules. Vers le milieu du seizième siècle, les Hollandais s'emparèrent de ce genre de culture alors qu'elle avait de nouveau disparu en France. Charles-Quint la fit planter en Alsace, et Colbert dans le Comtat d'Avignon (1666), mais ce n'est que par les soins du secrétaire d'État Bertin (1789), que l'exploitation de la garance

s'établit réellement dans le midi de la France. D'après une autre version, on attribue à Franzen, propriétaire à Haguenau (1760), l'importation de la garance en Alsace, et à Joseph Althen, arménien catholique de Julfa, faubourg d'Ispahan (1762 à 1774), les premiers essais de culture dans le territoire d'Avignon.

La garance ne parut que plus tard dans le nord de l'Allemagne. De nos jours elle est exploitée dans un grand nombre de localités : dans les Deux-Siciles, la Toscane, la Turquie, les États Barbaresques, l'Autriche, le nord de l'Allemagne (Silésie), le Zollverein, l'Espagne, la Hollande, la Belgique, le Caucase, aux Indes orientales, dans les deux Amériques et dans l'Algérie.

En France, la localité où la garance était exploitée sur une grande échelle, est Avignon. En Alsace, le département du Bas-Rhin.

L'importance en France des garances étrangères s'élevait encore, en 1853, à 1,710,345 kilog.

Les espèces particulièrement cultivées dans ce pays sont :

Le rubia tinctorum, c'est le plus répandu ; le rubia difolia et le rubia peregrina.

Caractères botaniques du rubia tinctorum. — C'est une plante herbacée de la famille des rubiacées, groupe des rubiacées indigènes, parmi lesquelles se remarquent le gaillet gratteron, l'aspérule, la crucianelle ; sa tige est annuelle, à côtes, munie ainsi que les feuilles de petites pointes ou crochets qui la rendent rude et collante au toucher.

Feuilles lancéolées, opposées, rugueuses protégeant un bourgeon à leur aisselle; stipales dépourvues de bourgeons, et simulant un verticule de feuilles. Fleurs en cymes trichotomes, jaunâtres, hermaphrodites, rarement décliné par avortement; calice gamoséphale à tube adhérent à l'ovaire à lympe cinq fois denté. Pétales épigynes, soudées en corrolles, gamopétale quinquifide; étamines autant que de pétales, insérées sur le tube de la corrolle, filets libres

anthères biloculaires, introrses; pistil formé de deux carpelles; soudés en un ovaire adhérent au tube du calice biloculaire; ovules solitaires à l'angle interne de chaque loge, campylotropes; styles soudés presque jusqu'au sommet; stigmates terminaux, capités. Fruit dictyme, charnu, se séparant en deux coques indéhiscentes, monospores: graines adhérentes au péricarpe; plantule dicotylédonée, amphitrope dans un albumen cornée; radicule infère. Le fruit est d'abord rouge, puis noir.

La plante de la garance se compose de tiges très longues et de racines dont la longueur et la grosseur dépendent de l'âge et du terrain où la culture est faite. La racine est irrégulièrement ramifiée et munie de radicelles; elle atteint plusieurs décimètres de longueur et plonge assez profondément dans le sol.

Comme toutes les racines de ce genre, elle se compose de trois parties distinctes; la cadicule épidermique; l'anneau cortical, charnu et celluleux; la partie ligneuse, centrale et fibreuse. Le rapport entre les dimensions respectives de l'anneau et du centre ligneux varie avec l'âge et la hauteur de la racine.

En moyenne, M. Ed. Koechlin a trouvé pour 100 parties de racines fraîches :

Parties charnues 90,36, équivalant à 16,94 après dessiccation.

Parties ligneuses 9,64, équivalant à 4,68 après dessiccation.

Tout le pouvoir colorant de la plante est concentré dans la racine, et le nom de garance s'applique indifféramment à la plante entière ou à la racine séchée et moulue, telle qu'elle est livrée au commerce et à la consommation.

Les racines sont appelées alizaris.

Les produits les plus intéressants pour l'industrie de nos contrées viennent d'Avignon, d'Alsace, de Hollande et de

Belgique, et la plupart des résultats théoriques et pratiques consignés dans cette monographie, se rapportent à ces espèces de garance.

Culture de la garance dans le département du Vaucluse. — Les terres qui conviennent le mieux à cette culture sont d'anciens marais desséchés qui s'étendent de l'Isle à Entraignes, désignés sous le nom de Paluds. Ces terres contiennent une grande quantité d'humus et sont presqu'entièrement formées de carbonate de chaux; elles sont très friables; de couleur presque blanche pendant la sécheresse et bleuâtres lorsqu'elles sont imprégnées d'humidité. Elles renferment des débris de coquillages. M. H. Schlumberger, qui a analysé les terres des divers districts garanciers du comtat d'Avignon, a trouvé, pour 100 parties de terre séchée à 100° :

1° District du Palud.

Carbonate de chaux	93	90
Parties insolubles dans l'acide chlorhydrique,	6	5

Traces d'oxyde de fer.

2° Terre à garance rosée un peu plus foncée que celle du Palud.

Qualité supérieure.	Qualité inférieure.
38	7
50	90

Un peu d'oxyde de fer.

Les racines qui proviennent de ces terrains sont connues dans le commerce sous le nom d'alizaris Palud. Les alizaris d'Avignon se composent souvent de tiges et de racines; les tiges de la plante étant recouvertes toutes les années de terre, prennent l'apparence de la racine, sans en acquérir les propriétés tinctoriales, et le cultivateur qui augmente ainsi sa récolte en altère nécessairement la qualité.

Les alizaris Paluds sont très riches en matière tinctoriale et présentent une coloration rouge à l'intérieur, tandis que les racines cultivées dans les terrains argileux sont de couleur

jaune, se rapprochant plus ou moins des racines Paluds, selon que le sol dont elles proviennent se rapproche plus ou moins par sa composition des terrains paluds. Ces dernières sont connues dans le commerce sous le nom d'Alizaris rosés. En résumé le sol est d'autant plus favorable à cette culture qu'il réunit mieux les conditions de température, d'humidité et de ténacité nécessaires au développement de la plante. — La garance, cultivée dans un sol trop humide, est atteinte par une maladie redoutable, le farum, qui sévit avec force pendant les chaleurs de l'été, tandis que dans les terrains trop secs, la végétation est presque entièrement suspendue. La température paraît exercer ainsi une influence sur le développement de la plante, si l'on en juge par la coloration jaune des racines cultivées dans les pays montagneux; tandis que celles qui proviennent des terrains situés dans la plaine sont toutes plus ou moins colorées d'un jaune rougeâtre. Un sol meuble favorise non seulement le développement des racines pendant la végétation ; mais il facilite aussi beaucoup l'arrachage; opération coûteuse et qui figure pour un chiffre élevé dans le prix de revient de la garance.

Le sol, quelle que soit la nature, doit être défoncé soigneusement en automne à une profondeur de 60 à 70 centimètres et soumis dans cet état pendant l'hiver, aux influences atmosphériques.

Au mois de mars, on pratique une forte fumure et un labour croisé qui enterre l'engrais, on passe la herse et on sème.

Cette dernière opération s'effectue en ouvrant longitudinalement avec la houe à bras, des sillons ou raies dirigés du nord au midi, que l'on garnit de graines, en ayant soin de recouvrir le premier sillon avec la terre provenant du second, et ainsi de suite jusqu'au quatrième ou cinquième sillon qu'on n'ensemence pas; ce dernier étant destiné à fournir la terre nécessaire pour éloigner et chausser la plante pendant la saison rigoureuse.

Il faut environ 1 kilogramme 1/2 de graine pour ense-

mencer un are de terrain. Le prix moyen de la graine est de 50 centimes le kilogramme.

Lorsque la germination s'est opérée, c'est-à-dire au bout de quinze à vingt jours, si la sécheresse s'oppose à la sortie de la plumule, on passe sur le sol un rouleau garni de pointes ou un rateau destiné à gratter la surface et à faciliter ainsi la sortie de la jeune plante.

Dans quelques localités, au lieu de semer, on repique en automne de jeunes racines dans les sillons, en suivant l'ordre que nous venons d'indiquer pour les semis.

Pendant que la garance se développe, un grand nombre de plantes étrangères poussent dans la garancière. Il faut alors procéder au sarclage, c'est-à-dire arracher toutes les espèces parasites. Cette opération doit être renouvelée toutes les fois que des plantes étrangères se montrent dans le champ ensemencé. Après le sarclage vient l'éborgnage, opération qui consiste à rendre aux sillons la petite quantité de terre qui a pu leur être enlevée par le sarclage ; il a aussi pour but de chausser les tiges mises à nu par la pluie. Au commencement de l'hiver, on pratique le chaussage. Il consiste à recouvrir la plante d'une couche de terre de 10 à 15 centimètres d'épaisseur.

Au printemps, on renouvelle le sarclage. La floraison a lieu en juillet. Les graines sont récoltées vers le milieu du mois d'août, en coupant les tiges avec la faucille et en les exposant au soleil pendant deux ou trois jours, afin de faciliter la séparation de la graine qui s'effectue alors par un simple battage.

Les tiges et les feuilles constituent un excellent fourrage.

En novembre, la garance, alors âgée de dix-huit mois, est arrachée soit au louchet, soit à la charrue. Cependant quelques agriculteurs, peu nombreux, il est vrai, laissent leur garance une année de plus en terre. Après l'arrachage, on fait sécher la racine au soleil en l'étendant sur le sol.

A dix-huit mois, 5 ares et 84 centiares de terrain fournissent environ 800 kil. de racines fraîches qui se réduisent par la dessiccation à l'air à 200 kilog.

Le prix moyen de la racine de garance, séchée à l'air, est de 65 à 70 francs les 100 kil. Le département de Vaucluse livre annuellement à la consommation une quantité de garance représentant de 25 à 30 millions de francs.

Culture de la garance en Zélande. — On utilise pour cette culture des terrains d'alluvion couverts d'une couche de terre glaise à la hauteur d'environ deux mètres, nées du dépôt de limon à l'embouchure des rivières; ils contiennent beaucoup de matières organiques. Les terres de Hasselt servant à la culture des garances belges, ainsi que celles de Zélande, n'ont fourni à M. H. Schlumberger que peu ou point de calcaire. Lorsque le sol s'est assez élevé par le dépôt quotidien d'alluvions, pour pouvoir rester à découvert pendant les hautes marées et lorsqu'il commence à porter de l'herbe au lieu de joncs, on l'entoure d'une forte digue destinée à empêcher l'invasion des eaux de la mer pendant les orages; puis on le divise en champs par des fossés parallèles et on le cultive pendant une dizaine d'années avant d'y planter la garance.

Arrivée à ce point, la terre est labourée à une profondeur de trois décimètres; on l'applatit avec un rouleau et on la nettoie de toute mauvaise herbe.

Au mois d'avril, on divise le terrain en petits champs larges de 70 centimètres. Sur trois rangées transversales distantes de 30 centimètres, on plante quatre jeunes pousses à une distance respective de 12 centimètres. Ces pousses ou boutures se prennent sur la plante âgée d'une année, en enlevant deux articulations de la tige souterraine ou jaune et trois de la partie supérieure verte. La partie jaune est plongée dans une bouillie de terre arable et d'eau douce et plantée à une profondeur de 6 à 10 centimètres.

Pendant toute la durée de la culture, la terre doit être très propre et pas trop humide.

Après huit jours, on butte la jeune plante, opération que l'on répète encore vers le mois de juillet. En novembre, on fauche le sommet des plantes, si elles ont trop de verdure, et on les recouvre d'une couche de terre de 10 à 15 centimètres afin de les garantir du froid. Au printemps, le champ est découvert, nettoyé et traité comme la première année et, si on laisse trois ans en terre, il faut aussi couvrir le second hiver. Au mois d'avril, les plantes commencent à germer, en donnant 30 à 40 germes pour les quatre primitifs. La récolte se fait au mois d'août; les racines de deux ans ont pénétré dans le sol à une profondeur de 10 à 18 centimètres; celles de trois ans, à une profondeur de 16 à 20 centimètres.

La garance ne peut se cultiver à la même place que tous les dix ans, à cause de l'épuisement qu'elle fait éprouver au sol. — Le produit en garance de commerce de la Zélande, du Gelder et des contrées de la Meuse est de 6 millions de kilogr. en moyenne, et varie de 3 à 7 millions suivant la réussite.

Culture de la garance en Alsace. — En Alsace, les terrains consacrés à la culture de la garance sont généralement argilo-siliceux et dépourvus de calcaire. On opère par semis comme dans le département de Vaucluse ou par boutures ou provins comme en Hollande. — On y connaît trois variétés de garance qui, au dire de feu M. Nestler, professeur de botanique à Strasbourg, ne présentent pas entre elles de différences notables; ce sont : 1° la garance noire qui ne fleurit que rarement et ne produit jamais de graines; 2° la garance de Turquie, qui fleurit plus souvent et ne donne que de très petites graines; 3° la garance, plante nouvelle, provenant de semis récents; elle fleurit toujours et porte des graines assez fortes, semblables à celles de la garance d'Avignon dont elle provient.

Préparation de la poudre de garance, ou garance du commerce. — Le produit tinctorial préparé avec la racine de rubia tinctorum, porte dans le commerce le nom de

garance. Nous devons à M. Pernod, fabricant à Avignon, les renseignements suivants sur la préparation de cette substance importante :

Dans les environs d'Avignon, la racine de garance est soumise, immédiatement après l'arrachage, à la dessiccation à l'air. Il en est de même en Italie, en Espagne et en Algérie.

Dans le Caucase, on lave la garance à l'eau pour la débarrasser de la terre qui y est adhérente; elle est ensuite enfermée dans des silos dans lesquels on a préalablement brûlé quelques fagots de bois, on l'y recouvre de terre et on la laisse dans cet état pendant 5 ou 6 mois. Après le séjour en terre, la garance a perdu la presque totalité du sucre qu'elle renfermait, et il ne reste plus qu'à l'exposer à l'air pour en achever la dessiccation; celle-ci s'effectue alors avec la plus grande facilité.

Ainsi préparée, la garance est connue sous le nom de marena; elle possède une force colorante double de celles des garances d'Avignon.

En Alsace et en Hollande, la dessiccation se fait à l'étuve.

Telle qu'elle est livrée au commerce par les agriculteurs vauclusiens, la racine de garance, qu'on désigne avant sa trituration sous le nom d'alizaris, est loin d'être complètement sèche, elle renferme de 16 à 18 °/o d'eau, dont on ne peut la débarrasser que par un séjour de 24 à 48 heures dans une étuve chauffée à 50 ou 60° centigrades. Elle retient en outre 3 ou 4 °/o de terre et 2 à 3 °/o de menus débris ou radicelles dont la valeur tinctoriale est de beaucoup inférieure à celle des grosses racines.

Ces radicelles sont connues dans le commerce sous les noms de barbennes ou poils. Leur prix est de 10 à 12 francs les 100 kilog., lorsque celui des alizaris est de 65 à 70 francs.

Les alizaris du levant et de Naples arrivent sur le marché d'Avignon en balles carrées de 4 à 500 kilog. presqu'entièrement débarrassés de terre et de menus débris. Ils renferment 12 à 14 °/o d'eau qu'ils perdent dans l'étuve à 50 ou 60°.

Les alizaris d'Avignon sont livrés en balles de 90 à 100 kil.

Dans les fabriques on les entasse dans de vastes magasins à l'abri de l'humidité, où l'on peut les conserver pendant plusieurs années, sans qu'ils éprouvent d'autres altérations qu'une perte de poids résultant d'une dessiccation plus complète.

La préparation de la poudre de garance s'exécute très économiquement à l'aide de moteurs hydrauliques alimentés par les différentes branches de la fontaine de Vaucluse. Il n'existe pas moins de cinquante fabriques qui travaillent nuit et jour pendant 8 mois environ de l'année et qui triturent une quarantaine de millions de kilog. de racines, produisant trente-trois millions de kilog. de poudre de garance propre à la teinture.

Indépendamment de ces quantités, les fabriques de Vaucluse préparent encore toutes les racines qui leur arrivent de Naples et du levant. Celles de Naples sont plus particulièrement employées à Avignon à la fabrication de la garancine.

A cause de la persistance avec laquelle la garance retient l'humidité, elle ne peut être réduite en poudre sans avoir subi une dessiccation complète. C'est pourquoi on l'expose préalablement dans des étuves ou séchoirs construits en maçonnerie en briques, voûtés et munis de portes et volets en fer.

La forme, la capacité, ainsi que le nombre de ces étuves sont en rapport avec l'importance des établissements qu'elles desservent; elles sont divisées en deux étages formés par des grillages en bois ou en fer, et chauffées par la cheminée en briques ou en tôle d'un foyer alimenté par de la houille.

Cette cheminée fait le tour de l'étuve au rez-de-chaussée à une hauteur de 30 à 40 centimètres, et fournit la chaleur nécessaire pour entretenir le séchoir à 50 ou 60 degrés. Il existe une porte au rez-de-chaussée et au premier étage. Les étages communiquent entre eux par un escalier en bois qui facilite le service de l'étuve. La racine est étendue sur les

grillages du premier et du second étage en couches de 30 à 50 centimètres d'épaisseur et exposée pendant 24 ou 48 heures, selon l'épaisseur de la couche, à une température qui varie de 50 à 60 degrés. Les plus grandes précautions doivent être prises pour éviter les incendies qui se déclarent fréquemment dans les séchoirs.

Lorsque la racine est sèche, on ouvre la porte du premier étage qui communique avec la salle à rober et avec celle où sont établies les meules à triturer. La garance sortie de l'étuve est portée sous la meule.

Le robage a pour but de briser la racine en morceaux de 1 à 2 centimètres de longueur et de détacher l'épiderme ainsi que la terre. Il s'effectue à l'aide d'une petite meule en bois ou en pierre capable de réduire la garance en petits fragments, mais trop légère pour la pulvériser. On passe ensuite au blutoir à billon. Ce tamis est garni de toiles métalliques de diverses dimensions. La partie qui occupe la première moitié du blutoir porte une toile assez fine ne laissant passer que la terre. La seconde moitié garnie d'une toile métallique très grossière laisse passer l'épiderme, tandis que la garance en petits morceaux est rejetée par le dégorgeur du blutoir, complétement débarrassée de la terre et de l'épiderme. On retire de cette manière de 2 à 4 % du billon terreux et 2 à 3 % d'épiderme. Pour les qualités ordinaires, on ne retire de la garance que le billon.

Le produit ainsi préparé est porté sur des meules verticales en pierre, hautes de $1^{m}60$ à $1^{m}80$ sur 30 à 40 centimètres de large.

Elles sont mues avec une vitesse de 22 à 25 tours par minute. La poudre formée est tamisée à l'aide d'un blutoir plus ou moins fin selon qu'elle est destinée à être employée directement à la teinture ou à servir à la fabrication de la garancine.

Dans le premier cas, le blutoir doit être garni de toiles métalliques n°s 60 ou 70, tandis que le n° 50 suffit lorsque la trituration est faite en vue de la fabrication de la garancine.

La garance dite extra-fine, qui se compose presque entièrement de la partie ligneuse de la racine, s'obtient facilement en isolant les premiers produits de la trituration en grande partie composés de la substance corticale.

A cet effet, lorsque la racine préalablement débarrassée du billon a été à demi triturée, on la tamise afin de séparer les parties fines de celles qui ont échappé à l'action de la meule. Les premières, de couleur rouge brunâtre, constituent une bonne qualité de garance, très propre à la fabrication de la garancine; tandis que les dernières reprises par la meule jusqu'à complète pulvérisation, donnent une poudre rouge très brillante qui est employée en teinture pour produire certains genres délicats.

Après la trituration, on procède à un mélange intime de toutes les parties de la poudre, que l'on enferme dans de grosses barriques contenant de 1,000 à 1,100 kilog.

Ainsi préparée et conservée à l'abri de l'humidité, cette poudre peut être gardée pendant plusieurs années. Pour certains genres de fabrication, les teinturiers préfèrent celle qui a un an ou deux de tonneau; pour la fabrication de la garancine, il est indifférent de faire usage de garance vieille ou récente.

100 kilogrammes de racines séchées à l'air donnent de 80 à 83 kilogrammes de poudre.

Les racines paluds éprouvent à l'étuve une perte plus considérable que les racines rosées.

Le prix de revient de la trituration est de 2 francs à 2-50 par 100 kilogrammes de poudre, selon l'importance de la fabrication et la durée des travaux.

Les garances se distinguent par leur origine, suivant le climat, la nature du terrain, la culture et l'espèce; elles offrent des différences dans leur constitution chimique, leur pouvoir colorant et la solidité des teintes qu'elles fournissent. Nous examinerons ces variations après avoir pris une connaissance générale et approfondie de la composition de la garance.

Les produits d'une même localité portent des marques spéciales destinées à indiquer leur qualité. Ainsi, d'après M. Persoz, la garance d'Alsace reçoit les dénominations suivantes :

A. La garance SF ou surfine, qui provient des racines de choix dont on a enlevé les radicelles qui ont moins de cœur et de parties ligneuses jaunes ;

B. La garance FF ou fine, qui, provenant de la mouture de racines menues ou radicelles que l'on a retirées des racines employées à la préparation de la garance SF.

C. La garance O ou nulle, qui provient de la mouture du premier étuvage, ou des débris résultant du robage, ou enfin d'un mélange des deux ;

D. Deux autres garances CF et CFO qui proviennent du mélange de M F et de O ;

E. Sous le nom de SSF, il se vend quelques barils de poudre de pur ligneux (cœur de la racine). Cette qualité est employée pour quelques teintureries fines en laine et en soie et pour la préparation de la laque de garance.

La garance FF peut être considérée comme la poudre normale ; c'est aussi celle dont on fait le plus grand débit ; elle représente environ 90 % de la garance qui se fabrique en Alsace.

Les garances de Hollande reçoivent les dénominations suivantes :

La *garance robée fine*, qui, par sa préparation, correspond à la garance SF d'Alsace ;

La *garance petite robée* ou *moins robée*, qui correspond à la garance FF d'Alsace ;

La *garance non robée* ou *petite non robée*, qui correspond à la garance MF d'Alsace ;

Quant à la garance d'Avignon, elle reçut d'abord les mêmes dénominations que celles d'Alsace. On distinguait

seulement la poudre jaune qui se rapprochait le plus de la garance d'Alsace, de la poudre rouge ; puis on donna le nom de *garance épurée* à 3, 5, 10 et 15 % à un alizari, auquel par l'opération du robage, on enlève une certaine quantité d'épidermes, de chevelu et de radicelles ; et enfin, depuis un certain nombre d'années, on n'a pu ajouter assez de lettres à la suite les unes des autres pour rehausser la qualités des garances aux yeux des consommateurs. En sorte que l'on vendrait non-seulement des garances SFFF surfififines, mais encore des garances EX SFEF et l'on y ajoute un premier P pour indiquer l'origine (Palud) et un second P pour rappeler qu'elles sont *Palud pure*. On donne PP EX SFFF.

On est revenu heureusement de cette exagération, et les fabricants se contentent de nos jours d'une seule lettre pour désigner la qualité de leurs produits.

Pour la dénomination des couleurs d'aniline, cette exagération existe encore. Ainsi pour désigner du violet bleu, on emploie la lettre B, plus bleu BB, ainsi de suite, et il est ridicule de voir des prix-courants qui portent du violet BBBBBB. Comme pour les couleurs d'aniline, on voit tous les jours de nouvelles maisons faire le négoce de ces produits, il est à craindre que le teinturier ne soit obligé de compter jusqu'à 8 ou 10 B pour désigner une nuance très bleu ou très rouge.

La racine fraîche de la garance n'a pas les mêmes apparences ni les mêmes qualités que la poudre préparée. Ainsi, selon les expériences de M. Ed. Koechlin, en comprimant la partie charnue de la racine fraîche, on en retire une liqueur acide, de couleur jaune et qui rougit à l'air. Cette liqueur appliquée sur une toile mordancée à l'acétate d'alumine donne un rouge clair devenant rose terne par un passage au savon.

A la teinture les diverses parties de la racine fraîche (tiges, racine entière, partie charnue et partie ligneuse) ont toujours donné des nuances moins nourries que les mêmes parties desséchées ; enfin, en examinant au microscope une

tranche assez mince de racine fraîche, on ne peut y distinguer aucune trace de substance colorante séparée, le ligneux est très pôreux, comme dans tous les végétaux et la zone corticale charnue semble composée d'une substance mucilagineuse, liquide, contenu dans un réseau de filaments ligneux, sans aucun indice de porosité.

M. Decaisne, en examinant la racine vivante, est arrivé à des conclusions analogues. Il a trouvé que les cellules sont remplies d'un liquide jaune d'autant plus foncé et plus abondant que l'âge de la plante est plus avancé. Ce liquide jaune se convertit, au contact de l'air, en principes rouges insolubles.

Ce changement de teinte prouve que les matières colorantes subissent pendant la préparation de la poudre et par suite de l'accès de l'air, des modifications importantes que nous chercherons à analyser plus tard. Ces modifications se poursuivent même longtemps après la trituration, alors que le produit est enfermé dans les tonneaux.

Des dérivés commerciaux de la Garance.

La garance du commerce, employée dans des conditions convenables de concentration des bains, de température et en présence d'une proportion déterminée de craie naturellement renfermée dans le produit ou artificiellement ajoutée au bain, donne, avec les mordants d'alumine et de fer, des nuances très belles et très solides, si l'on a soin de soumettre le tissu teint à une série d'opérations connues sous le nom d'avivage. Elle présente d'un autre côté des inconvénients graves dépendant en partie des substances étrangères qui accompagnent la matière colorante. Ainsi, au sortir du bain de teinture, les rouges, les roses et les violets sont fortement ternis, parce que l'oxyde métallique a non seulement fixé l'alizarine et la purpurine, mais encore des matières jaunes et fauves. De plus, les parties blanches réservées par l'impression des mordants, sont salies par suite de la fixation de ces mêmes principes sur la fibre non mordancée, enfin,

pour utiliser toute la matière colorante libre et disponible, il est indispensable de faire monter progressivement et régulièrement la température du bain, faute de quoi, on éprouverait des pertes très sensibles.

Un autre désavantage offert par l'emploi de la garance, c'est que de toute façon, on n'utilise en teinture qu'une partie du colorant renfermé dans la racine. Près de la moitié se trouve dans un état de combinaison avec les sels calcaires (carbonates et pectates) et avec le ligneux qui ne permet pas de se dissoudre dans le bain et de venir se combiner avec les mordants du tissus. Il résulte de là que le dépôt formé dans les cuves épuisées contient encore de l'alizarine que l'on peut utiliser comme nous le verrons, en soumettant les résidus de la garance à un traitement convenable.

L'idée de débarrasser la garance de toutes les nuances étrangères nuisibles ou inutiles dans les opérations de teinture, a donc dû préoccuper de bonne heure les industriels qui se servent de cette précieuse matière colorante.

En effet, nous voyons dès le commencement de ce siècle, s'exécuter une foule de travaux dans le but de purifier la garance et d'isoler le principe utile dans son plus grand état de pureté.

Nous voyons également la Société industrielle provoquer de semblables recherches, en posant la question dans son programme des prix.

Avantages que présente la fleur de garance. — Suivant H. Schlumberger, rapporteur du comité de chimie, la propriété essentielle de la fleur de garance, celle qui a le plus contribué à généraliser si promptement son emploi, c'est la faculté qu'elle a de produire à la teinture des violets plus beaux et plus durs, quoique aussi solides que ceux fournis par la garance. Cet avantage est dû à ce que la fleur est débarrassée de toute les parties solubles, mucilagineuses, sucrées, acides, fauves, etc., qui accompagnent la garance et dont la combinaison avec les mordants de fer a une influence fâcheuse sur les violets quand elles sont encore présentes à

la teinture. La fleur produit aussi avec les mordants d'alumine et de fer des couleurs plus foncées que celles que donne la garance dans les mêmes circonstances.

On peut attribuer le fait à une action dissolvante exercée par les principes solubles de la garance sur les mordants pendant l'acte de la teinture. Cet affaiblissement des mordants par la garance est tel qu'avec la fleur on peut employer des mordants de quinze à vingt fois plus faibles pour obtenir la même intensité de couleur. Les nuances rouges et roses sont aussi éclatantes que celles que fournit la garance et semblent présenter plus de solidité. La fleur laisse un meilleur blanc après la teinture et permet aussi d'affaiblir et de diminuer les passages au savon en bain d'avivage. En outre, on peut passer un plus grand nombre de pièces dans le même bain; ce qui prouve une économie de temps et de combustible.

La teinture se fait plus régulièrement et n'est pas sujette aux pertes de matière colorante qui se présentent quelquefois, par suite d'un abaissement de température du bain avec la garance ordinaire.

Grâce à l'absence des principes solubles, on peut ajouter pendant la teinture même, une nouvelle dose de fleur, si l'on s'aperçoit que le bain n'est pas assez riche; ce qui ne peut se faire qu'avec la garance. On évite ainsi une nouvelle teinture des mêmes pièces, qui entraîne une perte de temps, de combustible et même de matière colorante.

Sous le rapport du transport et de sa conservation dans les magasins, la fleur de garance présente aussi des avantages, parce qu'elle fournit deux fois autant de matière colorante, sous le même poids, et qu'on n'aura plus à craindre les avaries provenant de l'action de l'humidité sur les matières solubles. Le mode de préparation de la fleur et le but que l'on atteint permettent de prévoir, ce que l'expérience vérifie pleinement, que dans l'emploi de ce produit, on n'arrive à utiliser, pas plus que dans la garance, la quantité assez considérable de matière colorante qui se trouve en combinaison intime avec les diverses parties du ligneux.

D'après les expériences de M. H. Schlumberger, 100 parties de fleur représentant 200 parties de garance, donnent par les résidus de teinture une perte nette de matière colorante qu'on peut estimer à 90 parties de garance, soit à 45 p. c. de la matière colorante sans compter ce qui a été emporté par les eaux du lavage. La perte avec la garance rosée est de 46,4 p. c. Il y a donc, sous ce rapport, équivalence parfaite, et la fleur à côté des nombreux avantages que nous venons de signaler, ne compte malheureusement pas celui de mieux utiliser la matière colorante. Les résidus de teinture doivent donc être repris et traités pour garanceux.

Une médaille d'or a été décernée par la Société industrielle de Mulhouse, à MM. Juliau et Roquer pour leur belle innovation.

Garancine. — (Ancienne fleur de garance de M. Lagier.) — Le principe de la fabrication de la garancine repose sur l'action qu'exerce l'acide sulfurique, plus ou moins concentré sur la garance lavée ou non lavée; non seulement une partie des produits du ligneux sont rendus solubles et détruits par cet agent énergique qui épargne les matières colorantes, ce qui enrichit le dérivé par concentration de la matière colorante, mais l'acide a, de plus, l'avantage de mettre en liberté le pigment combiné et inactif dans les conditions ordinaires, et provoque ainsi un gain réel très sensible.

L'idée de purifier et de concentrer la garance par un traitement à l'acide sulfurique, se trouve formulée dans un mémoire présenté en 1828 à la Société industrielle par MM. Robiquet et Colin, ainsi que dans les travaux de MM. Gaultier, De Claubry et Persoz.

MM. Robiquet et Colin proposent d'abord de traiter la garance d'Avignon avec son poids ou plus d'acide sulfurique concentré. Ils obtiennent ainsi un *charbon sulfurique* riche en matière colorante et susceptible de teindre après lavage et élimination complète de l'acide.

Ce premier produit n'a jamais été employé industriellement ni proposé sérieusement. Il a tout au plus servi à la

préparation d'extraits concentrés, soit par un traitement à l'alun bouillant, soit par l'alcool. (Colorine de MM. Lagier et Thomas.)

M. Henri Schlumberger, après avoir teint avec le charbon sulfurique, a constaté que les nuances rouges, violettes et noires, se développent très bien et que le fond de la toile ne se charge presque pas. La teinture ne fait de progrès que lorsque la température approche de l'ébullition.

Le 26 mai 1828, MM. Lagier, Robiquet et Colin prirent un brevet dont la description prouve qu'ils ont cherché à régulariser l'emploi de l'acide sulfurique de façon à obtenir un produit plus pratique et plus facile à préparer.

Ainsi, ils enlèvent par un lavage préalable les principes solubles de la garancine, d'où il résulte qu'on fabriquait de la fleur *pour garancine* longtemps avant de l'employer directement en teinture. La quantité d'acide sulfurique peut être diminuée, son effet n'étant plus neutralisé en partie par les matières sucrées. Il est mélangé à la masse encore humide, ce qui l'étend déjà; de plus cet acide est mélangé d'avance à une certaine proportion d'eau, on brasse et on porte à 100° par un courant de vapeur.

Telle est en résumé la méthode primitive de la fabrication de la garancine. Ce produit a trouvé beaucoup plus de difficultés et a mis plus de temps à se faire adopter que la fleur.

Pour préparer la garancine, de nos jours, on délaye la garance en poudre dans huit ou dix fois son poids d'eau acidulée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique (1 ou 2 kilogr. d'acide suffisent pour 100 kilogr. de poudre de garance). Ce lavage, qui a pour but de dissoudre et d'entraîner les principes solubles s'effectue comme pour la fleur dans de grands cuviers en bois recouverts à l'intérieur d'une chemise en laine servant de filtre et reposant sur un grillage au fond de la cuve. Après une macération de sept à huit heures, on ouvre le robinet et on laisse couler le liquide. Les eaux sont utilisées, comme celles de la fleur, à la fabrication de l'al-

cool. La matière pâteuse restée sur le filtre, est ensuite introduite dans une cuve en bois et additionnée d'une quantité d'eau suffisante pour en faire une bouillie un peu épaisse. On ajoute en outre pour 100 kilogr. de poudre de garance, 30 kilogr. d'acide sulfurique à 66° baumé ou 40 kilog. d'acide chlorhydrique, on mélange bien, on recouvre la cuve de son couvercle et on fait arriver dans la masse un jet de vapeur capable de maintenir pendant deux ou trois heures, à la température de l'ébullition. Lorsque la cuite est terminée, on jette la matière encore chaude dans un grand bassin à demi rempli d'eau froide et recouvert d'une chemise en laine servant de filtre. En dessous du filtre, est placé un grillage en bois qui sert à le supporter. Un robinet fixé au fond permet l'écoulement du liquide; on verse alors sur le filtre une nouvelle quantité d'eau froide que l'on mêle bien à la masse et on laisse couler de nouveau. On procède ainsi à un troisième et à un quatrième lavage, c'est-à-dire, jusqu'à ce que l'eau du lavage ait contracté une légère coloration vineuse. Lorsque la matière est égouttée, on la soumet à l'action de la presse, on la sèche et on la réduit en poudre par les procédés employés pour la fleur de garance.

100 kil. de poudre de garance fournissent de 34 à 37 kil. de garancine, selon la nature des garances employées. Les qualités supérieures de garance donnent un rendement en poids, inférieur à celui des garances ordinaires. Neuf à dix millions de kilog. de poudre de garance sont employés annuellement dans le département de Vaucluse à la fabrication de la garancine.

Quelques fabricants anglais, remplacent l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique, mais sans autre avantage que celui de l'économie de la matière première. Si au lieu de laver préalablement la garance, on fait réagir l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique bouillant et convenablement étendu sur la poudre brute, la garancine offrira une teinte noirâtre, beaucoup plus foncé et qu'on attribuait d'abord à une carbonisation, mais qui, en réalité, est dûe à la formation de chlorrubine par la décomposition de la chlororeginine.

On a proposé aussi de faire une pâte avec de la garance lavée et une certaine proportion d'acide chlorhydrique, d'exprimer sans laver et sécher les pains encore acidés avant de les laver. M. Higgin recommande de laisser la garance en contact avec l'acide en température ordinaire plus longtemps qu'on ne le fait généralement.

La garancine d'Avignon, employée généralement à Mulhouse, offre l'apparence d'une poudre plus fine que la fleur, d'une couleur brune, plus ou moins foncée : les parties ligneuses ne sont nullement carbonisées comme on le croit généralement; ainsi, en épuisant de la garancine par des traitements successifs à la soude et à l'acide, j'ai obtenu un résidu ligneux, exempt de matières colorantes, à peine plus foncé que celui que donne la fleur. Cent parties de garancine ont donné 16 à 17 grammes d'acide pectique en partie libre, en partie combiné à la chaux, et 48 grammes de ligneux, et comme 100 grammes de garance renfermant 20 de ligneux, donnent 40 de garancine, il en résulte que ce principe est fort peu attaqué par le traitement sulfurique.

La bonne garancine teint environ 4 à 4, 5 fois plus, quelquefois 5 fois plus que la garance d'où elle dérive. D'un autre côté, 100 parties de garance donnent 34 à 37 ou 40 parties de garancine.

Les couleurs garancines sont moins solides et moins stables que celles de la garance et de la fleur. Les violets ne deviennent jamais aussi beaux et il est très difficile d'obtenir les rosés bleutés et purs de la fleur.

On obvie, il est vrai, à ces difficultés, en ajoutant au bain de garancine, une quantité suffisante de craie, mais alors on perd de nouveau, en partie, le gain réalisé par le traitement acide.

Carmin de garance. — M. Ed. Schwartz a proposé de substituer à la garancine une préparation obtenue en délayant peu à peu et à froid, de la fleur de garance dans 4 ou 5 fois son poids d'acide sulfurique : 60°. Les ligneux et les produits pectiques se dissolvent en partie et deviennent

solubles à l'eau. En versant le tout dans une grande quantité d'eau, il se forme un dépôt qui, lavé, séché et réduit en poudre, se présente sous forme d'une poudre d'un rouge brique assez beau.

Le carmin de garance a un pouvoir tinctorial égal à 7 et 8 fois celui de la garance.

Dans ce traitement, comme celui pour garancine, on gagne tout le colorant combiné et fixé au ligneux; de plus, à cause de l'altération plus profonde éprouvée par ce ligneux, les lavages sont plus complets et le produit donne des teintes aussi solides que celles de la fleur, et propres, comme elles, à l'avivage pour rose et violet.

Garanceux. — C'est une garancine faible, équivalant à 1/5 ou 1/4 de son poids de bonne garancine, obtenue par le traitement sulfurique des résidus des bains de teinture en garance ou en fleur.

En partant de ces résidus en pâte que les fabricants d'indiennes ont soin de laisser s'accumuler et égoutter dans de grands bassins en bois, disposés près des ateliers de garançage, on opère absolument, comme avec la garance lavée; c'est-à-dire que l'on fait bouillir avec de l'acide sulfurique et on lave. On a soin généralement d'aciduler le bain épuisé afin de permettre une filtration plus rapide.

La fabrication du garanceux a été brevetée en 1843 par M. Léonard Schwartz. L'emploi de ce produit présente tous les inconvénients de la garancine sans en offrir les avantages et la richesse. Les teintes sont moins belles et moins stables. Il sert à la fabrication d'indiennes grossières et d'un article connu sous le nom d'*article garanceux*. On utilise ainsi la matière colorante qui se déversait autrefois en abondance dans les rivières où on lâche les résidus des bains de teinture,

L'étude de la garance étant ainsi terminée, je m'occuperai dès à présent de l'*alizarine;* je ne voulais pas traiter cette matière colorante aujourd'hui si importante, avant d'avoir parlé de la garance même.

ROCOU. — ORLÉANS.

Le produit commercial est préparé avec la pulpe qui entoure les fruits du bixa orellana, *(rocouyer)*, arbuste de la famille des Bixinées. Le rocouyer est exploité dans l'Amérique du Sud, dans la Guyane française, les îles des Indes Orientales (Antilles-Cayenne), au Mexique et au Brésil. La même tige fleurit deux fois dans l'année.

Le fruit est une capsule bivalve, munie de pointes molles. Lorsqu'elles ont atteint leur maturité, les capsules s'ouvrent sous la pression du doigt, avec une sorte d'explosion. Elles renferment des semences anguleuses au milieu d'une pulpe rouge, gluante.

A ce moment on détache les graines de leur capsules, on les broye grossièrement avec de l'eau et l'on abandonne quelque temps à la fermentation ; au bout de plusieurs semaines, on passe au tamis. La matière colorante, d'abord en suspension, se dépose. La pâte épaissie par évaporation est mise dans des caisses, qu'on laisse encore sécher à l'air.

Le rocou arrive en Europe sous forme de gâteaux de 5 à 8 kilogr., enveloppés de feuilles de banane (rocou de Guyane), ou en pains entassés dans des fûts (rocou de Brésil), ou dans des boîtes en fer-blanc (rocou de Cayenne).

Ce dernier produit est environ deux fois plus riche que le rocou ordinaire. Sa couleur est belle et son odeur agréable ; il contient 5 pour 100 de matières minérales, et 67 à 70 pour 100 d'eau. Il est fabriqué à Cayenne depuis 1857 par M. Daubriac.

Dès 1848, M. Dumontel préparait avec beaucoup de soins, en remplaçant l'écrasement par le lavage, et en évitant toute fermentation, un produit très pur, valant 5 à 6 fois la pâte ordinaire et donnant des nuances plus pures. Il est vendu en forme de tablettes sous le nom de bixine.

Le rocou ordinaire a l'apparence d'une pâte homogène, grasse et onctueuse au toucher, d'une couleur rouge terne, plus vive à l'intérieur qu'à l'extérieur, d'une odeur désagréable, urineuse.

Il contient en moyenne :

Eau	72
Feuilles et substances étrangères diverses.	22
Matière colorante	6
	100

Le rocou en pâte du commerce est souvent mélangé à des substances minérales rouges (ocres, colcothar, brique pilée). L'incinération donne les meilleurs renseignements à cet égard. A cet effet, on dessèche la pâte à 100°, puis on la brûle dans un creuset de platine. Les bons rocous ne donnent pas plus de 8 à 13 pour 100 de cendres jaunâtres.

D'un autre côté, le rocou peut être plus ou moins riche en matière colorante, suivant les soins apportés à sa préparation, et la quantité d'eau qu'il renferme. On apprécie celle-ci en desséchant à 100° un échantillon de 10 grammes et en déterminant la perte.

La matière colorante se dose par un essai de teinture sur coton ou sur soie. M. Girardin propose la marche suivante :

Pour coton on prend :

Rocou séché à 100° et broyé. . .	5 grammes.
Sel de tartre (carbonate de potasse)	10 —
Eau.	400 —

Pour soie on prend :

Rocou	0gr 5
Sel de tartre	1 grammes.
Eau.	200 —

On chauffe les bains à l'ébullition, après y avoir plongé des échevaux de 12 gr., pour le coton, et 2 gr. pour la soie. Après 13 minutes d'ébullition, on retire du feu, on laisse re-

poser une heure, on retire les échevaux, on les tord et on les lave à grande eau, puis on les sèche à l'ombre. Cet essai, fait comparativement avec un type, permet de juger de la richesse.

Matières colorantes du Rocou.

Le rocou a été étudié chimiquement par MM. Boussingault, Kerndt, Picard, Bolley et Mylius.

Cette substance cède à l'eau un principe jaune soluble dans ce véhicule et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et susceptible de teindre en jaune les tissus mordancés à l'alun (oreilline).

Le résidu renferme la principale matière colorante, la bixine. Pour l'isoler on peut suivre le procédé de M. Bolley.

Le rocou de Cayenne, lavé à l'eau et séché, est épuisé par l'alcool concentré et bouillant. Le liquide filtré est évaporé au bain-marie. Le résidu est mis à digérer dans l'éther qui en dissout facilement une partie. Ce qui reste est une poudre rouge-cinabre, fusible à 100°, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, inaltérable à 145° et sous l'influence de l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, soluble en jaune ou en orangé dans les alcalis et l'eau de savon.

M. Bolley donne à ce corps la formule de $C^5H^6O^2$ qui manque de contrôle. Il n'a pas étudié le produit soluble de l'éther.

D'après Kerndt, on obtient, en évaporant le liquide éthéré, un résidu fusible à 100°, qui répond à la formule C^{12} H^{23} O, mais M. Picard considère ce produit comme impur, et propose de le débarrasser des matières grasses et huileuses par une solution dans la soude.

La bixine impure est dissoute dans l'alcool, on ajoute de la soude, et l'on chasse l'alcool par l'ébullition. Le liquide est agité avec de l'éther qui enlève une substance molle, saturée par l'acide carbonique qui précipite un savon sodique. Enfin on neutralise par l'acide acétique; le précipité est

repris par l'éther qui donne à l'évaporation une poudre amorphe rouge de sang peu soluble dans l'éther et l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant et dans la benzine. Ce produit diffère de celui de M. Bolley par son infusibilité à 100°. Peut-être n'est-ce qu'un corps altéré.

D'après Kerndt, l'oreilline dériverait elle-même de la bixine par une altération subie au contact de l'air et de l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout la bixine et le rocou en se colorant en beau bleu foncé.

On voit, d'après ce peu de données certaines, que l'histoire chimique de cette matière colorante est encore bien incomplète.

Applications. — Le rocou sert à la teinture et à l'impression des tissus, pour colorer les huiles, les graisses, le beurre, le fromage, les vernis et le cirage. Les sauvages de l'Amérique l'emploient pour se frotter le corps et pour teindre.

Les nuances rocou sont belles et vives; elles résistent bien aux acides et au savon. Le chlore n'a pas beaucoup d'action sur elles, mais elles sont peu solides à l'air et à la lumière.

Employé seul, il donne des nuances aurore ou orangé; on l'utilise quelquefois pour rehausser d'autres couleurs (rouge, jaune, orange, ponceau).

Pour teindre le coton avec cette matière colorante, on commence par la dissoudre dans le carbonate de potasse ou de soude. Le bain est porté à l'ébullition ou à 60°, et l'on y maintient le tissu ou les échevaux pendant un quart d'heure, on exprime et on lave à l'eau légèrement acidulée.

On arrive à de meilleurs résultats en opérant avec du tissu stannaté et passé au sumac, et en neutralisant le bain alcalin par l'acide sulfurique, de façon que la matière colorante, sans être précipitée, soit prête à céder à la moindre attraction émanée de la fibre, et à abandonner son dissolvant.

Le rocou peut être fixé par impression.

La dissolution alcaline, dans la potasse caustique, est imprimée, le tissu est exposé à l'air, puis passé en acide faible, ou dans un bain faible d'alun ou de chlorure stannique.

Pour couleur vapeur, on peut se servir de la préparation suivante ou de toute autre analogue :

Lessive de soude caustique à 12°	8 litres.	6 litres.
Rocou en pâte	750 gr.	5 kil.

Cuire pendant dix minutes et ajouter :

Acide tartrique.	90 gr.	70 gr.
Alun	350 —	1 kil.

Cette préparation s'épaissit à la gomme ou à l'eau de farine. On imprime, on vaporise et on lave.

La soie se teint sans mordant, dans un bain chaud à 50°, montées avec parties égales de rocou et de cristaux de soude, ou de cristaux de soude et de savon; après l'y avoir manœuvrée un quart-d'heure, la teinte aurore est virée à l'orangé par un passage en jus de citron ou acide tartrique.

CACHOU.

Le cachou est un extrait sec d'origine variable, obtenu en épuisant par l'eau certaines parties végétales et en évaporant le liquide à la consistance convenable.

On en distingue plusieurs variétés suivant le pays et la plante qui le fournissent et suivant la forme du produit commercial.

1° *Cachou vrai.* — Catéchu, cate, ratch, cutt, terre du Japon.

Il s'extrait de la partie interne du bois de l'acacia catéchu. (Légumineuses, Mimosées.)

L'acacia catéchu est un arbre qui atteint 5 à 7 mètres de hauteur ; il croît aux Indes orientales (Bengale, Bombay, Mysores, île de l'Archipel indien). On dépouille le tronc de son aubier blanc, au moment où il est le plus riche en sève ; la partie interne, découpée en petits fragments, est bouillie avec de l'eau, dans des vases en terre non vernie, et le liquide est concentré, d'abord à feu nu, puis au soleil dans des vases plats et en agitant jusqu'à ce qu'il ait pris la consistance voulue. L'extrait ainsi préparé donne trois variétés de cachou brun.

A. Cachou brun coulé sur feuilles (cachou en masses du Pégu). Pains de 35 à 40 kil., enveloppés de grandes feuilles ; sec, luisant, couleur brun rougeâtre ou noirâtre, uniforme. Densité = 1,39.

B. Cachou brun coulé sur terre ou sur sable, moins pur et moins estimé que le précédent.

C. Cachou brun en pains cubiques, emballés dans des sacs de 35 à 40 kil.

Elles arrivent de Singapore et du Pégu, par voie de Calcutta, à Londres, Amsterdam et Hambourg.

2° Le cachou du Bengale préparé avec la noix d'arec ou fruit du palmier arequier.

Il se présente sous forme de pains cubiques de 3 à 4 centimètres de côté ; couleur brun-chocolat, plus claire que celle du cachou Bombay avec des zônes alternativement claires et foncées. Cassure terne, terreuse. Densité = 1,28.

3° Cachou jaune, cubique, Gambier cubique. S'extrait des feuilles de l'*uncaria gambir* et de l'*uncaria acida*, arbrisseau sarmenteux de la famille des rubiacées, tribu des quinquinas (roxburg), très abondant à Sumatra, Malakka, Pulo-Pinang, Singapore, îles Moluques.

Il se présente sous forme de pains de 3 à 4 centimètres de côté, brun extérieurement, jaune clair à l'intérieur, cassure

terne, saveur amère, astringente; assez semblable au véritable cachou.

4° Kino ou gomme Kino. Fourni par le *butea frondosa* (légumineuses), le *pterocarpus marsupium* de l'Inde et par d'autres végétaux; suc noir, astringent et amer employé seulement en médecine.

Composition du cachou. — Les diverses espèces de cachou présentent à peu près toutes la même composition qualitative.

On y a trouvé :

A. Une variété de tannin, soluble dans l'eau froide, précipitable par la gélatine et en vert grisâtre par les sels de fer au maximum, non précipitable par l'émétique. Ce corps, encore mal défini dans ses propriétés et sa composition, est appelé acide cachoutannique.

B. Un principe incolore, cristallisable, catéchine ou acide catéchique auquel le cachou doit surtout ses qualités tinctoriales.

C. Des matières brunes, en plus ou moins grandes quantités, formées par l'altération de la catéchine ou de l'acide cachoutannique, pendant la concentration de l'extrait.

Préparation de la catéchine. — Le procédé le plus avantageux pour obtenir la catéchine pure consiste à épuiser par l'eau froide le cachou jaune en pains cubiques après l'avoir réduit en poudre. Le résidu, débarrassé du tannin, est traité par 8 fois son poids d'eau bouillante.

La catéchine se sépare par refroidissement; on exprime pour séparer l'eau mère. Les cristaux sont redissous dans l'eau et le liquide est précipité par le sous-acétate de plomb. On ajoute celui-ci peu à peu et l'on sépare les premières portions, lorsque le dépôt commence à être blanc. Le liquide filtré est complètement précipité par le sous-acétate de plomb. Le précipité blanc, lavé, est mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre à chaud, la catéchine se sépare à l'état de pureté.

C'est sur la propriété de la catéchine de donner facilement, par oxydation, des corps bruns insolubles, que sont fondées les applications du cachou en teinture et en impression.

Le cachou brut en pains, exposé à une température de 100°, fond et devient transparent, en perdant 4 à 5 p. c. de son poids. A l'incinération, il donne un résidu de 3 à 4 p. c.

En raison de sa consistance extractive, le cachou est sujet à subir des falsifications par mélange de substances étrangères (sable, argile, ocre, sang, sucre, amidon, etc.)

L'examen attentif des matières physiques et organoleptiques, de la quantité et de la nature du résidu insoluble dans l'eau ou l'alcool, l'incinération et l'examen des cendres, fourniront des renseignements sur la pureté d'un produit; mais il conviendra toujours d'essayer le cachou par voie d'impression, et en composant une couleur, comparativement avec un cachou type.

Ainsi, par exemple, on prendra :

Cachou	60 gr.
Acide acétique à 7°	120 —
Eau épaissie avec gomme	40 cent. c.

On imprime, on vaporise et on passe au chromate.

Applications. — Le cachou sert en médecine, pour le tannage des peaux et en teinture.

Cette dernière application date de très loin aux Indes.

Le cachou fut employé pour la première fois en Europe, en 1806, par MM. Schaeppler et Hartmann, comme couleur brune, pour accompagner les nuances garancées. Leur procédé ne fut pas adopté et ce n'est qu'en 1829 que l'usage du cachou pour l'impression du coton commença à prendre de l'importance.

M. Barbet, de Jouy, fut un des premiers promoteurs de son emploi.

Le cachou brut et le cachou fondu donnent avec l'eau des décoctions troubles qui déposent par refroidissement; par une ébullition prolongée avec 8 parties de vinaigre à 2° B., on obtient une liqueur claire ne fournissant que peu de dépôt.

Les parties colorantes du cachou se dissolvent aussi facilement dans la soude caustique.

Une décoction de cachou, à l'eau, teint en jaune foncé le coton mordancé à l'alumine, et en olive le coton préparé au fer; avec addition de colle-forte, la couleur est plus belle mais plus claire; un passage au bichromate fait passer ces teintes au brun.

Cette même décoction, bouillie avec un peu d'acétate de cuivre, fournit des nuances bois avec l'alumine et cannelle avec le fer ; par l'action préalable du bichromate de potasse, elle devient tout à fait impropre à la teinture. En général, le cachou ne peut servir utilement qu'autant qu'il n'est pas suroxydé avant d'être porté sur la fibre. Pour qu'il y ait fixation, l'oxydation doit se faire sur le tissu lui-même. En effet, la matière colorante (catéchine) est seule soluble et dans un état propre à pénétrer dans les pores du coton; une fois oxydée, elle se comporte comme toute substance colorante, insoluble et inerte, susceptible seulement d'être fixée mécaniquement.

Les procédés au moyen desquels on réalise sur tissus les nuances dérivées du cachou, reposent, en résumé, sur les principes suivants :

La catéchine est appliquée en solution sur la fibre qu'elle pénètre, et le tissu est mis dans des conditions convenables pour qu'il y ait oxydation et transformation du principe immédiat colorable et soluble, en composés bruns insolubles et adhérents.

Cette oxydation peut s'effectuer :

A. Par simple exposition du tissu à l'air;

B. D'une manière plus rapide par le vaporissage. Dans les deux cas, on favorise singulièrement l'oxydation en introduisant, dans la couleur à imprimer, des agents oxydants qui ne produisent leur effet qu'à la longue ou pendant le vaporisage (sels de cuivre);

C. Par un passage en solution alcaline qui exalte l'affinité de la catéchine pour l'oxygène;

D. Par un passage en solution de bichromate de potasse;

E. Quelquefois on combine deux de ces procédés : ainsi le vaporisage et le passage en chromate, l'aérage et le vaporisage.

Il est évident que, pour des impressions avec cachou seul, le fabricant choisira le mode opératoire le plus prompt et le plus complet, qui est le passage au chromate; mais si le cachou est associé à d'autres nuances, à d'autres couleurs, il faut nécessairement adopter le procédé convenant au cas complexe, c'est-à-dire celui qui ne peut pas nuire à l'intégrité des couleurs associées.

On modifie la nuance propre donnée par le cachou, en introduisant dans la couleur divers sels ou préparations métalliques, telles que sels de fer, de manganèse, etc.

Suivant M. G. Schwartz, le sel ammoniac servirait à prévenir une combinaison entre le cachou et la gomme.

Cette dernière opinion est tout à fait arbitraire et du reste, le mélange de sel ammoniac et de sels de cuivre rend des services dans l'oxydation d'autres couleurs que celles dérivées du cachou (bois rouges, campêche, noirs d'aniline).

M. C. Kœchlin pense que le sel ammoniac agit par double décomposition et donne du chlorure cuivrique. La matière colorable réduit celui-ci en le ramenant à l'état de chlorure cuivreux, qui reste en solution à la faveur du sel ammoniac, se réoxyde au contact de l'air et devient susceptible d'agir sur une nouvelle portion de matière organique.

Des phénomènes de ce genre se passent lorsque l'on met une lame de cuivre dans une solution contenant du sel

ammoniac et du sel de cuivre (sulfate, nitrate). Nous avons déjà trouvé une application de ces idées dans la génération du noir d'aniline, en faisant observer que dans cette théorie, une très petite quantité de sel cuivrique suffit à l'oxydation d'une forte proportion de matière colorable; cette conséquence est confirmée par l'expérience.

Le chlorure ammonique ne peut être remplacé par d'autres sels ammoniacaux. Suivant M. C. Kœchlin, le chlorure de sodium agirait dans le même sens que lui, mais les essais de H. Schlumberger ne s'accordent pas avec cette conclusion. Des expériences récentes ont montré que le sulfate de cuivre pouvait, avec avantage, remplacer les oxysels ordinairement employés.

Fixation du cachou au chromate.

C'est vers 1832 que l'on commença à oxyder le cachou par le bichromate de potasse, dans la maison Frères Kœchlin, encore aujourd'hui une des plus importantes de la capitale industrielle de l'Alsace.

Les nuances intances sont vaporisées, avant d'être foulardées en chromate. La dissolution de ce sel doit être assez active pour empêcher le coulage de la couleur. On atteint ce résultat par une concentration et une élévation de température convenables. Pour les couleurs claires, on remplace le vaporisage par une simple exposition à l'air.

L'oxydation de la catéchine, dans le bain de chromate, est instantanée et la nuance brune se développe; elle est accompagnée, comme phénomène inverse indispensable, de la réduction de l'acide chromique et de sa transformation en oxyde de chrôme.

M. Schlumberger admet la production d'une laque de chrôme et de cachou oxydé : d'après lui, l'oxyde métallique serait utile au développement de la teinte ; mais il paraît plus probable que l'oxyde est mécaniquement mélangé avec la matière brune oxydée, comme l'a soutenu M. Heeckmann.

Oxydation par le concours d'un passage en chaux.

Ce mode d'opérer est moins favorable que les autres; on l'emploi dans les cas où l'on imprime en même temps d'autres nuances se fixant à la chaux, telles que le bleu solide.

La présence d'un alcali ou d'une terre alcaline, favorise, comme nous l'avons déjà dit, l'absorption de l'oxigène.

On combine ordinairement ce moyen avec l'emploi des sels de cuivre et du sel ammoniac et avec l'aération préalable à la chambre d'oxydation.

On réalise avec le cachou, par voie de teinture, des fonds bruns, foncés et clairs, des fonds modes, des impressions.

Les couleurs cachou s'associent souvent anx nuances dérivées de la garancine. En y introduisant du mordant d'alumine et en teignant en garancine, on modifie la teinte propre et on la fait passer au brun rouge.

Les teintes données par cette matière colorante sont remarquables par leur solidité, leur résistance aux alcalis, au savon, aux acides, au chlore. Il est impossible de produire ces enlevages sur fonds cachous.

Dans ces diverses applications, on se sert de solutions de cachou faites à chaud avec de l'eau seule, de l'acide acétique, ou de la soude caustique.

CARTHAME OU SAFLOR

FAUX SAFRAN. — SAFRAN BATARD. — SAFRAN D'ALLEMAGNE

La carthamine ou acide carthamique, extraite des fleurs d'une variété de chardon, le *Carthamus tinctorius*, est aussi remarquable par la beauté des couleurs rose et rouge tendre

qu'elle communique au coton, à la laine, à la soie, que par son extrême fugacité. Il suffit en effet de peu d'heures d'insolation pour la détruire.

Le carthame est une plante annuelle, originaire du Levant et de l'Egypte. Il est cultivé en Espagne (Valence, Grenade, Andalousie), dans l'Allemagne centrale, en Italie (Romagnes) en Hongrie près de Debreczin, en Russie (Astrakan, Tauride et Caucase), en Thuringe. aux Indes orientales (Bengale, Chine Perse, îles de l'Archipel indien), dans l'Amérique du Sud (Caracas, Mexique).

La tige atteint 1 mètre à 1 mètre 5 de hauteur, elle porte plusieurs branches sur lesquelles sont fixées à plat, des feuilles raides, munies de dents. La fleur se développe aux mois de juillet et d'août, à l'extrémité des tiges secondaires. Elle ressemble aux fleurs de chardons en général, et se compose, par conséquent, de l'agglomération d'une multitude de petites fleurs tubulaires, évasées en entonnoirs. Au début, la couleur est jaune foncé, elle passe plus tard au jaune orangé feu. On recueille les sommités fleuries, lorsqu'elles commencent à se faner, et on les sèche à l'ombre. En Egypte, on commence par les exprimer, puis on les expose sur des tamis à l'eau courante, où les presse de nouveau, enfin on les sèche à l'ombre sur des nattes.

1° Le saflor d'Egypte, préparé comme nous venons de le dire, est cultivé près du Caire et dans la haute Egypte, et se présente sous forme de masses légèrement humides, fortement comprimées, de couleur rouge brun, foncée et uniforme et d'odeur spéciale. Il arrive, par voie d'Alexandrie, à Livourne, Marseille, Trieste et Venise. L'emballage est en toile bleue entourée d'une cage de roseaux ; le tout est enveloppé d'une grosse toile et serré avec une corde d'écorce d'arbre. Les ballots pèsent de 320 à 350 kil.

2° Saflor d'Espagne. Fleurs très odorantes, peu serrées d'un rouge foncé.

3° Saflor indien. Il présente la forme de petits tourteaux ou galettes aplaties et circulaires, d'un rouge rosé à l'inté-

rieur. Il est emballé dans une toile fine avec une enveloppe de roseaux. Les balles pèsent 75 à 150 kil.

4° Saflor de Batavia. Fleurs bien nourries, pressées dans des balles, d'un rouge foncé.

Le carthame d'Egypte est le plus riche ; il contient près de deux fois plus de matière colorante que les autres ; celui de l'Inde et de la Chine est aussi très estimé.

On peut déjà juger de la qualité par la nuance du produit; il doit être d'une belle couleur feu. Si la couleur est terne, c'est un indice d'une mauvaise préparation.

Composition du carthame.

Le carthame contient trois matières colorantes, savoir ;

1° Deux jaunes, dont l'une est soluble dans l'eau pure et l'eau acidulée, la seconde soluble seulement dans une liqueur alcaline.

2° Une matière colorante rouge, acide carthamique. C'est le principe intéressant et utile.

La proportion du principe jaune, insoluble dans l'eau, varie en raison inverse de celle de la carthamine.

M. Salvétat a trouvé, à l'analyse immédiate, les résultats suivants :

1° Matière colorante jaune soluble dans l'eau	de	26,1	à	36,0
2° Carthamine	de	0,3	à	0,6
3° Matière extractive	de	3,6	à	6,5
4° Albumine	de	1,5	à	8,0
5° Matière cireuse	de	0,6	à	1,5
6° Cellulose	de	38,4	à	56,0

On doit ajouter à cette liste une certaine proportion de produits pectiques.

7° Acide silicique	de	1,0	à	8,4
8° Oxydes de fer et d'aluminium	de	0,4	à	1,6
9° Oxyde de manganèse	de	0,1	à	0,5

En traitant par l'eau, on élimine la matière jaune, assez abondante comme on le voit, des sels et de l'albumine.

On obtient la matière jaune, en précipitant par l'acétate de plomb, l'extrait aqueux acidulé avec de l'acide acétique; le liquide filtré est additionné d'ammoniaque, le précipité ainsi formé est lavé, décomposé par l'acide sulfurique étendu; enfin le liquide, filtré et séparé du sulfate de plomb, est évaporé dans une cornue, à l'abri de l'air; on reprend par l'alcool; la solution est évaporée dans le vide. Il reste une masse qui cède à l'eau le principe jaune. La solution est acide, possède une saveur amère et s'altère rapidement à chaud, au contact de l'air.

La matière jaune n'a pas d'intérêt pratique; si nous en parlons, c'est pour bien rendre attentif à sa présence dans le saflor. Il convient en effet de l'éliminer aussi complètement que possible, avant de faire usage du carthame en teinture; l'oubli de cette précaution causerait inévitablement l'altération de la pureté des nuances, quand il s'agit de fibres animales.

La carthamine ou l'acide carthamique se prépare, à l'état de pureté, en utilisant sa solubilité dans une solution alcaline (carbonate de soude, borale, phosphate) et son insolubilité dans l'eau.

On traite le carthame, débarrassé du jaune, par un lavage suffisamment prolongé par l'eau acidulée, par une solution froide et étendue de cristaux de soude (15 p. 100) puis on exprime. Si l'on acidule le liquide clair et jaune, ainsi obtenu, l'acide carthamique se précipite, en mélange avec une assez forte proportion de substances étrangères (acide pectique) dont il serait difficile de le débarrasser.

Ce résultat s'obtient, au contraire, très facilement, si l'on immerge des échevaux de coton dans le bain alcalin, avant la saturation. L'acide carthamique, au moment de sa mise en liberté, est enlevé au bain par la cellulose, en vertu d'une attraction spéciale. Pourvu que la dose de coton soit assez forte, toute la matière colorante se précipitera sur lui et le

teindra en rose foncé. Les échevaux, bien lavés à l'eau acidulée, sont immergés dans une solution faible de carbonate de soude. L'acide carthamique se dissout de nouveau. Le bain qui renferme du carthamate pur, étant acidulé avec de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide tartrique, donne un précipité floconneux d'un beau rose foncé, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave. Pour arriver à une pureté plus grande encore, on dissout dans l'alcool. La solution alcoolique, fortement concentrée, est versée dans beaucoup d'eau, et le dépôt est filtré et lavé.

Dans cette préparation il faut avoir soin de ne pas employer des lessives alcalines trop fortes, et de ne pas les abandonner trop longtemps à elles-mêmes. La matière colorante se trouverait, sans ces précautions, complètement modifiée et altérée.

L'acide carthamique en pâte, obtenu par les procédés ci-dessus décrits, est livré au commerce en suspension dans une quantité convenable d'eau. Cette préparation est très commode pour le montage des bains de teinture et donne de bons résultats.

En séchant la pâte sur des assiettes, des plaques de porcelaine vernies, des feuilles de carton ou toute autre surface polie, la matière colorante se dessèche en écailles douées d'un reflet vert cantharide très beau, qui rappelle celui de la fuchsine. La poudre est d'un beau rouge; broyée avec de l'eau et du talc très fin et séchée sur des vases en porcelaine, elle donne le rouge végétal utilisé comme fard.

L'acide carthamique est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool qu'il colore en rouge cerise. La dissolution alcoolique teint directement la soie.

L'ébullition avec l'eau et l'alcool le modifie. Il est soluble en rouge dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau ne le précipite plus de cette liqueur. L'acide nitrique et l'acide sulfurique aqueux la dissolvent en jaune.

Ses tendances sont franchement acides. Les carthames

alcalins sont jaunes ou jaune orange et précipitent de l'acide carthamique par les acides.

Le charthamate d'ammoniaque donne avec :

Le bichlorure d'étain un précipité jaune brun.
Le perchlorure de fer — brun rouge.
Le bichlorure de mercure — rouge.

D'après M. Schlieper, la matière jaune soluble a une composition représentée par la formule $C^{16} H^{20} O^{10}$; celle de l'acide carthamique répond à $C^{14} H^{16} O^{14}$. Ces nombres manquent de contrôle.

Avant la découverte des couleurs d'aniline, le saflor servait fréquemment à la teinture de la soie, de la laine et même du coton.

La beauté des teintes cerise, rose, nacarat et ponceau que l'on pouvait réaliser avec lui, compensait, en partie, le peu de solidité.

Dans les teintures de coton on suit la marche indiquée dans le procédé de préparation de l'acide carthamique. (Le saflor introduit dans un sac en toile est lavé à l'eau acidulée, jusqu'à élimination de la matière jaune, puis traité par une solution de cristaux de soude, 15 pour 100; on immerge le tissu ou les échevaux dans le bain, et on ajoute un léger excès de jus de citron. La nuance rose devient plus pure par le lavage à l'eau acidulée). La soie et la laine sont susceptible d'attirer, non seulement le rouge, mais encore le jaune. Il est donc important, dans ce cas, d'opérer sur un produit complètement débarrassé de pigment jaune. Aussi les préparations d'acide carthamique, déjà purifié par une première précipitation sur le coton, sont-elles plus avantageuses pour la beauté des nuances. On donne quelquefois aux tissus un pied de rocou et l'on ajoute au bain 1/5 d'orseille.

La richesse du carthame s'apprécie par un essai comparatif de teinture, avec un poids connu de coton.

Rien n'est plus facile que de reconnaître le carthame sur

étoffe. La couleur rose passe au jaune sous l'influence d'une goutte de solution alcaline et disparaît complètement par un lavage ultérieur. Cet effet est si net qu'on peut l'utiliser pour obtenir des impressions enlevage sur fond rose. Les acides étendus n'altèrent pas la teinte. Le chlore, ainsi que l'acide sulfurique, la détruisent instantanément.

COCHENILLE.

Le genre cochenille comprend un assez grand nombre d'espèces; mais il en est une intéressante entre toutes et dont je m'occuperai spécialement. C'est la *cochenille du nopal*, ainsi nommée de la plante sur laquelle elle vit, et qui, par la belle couleur rouge qu'elle fournit, a donné naissance à une industrie considérable. C'était une des richesses de l'Amérique espagnole. Il n'y a pas encore un siècle qu'elle fut introduite à Saint-Domingue, alors colonie française; l'agronome Dutour raconte ainsi cette intéressante introduction : « C'est à Thiéry de Menonville qu'on doit cette conquête. On peut regarder son entreprise comme la plus hardie et la plus cocasse de toutes celles qui, dans le dernier siècle, ont été faites par des particuliers. Quand Thiéry quitta la France pour aller enlever la cochenille au Mexique, c'est avec ses seuls moyens et à ses risques et périls. Depuis plus de deux cent cinquante ans, les Espagnols du nouveau continent possédaient exclusivement la cochenille. Thiéry conçoit le projet d'affranchir sa patrie de ce tribut. Il communique ses vues au ministère, qui lui fait des promesses encourageantes, mais ne lui donne aucun moyen d'exécution. Thiéry part donc seul d'abord pour Saint-Domingue en 1776, d'où il se rend à la Havane et ensuite au Mexique. Réduit en quelque sorte au rôle d'aventurier, il poursuit son projet avec constance. Il fallait tromper la vigilance d'une nation jalouse, former des liaisons, inspirer de la confiance, observer en secret la culture de la

cochenille, se procurer cet insecte avec la plante et enlever furtivement l'un et l'autre. Tout cela était difficile et périlleux. Il fallait encore après le départ, pouvoir conserver la cochenille pendant un long trajet en mer, et enfin, pour mériter la gloire d'une telle entreprise, il était nécessaire d'intéresser la France et ses colonies à la propagation de l'insecte qui en avait été l'objet. Le courageux naturaliste a l'adresse et le bonheur de réussir. Il tâche de distinguer les époques auxquelles il doit être le plus avantageux de *semer* la cochenille. Tous ces essais demandent beaucoup d'observations, d'expériences et de peine. Aucun obstacle n'arrête Thiéry; ceux qu'il rencontre ne servent qu'à ranimer son ardeur. Malheureusement, une mort prématurée l'enlève au milieu de ses travaux et laisse à d'autres le soin de les continuer. » Nous avons dit que la cochenille vit sur plusieurs cactées, confondues sous le nom de Nopal. Elle prospère davantage sur les espèces ou variétés à épiderme ou à parenchyme fin, tendre, à feuille très charnues, juteuses et peu épineuses. Le premier soin de celui qui veut élever ces insectes doit être d'établir une plantation de nopals cultivés dans ce but, en d'autres termes une nopalerie. On enlève et on cultive au Mexique deux sortes de cochenilles : la cochenille Sylvestre et la cochenille fine ou Mestèque. Cette dernière est plus productive, mais l'autre donne des récoltes plus assurées; elle est plus petite et comme cotonneuse, tandis que la cochenille fine est farineuse. Pour propager, ou, comme on dit, pour semer l'insecte, on prend des feuilles fécondées que l'on reconnaît à leur plus gros volume, à leur forme arrondie et à leur corps presque lisse; on les met dans des sortes de petits cocons faits en filasse ou en coton, et on les suspend aux bouquets d'épines des nopals. Elles pondent peu de temps après. Les œufs, qui sont en nombre considérable, éclosent, et les larves se répandent sur toutes les parties de la plante: aussi doit-on avoir soin, lors de la récolte, de réserver un nombre de cochenilles mères suffisant pour ensemencer la nopalerie. Ces jeunes cochenilles réclament des soins assidus depuis leur naissance jusqu'au moment de leur cueillette. Ces insectes se fixent sur le nopal en insérant

leur trombe dans leur écorce. Si, dans la suite, ils sont dérangés par une cause quelconque, la trompe se rompt et ils périssent. Ainsi, quelques jours après leur naissance, il n'est plus possible de transférer les cochenilles d'une plante à une autre, et, lorsqu'un nopal meurt, tous les insectes dont il est couvert meurent nécessairement avec lui. Il faut cultiver séparément la cochenille Sylvestre et la cochenille fine; celle-ci étant moins précoce et moins féconde, serait bientôt étouffée par l'autre. Elle craint beaucoup le froid.

Quand les Indiens présument que la température descendra très bas dans la nuit, ils allument au pied de chaque plante un feu fait avec du crottin de cheval bien sec, et préservent ainsi leurs insectes. Dans certaines localités, on continue, pendant la mauvaise saison, à faire les éducations sous des hangards abrités. La cochenille étant bonne à récolter au bout de deux mois, on obtiendrait ainsi six générations, et, par conséquent, six récoltes dans l'année; mais, en général, on est arrêté par la saison des pluies.

Dans tous les cas, lorsqu'arrive l'époque où l'éducation ne peut plus se continuer en plein air, on a soin de couper les raquettes du nopal, et de les transporter dans les habitations avec la nouvelle cochenille qui les couvre. Ces raquettes se conservent vertes pendant fort longtemps, ainsi que les plantes grasses, et les cochenilles croissent ainsi pendant la mauvaise saison. Dès que celle-ci est passée, on les remet sur les nopals, pour recommencer l'éducation. Tout le monde pourtant, dit Dutour, n'a pas cette prévoyance, et, parmi ceux qui l'ont, il en est qui voient périr leur provision par leur négligence ou par quelque accident. Les femelles sont arrivées au maximum de leur poids et de leur richesse en matière colorante, quand elles sont pleines ; aussi, dès qu'on voit sur les nopals quelques insectes rĕcemment nés, c'est le moment de procéder à la récolte. Pour cela, on se sert d'un panier en paille ou d'un bassin en fer-blanc ayant sur un de ses bords une échancrure dans laquelle on engage la partie amincie et étroite des articles ou rameaux des nopals; on passe la lame émoussée d'un couteau sur les raquettes, et on

fait tomber ainsi les cochenilles dans le récipient. Pour faire périr ces insectes, on les expose à la chaleur d'une forte étuve, ou bien on les plonge pendant quelques instants dans l'eau bouillante, puis on les place dans des tamis que l'on expose au soleil pendant un jour ou deux. « La cochenille dit A. Richard, telle qu'elle se trouve dans le commerce, est sous la forme de petits grains irréguliers, constituant trois sortes ou variétés. L'une désignée sous le nom de cochenille jaspée ou mestèque, est mélangée de grains rougeâtres, glauques et quelquefois bruns; c'est la plus estimée, et celle qu'on a fait sécher à l'étuve. L'autre, ou cochenille noire, se compose de grains plus noirs et plus gros ; elle a été passée à l'eau bouillante. Elle est moins estimée que la précédente. Enfin, on désigne sous le nom de cochenille Sylvestre, celle que l'on a recueillie sans culture préalable. Elle est plus mélangée et moins recherchée. »

La nature de la cochenille a été longtemps méconnue, car on prenait cette substance pour un petit fruit pulpeux. Acosta paraît avoir, en 1530, reconnu que c'était un véritable insecte, mais la vérité tarda longtemps à se faire jour, car nous voyons en 1725 un Hollandais, Martin Van Ruyscher, engager toute sa fortune dans un pari pour soutenir la nature animale de la cochenille. Nous avons vu comment cet insecte fut introduit à Saint-Domingue. A une date beaucoup plus récente, en 1827, on chercha à la naturaliser aux Iles Canaries. Les essais tentés au jardin d'acclimatation d'Orotava eurent d'heureux résultats; mais il fut impossible de vaincre l'apathie ou la défiance des habitants. Deux années après les essais étaient abandonnés; les nopals mêmes furent arrachés et jetés hors du jardin. Heureusement, ce que les hommes n'avaient pas voulu faire, la nature l'opéra. L'insecte se propagea lui-même sur les nopals sauvages, au point que, en 1833, on put craindre la mort prochaine de ces plantes, dont les fruits fournissent une ressource précieuse pour l'alimentation des classes pauvres du pays. Quelques bons esprits pensèrent alors qu'au lieu de chercher à détruire cet insecte, il vaudrait mieux en tirer parti. La culture de la cochenille fut alors reprise sérieusement, et ne

tarda pas à devenir une source de richesses pour les Iles Canaries. En 1834, plusieurs pieds de nopal furent transportés, avec leurs insectes, aux environs de Malaga ; de là, la cochenille fut introduite dans d'autres localités voisines : à Cadix, à Valence, etc. Le plus grand succès couronna cette entreprise ; aujourd'hui la cochenille de Valence, qui se récolte annuellement par grande quantité, est parfaitement connue dans le commerce et soutient la concurrence avec celle du Mexique. Enfin, on a obtenu des résultats satisfaisants en Algérie, et même en Corse. Il est très probable que l'éducation de cet insecte pourrait réussir sous le climat de Nice et d'Hyères, où les cactus ou nopals croissent en plein air.

Dans les développements qui précèdent, nous avons étudié la cochenille, surtout au point de vue entomologique et historique ; nous allons l'envisager maintenant sous le rapport commercial, ainsi que dans sa composition chimique, au risque de quelques répétitions.

Les cochenilles domestiques, dites cochenilles fines ou mestèques, sont préférées aux cochenilles sauvages ou Sylvestres, parce qu'elles sont bien plus riches en principe colorant.

Dans le commerce, on connaît quatre sortes de cochenilles, dont quelques-unes offrent plusieurs variétés. En voici la désignation :

1° Cochenilles de Honduras, qui arrivent directement en Angleterre, et de ce pays chez nous. Elles sont très estimées des consommateurs. Elles comprennent la cochenille noire ou Zacatille, noirâtre ou d'un rouge brun, luisante, avec des traces d'un enduit blanchâtre; donne une poudre d'un rouge cramoisi, devenant d'un rouge brun très foncé par l'eau ; c'est la meilleure. Elle se vend 9 fr. à 9-50 le kilogr. La cochenille grise, nommée aussi jaspée ou argentée, couverte d'un enduit blanchâtre, nacrée et pulvérulent, qui adhère à toute sa surface et qui est dû à une substance volatile, offrant à la loupe une forme cristalline très marquée.

Poudre d'une couleur moins foncée et prenant une teinte moins intense par l'eau. Elle vaut fr. 8-50 le kilogr. La cochenille rougeâtre n'offre la poussière blanche et argentée que dans l'intérieur des rides. Elle est la moins estimée des trois. Elle vaut 8 fr. le kilogr. Ces cochenilles viennent en sacs recouverts d'un jonc ou d'un cuir, formant des surons pesant ordinairement de 75 à 80 kilog.

2° Cochenilles de Vera-Cruz, qui nous arrivent directement par Bordeaux et le Havre, en surons du poids de 80 à 100 kilogr. Le premier amballage est un sac en toile grise, le second des morceaux de cuir, le troisième des nattes tressées. La première qualité, la zacatille, vaut fr. 9-25 à 9-50. La deuxième qualité, la grise, vaut fr. 8-50. La troisième qualité, la rougeâtre, vaut 7 fr. L'insecte, ou, comme on dit vulgairement, la marche, doit être creuse, légère et frisée. Celle qui est en gros grains, terne, chargée de menus grabeaux résineux, est moins estimée.

3° Cochenilles des Canaries, qui viennent de Cadix, par Marseille; il en arrive peu, leur prix étant plus élevé que celui des cochenilles du Mexique. L'argentée vaut fr. 9-25 et 9-50. La noire vaut 8-75 et 9 fr. Elles sont emballées en petits sacs de 25 à 30 kilogr., en petites caisses du même poids et quelquefois en petits barils. Cette sorte est toujours bonne.

Toutes ces cochenilles sont mises à Londres en sacs de toile serrés et munis du cachet des docks.

4° Cochenilles de Java, importées directement en Hollande d'où nous les recevons par la voie de Rotterdam et d'Amsterdam. Elles sont renfermées dans de petites caisses de fer blanc placées dans des caisses de bois; chaque caisse pèse 40 à 60 kilogr. Cette sorte est la moins estimée; elle est petite et rougeâtre. Son prix est toujours de 1-50 à 2 fr. moins élevé que les sortes du Mexique. Il faut dire cependant que depuis quelques années elle arrive en meilleure qualité ; l'opinion générale est que cette amélioration continuera, et que la production dans les colonies hollandaises deviendra considérable.

La composition chimique de la cochenille a été examinée en 1818, par MM. Pelletier et Caventou. Ils ont trouvé : une matière rouge qu'ils ont nommée carmine ; une matière azotée particulière ; une matière grasse, formée d'oléine, de stéarine et d'un acide odorant ; des sels de potasse et de chaux. La carmine est d'un rouge pourpre éclatant ; elle est très soluble dans l'eau, qu'elle colore en rouge tirant sur le cramoisi. Les acides concentrés la détruisent, tandis que, faibles, ils avivent sa couleur. Les liqueurs alcalines font passer sa teinte au violet : la plupart des dissolutions salines et l'alun lui donnent une couleur cramoisie ou pourpre. Lorsqu'on la soumet à des actions désoxydantes, elle perd sa couleur et se montre alors en petites aiguilles d'un jaune pâle et même d'un blanc parfait. L'action de l'air, celle du bichromate de potasse, lui restituent sa nuance rouge. La décoction cochenille contient, outre la carmine, des matières animales et grasses qui lui donnent la propriété de former des précipités avec la pluspart des corps, ce que ne fait pas la carmine pure. En effet, si l'on verse dans cette décoction de la crême de tartre, du sel d'oseille, de l'alun, il se produit des précipités rouges qui constituent le carmin du commerce, couleur si précieuse pour les peintres, pour la décoration des fleurs artificielles et des bonbons. C'est ordinairement avec l'alun qu'on prépare le carmin, qui consiste en une combinaison de carmine, de matière animale, d'acide et d'un peu d'alumine. Si l'on verse de l'alun dans une décoction de cochenille alcalisée, on obtient un beau précipité qu'on désigne dans les arts sous le nom de laque carminée.

Voici, du reste, l'ensemble des caractères chimiques qu'offre la décoction pure :

Acides, — font voir la couleur en rouge jaunâtre et y déterminent un léger précipité.

Alcalis, — la font virer au violet.

Eaux de chaux, — précipité violet abondant.

Alun, — la fait virer au violet rouge, puis la précipite.

Chlorure d'aluminium. — Précipité violet rougeâtre. Le liquide surnageant est très foncé et de couleur amarante.

Chlorure d'étain, acide, — vire au jaune et forme un précipité couleur cerise.

Chlorure d'étain ordinaire. — Précipité violet.

Chloride d'étain, — vire la couleur au rouge écarlate.

Sulfate ferreux, — vire en violet et précipite.

Acétate de fer, — précipité brun qui devient peu à peu vert olive.

Sulfate de cuivre, — précipité violet.

Sels de plomb, — précipité violet.

Azotade mercureux, — précipité lie de vin.

— mercurique, — précipité brun rougeâtre.

Sulfate de zinc, — précipité violet foncé.

La cochenille sèche n'éprouve aucune altération à l'air, puisque le chimiste Hellot a reconnu qu'une cochenille conservée pendant cinquante ans donnait une aussi belle teinture que la même substance fraîche.

Les teinturiers emploient quelquefois les cochenilles qui ont déjà servi aux indiennes, et qu'on jetait auparavant comme entièrement épuisées ; ils les payent depuis 1-80 jusqu'à 3 fr. le kilo. M. Lemoine, de Rouen, a reconnu qu'elles renferment encore 15 à 18 p. 100 de colorant. Les cochenilles ayant subi un commencement de décomposition pendant leur dessiccation ont toujours une odeur de matière animale putréfiée; elles sont noires, tout à fait informes, et souvent agglomérées en masses plus ou moins fortes.

On trouve quelquefois dans le commerce une substance grise, légère, mêlée d'une grande quantité de petits points noirs, durs au toucher; cette substance est connue sous le nom de duvet ou criblures de cochenilles. Elle renferme 20 p. 100 de matière colorante.

Ces deux produits, malgré leur bas prix, ne sont pas d'un usage avantageux, parce qu'il faut en employer des quantités considérables pour obtenir des nuances foncées, nourries, qu'ils emplissent les cuves et se détachent très difficilement des tissus.

KERMÈS animal ou végétal. — LAQUE.

Ce produit, nommé aussi *graine d'écarlate*, est le corps desséché du *Coccus ilicis*, qui vit sur les feuilles et les tiges d'une espèce de chêne-vert (*Quertus coccifera*), dont la hauteur ne dépasse jamais 1 mètre à 1 mètre 50.

Cet arbrisseau croît dans des lieux arides et pierreux du Levant, des îles de l'archipel grec, principalement à Candie, des parties méridionales de la France, en Espagne, en Italie, etc.

L'insecte du kermès vit et se développe comme la cochenille. Au commencement du printemps, la femelle fécondée se fixe dans l'épiderme des rameaux et des feuilles; là elle se gonfle, prend l'aspect d'une petite noix de galle, recouverte d'un duvet blanc assez long, dépose ses œufs, les recouvre de son corps et meurt. En avril, chaque coque rougeâtre a acquis le volume d'un petit pois et s'est arrondie; elle a perdu son duvet qui se trouve remplacé par une légère poussière blanche. On en fait la récolte avant l'éclosion des œufs, depuis le milieu de mai jusqu'à la mi-juin, le matin, avant que le soleil ait chassé la rosée. Ce sont des femmes ou des enfants qui sont chargés de cette opération; ils détachent les coques avec leurs ongles.

Aussitôt récoltées, les coques sont exposées à la vapeur du vinaigre, pendant une demi-heure, puis on les sèche sur des toiles. Elles ont alors une couleur rouge-brunâtre, une odeur vineuse, une saveur âpre et piquante; elles sont arrondies, lisses, luisantes, d'un volume qui varie depuis la grosseur d'un grain de poivre jusqu'à celui d'un pois. Elles contiennent une poudre formée des débris de l'insecte et de ses œufs.

Le kermès est la seule récolte abondante qui se fasse régulièrement dans le Maroc, la seule à peu près qui ne manque jamais et puisse être considérée comme la vraie

richesse des populations montagnardes. Les Amazirgans et les Skilogs vont le vendre dans les villes. Les teinturiers marocains savent en extraire une couleur rouge d'une qualité à l'épreuve des ans. Les Arabes des provinces d'Alger et d'Oran récoltent annuellement 2,000 kilogr. environ de kermès. Le chêne coccifère est fort répandu dans ces provinces. Le kermès était déjà connu dans le Levant du temps de Moïse, qui l'appelait *jola*, d'après le professeur Tychsen ; on s'en servait pour donner le premier bain (ou ce qu'on appelle un *pied* dans nos ateliers) aux laines destinées à être teintes en pourpre; dans l'Inde, on l'employait pour teindre la soie. Pline en parle sous le nom de *coccigranum*, et dit qu'on teignait en pourpre avec cette matière, que les Espagnols apportaient pour payer la moitié de leur tribut au peuple romain. Lorsque l'art de teindre avec la pourpre des Tyriens fut perdu, on fit usage du kermès pour obtenir la même couleur; aussi devint-il pour plusieurs pays méridionaux un objet important d'exportation. On le désignait alors sous le nom de *vermiculus*, petit ver; le mot *kermès* qui est arabe, et celui de *vermillon*, qui est français, ne sont que la traduction du premier. C'est encore de là que dérive le mot *vermeil*, créé pour désigner une espèce particulière de rouge. Au moyen-âge, c'était la seule substance employée pour la teinture d'un rouge vif. En Allemagne, les paysans serfs devaient livrer aux couvents et aux chefs, parmi les autres tributs agricoles, une certaine quantité de kermès. On le recueillait à la Saint-Jean, entre onze heures et midi, avec des cérémonies religieuses, et on le désignait, à cause de cela, sous le nom de *sang de Saint-Jean*. A Venise, on en consommait beaucoup pour la fabrication de la couleur sur laine, qui portait le nom d'*écarlate de Venise* ou *de France*, et qui ne doit pas être confondu avec l'*écarlate par la cochenille*, qui a été appelée *écarlate des Gobelins* ou *de Hollande*, et qui n'a été préparée que beaucoup plus tard.

. *Variétés commerciales.* — Le kermès vient en barils et caisses de tous poids. On en distingue surtout deux variétés : celui de Provence et celui d'Espagne.

Le *kermès de Provence* donne, en l'écrasant, une poussière rouge qui est contenue dans son intérieur. Il fait pâte dans le mortier lorsqu'on le pile, et il est presque impossible de le tamiser.

Le *kermès d'Espagne* est en grains secs et plats ; il ne contient dans son intérieur qu'une très petite quantité de poussière de couleur terreuse, souvent même blanchâtre, et on le pulvérise bien plus facilement.

Il se pourrait que ces différences fussent principalement dues à la manière dont on le prépare en Espagne. On assure qu'au lieu de le soumettre à l'action du vinaigre, on le fait périr dans des fours. Ce qu'il y a de certain, c'est que celui de Provence donne plus de couleur, et qu'il coûte toujours 4 à 6 fr. de plus par kilogr. ; aussi les marchands font très souvent un mélange des deux qualités, qu'ils vendent sous le nom de *kermès de Provence.*

En 1856, la France a importé 22,130 kilogr. de kermès, qui, à raison de 7 francs le kilogr., représentent une valeur de 154,910 fr. L'Espagne seule en a fourni 20,235 kilogr. ; l'Algérie 733 kilogr.

Composition et usages. — D'après Lassaigne, la composition chimique de cette substance est absolument la même que celle de la cochenille des cactiers ; aussi se comporte-t-elle généralement comme cette dernière dans les opérations de teinture. Toutefois, il faut employer bien plus de kermès que de cochenille pour avoir le même ton de couleur.

La couleur du kermès, fixée par l'alun et le tartre, est d'un rouge brun qui n'a pas ce feu qui caractérise l'écarlate de cochenille ; mais la première a cet avantage sur la seconde, qu'elle est plus solide et qu'elle n'est tachée ni par la boue ni par les eaux alcalines ni savonneuses.

Le kermès, depuis l'introduction de la cochenille en Europe, est beaucoup moins usité en teinture. Cependant il est certaines couleurs pour lesquelles on ne peut pas encore s'en passer : telle est celle que les Orientaux préfèrent pour leurs calottes ou bonnets, nommés *Fez* ou *Tarbouche.* Ce

n'est qu'avec le kermès qu'on peut obtenir ce reflet d'un rouge pourpre que possèdent les bonnets fabriqués à Fez et à Tunis. Un autre motif qui oblige encore à s'en servir pour la teinture des tarbouches, c'est l'odeur qui lui est propre et que les Orientaux veulent retrouver dans les bonnets qu'on leur vend, parce qu'ils ont grande confiance dans les propriétés médicales du kermès; ils le regardent comme pouvant les préserver des maux d'yeux, des douleurs de tête et d'une foule d'autres maladies. On en confectionne de très grandes quantités à Constantinople, en Egypte, en Angleterre, en Allemagne (Lintz en Autriche, Bautzen, en Saxe), et en France (Orléans, Paris, Rueil, Chatou, Condom).

La couleur rouge de sang, très solide, qu'on obtient dans les ateliers d'Orl ans, avec moitié kermès et moitié garance, était connue autrefois sous le nom d'*écarlate demi graine*, et le rouge pur, sans garance, s'appelait *écarlate de graine*, parce que l'on prenait alors le kermès pour une graine. On retrouve cette couleur de sang dans certaines parties des anciennes tapisseries.

A Montpellier, on fait un sirop avec le suc rouge qu'on extrait par expression du kermès récent. A Milan, à Naples, à Rome et surtout à Florence, on prépare, avec ce suc, une espèce d'élixir ou de liqueur de table, d'une saveur délicate et fort agréable, qui est très en vogue en Italie, sous le nom d'*alkermès*.

Kermès de Pologne. — En Pologne, en Ukraine, on récolte depuis un temps immémorial un kermès, le *coccus polonicus*, sur les racines des *Sleranthes perennis* et *annuus* sur lesquelles il vit. Il a les mêmes propriétés que le précédent, mais il est bien inférieur à la cochenille.

En Pologne, on le fait bouillir avec de la bière aigrie, et on teint la laine alunée dans cette décoction. Les Turcs, les Arméniens, les Cosaques, teignent avec ce kermès les maroquins, le drap, la soie, la crinière et la queue des chevaux. Les femmes turques en extraient la couleur avec du vin, ou du suc de citron et de grenade, et se servent de cette liqueur pour se teindre les ongles.

Gomme ou résine laque.

C'est encore une cochenille, le *coccus lacca*, qui fournit cette matière. Cet insecte vit sur plusieurs arbres des Indes orientales, notamment sur des figuiers (*Figus religiosa* et *F. indica*), des nerpruns (*Rhamnus jujuba*), le maduga (*Butea frondosa*), des crotons (*Croton lacciferum* et *C. castaneifolium*), des acacias ou mimoses (*Mimosa corinda* et *M. cinerea*), etc.

Les femelles, de même que celles du kermès et de la cochenille proprement dite, se fixent seules sur les jeunes branches, où elles s'accumulent en si grand nombre qu'elles ne laissent aucun vide entre elles. Là, elles se soudent au moyen d'une matière résineuse qui provient sans aucun doute de l'arbre, et s'enferment chacune dans une cellule distincte où bientôt après elles pondent et meurent. Les œufs, au nombre de vingt et plus, nagent au milieu d'un liquide rouge; après leur éclosion, les larves se nourrissent du liquide environnant et sortent ensuite à l'état d'insectes parfaits laissant leur dépouille dans la cellule qui les contenait.

Comme les cellules contiennent beaucoup moins de matière colorante quand les jeunes insectes sont sortis, on casse les branches avant cette époque et on les fait sécher au soleil. Dans les Indes, cette opération se fait deux fois par an : la première en mars, la seconde en octobre.

La matière colorante de cette résine appartient à la cochenille, et non au végétal qui la nourrit. Elle se trouve en partie dans les débris animaux restés dans l'intérieur des cellules, et en partie dans la résine elle-même, qu'elle colore en rouge clair. Quand cette résine en est dépouillée, elle est jaune comme le succin.

Espèces commerciales. — On connait dans le commerce trois sortes de laque :

Laque en bâton ou *laque sur bois* (Stick-lac). C'est celle qui est encore attachée à l'extrémité des branches de l'arbre. Elle y forme une croûte plus ou moins épaisse, d'un rouge

brun foncé, transparente sur les bords, d'une cassure brillante, colorant la salive pendant la mastication, répandant, quand on la brûle une odeur forte, non désagréable. Quand on l'a détachée de la branche, on voit dans sa partie intérieure un grand nombre de cellules, dans lesquelles on trouve souveut emprisonné l'insecte qui l'a produite.

Laque en grains (Seed-lac). — Elle a été détachée du bois et brisée en fragments. Elle se présente souvent en petits grains ronds ou allongés. On voit sur l'une de ses faces une cavité creusée par la branche à laquelle elle adhérait.

Il paraît que la majeure partie de cette laque a subi dans les procédés de manipulation une altération qui en rend l'emploi en teinture peu avantageux. On pense qu'aux lieux d'origine on en a extrait, en la frottant dans l'eau, autant de parties colorantes que possible.

Laque en feuilles ou *en écailles* (Shell-lac). Cette sorte est en feuilles minces, unies, transparentes, fragiles, variant de couleur depuis le blond clair jusqu'au rouge cerise, et même au rouge brun.

Quelquefois elle est en tablettes plus épaisses, en gâteaux on en pains.

Ces diverses variétés ne sont pas autre chose que de la *laque en grains* qui a été fondue dans une toile en coton placée au-dessus d'un feu de charbon, puis filtrée au travers au moyen de la torsion de la toile, et reçue sur le tronc uni d'un bananier, sur lequel elle se réduit en lames ou plaques de diverses épaisseurs.

Emballage. — Toutes ces laques arrivent en caisses de divers poids.

Composition immédiate. — Voici, d'après Hatchett, la composition chimique des laques commerciales :

	Laque en bâton.	Laque en grains.	Laque en écailles
Résine	68	88,5	90,9
Matière colorante	10	2,5	0,5
Cire	6	4,5	4,0

Gluten	5,5	2,0	2,8
Corps étrangers	6,5	»	»
Perte	4,0	2,5	1,8
	100,0	100,0	100,0

La *laque en bâtons* est la seule qu'on doive employer en teinture, puisque les autres sortes ont été privées de presque toute leur matière colorante. Ces dernières ne peuvent être utilisées que comme matière résineuse pour la fabrication de la cire à cacheter et des vernis; les Indiens et les Levantains en font de plus des bracelets, des perles et des colliers.

Caractères chimiques. — L'eau a peu d'action sur la laque, en raison de la grande quantité de résine qu'elle contient; toutefois, l'eau froide dissout plus de matière colorante que l'eau chaude, par la raison que celle-ci ramollit la résine, qui retient alors plus fortement la couleur.

L'alcool en contact avec cette matière produit une liqueur d'un fort beau rouge, parce qu'il dissout presque toute la résine qui entraîne avec elle la matière colorante.

Les liqueurs alcalines dissolvent facilement le principe colorant. Les acides faibles agissent de même. Une mesure d'acide sulfurique, étendue de 100 mesures d'eau, dissout dix fois plus de matière colorante que 100 mesures d'eau pure. On emploie souvent cet acide ou l'acide chlorhydrique pour faire les bains colorants.

La matière colorante de la laque se comporte avec les sels comme celle de la cochenille; mais les sels de fer et l'ammoniaque ne la rendent pas aussi foncée. C'est par cette raison que les étoffes teintes avec elles ne se tachent pas aussi facilement par la boue, la sueur, l'urine que celles colorées par la cochenille.

C'est comme cette dernière qu'elle agit en teinture; aussi est-elle en usage pour teindre la laine en rouge. Elle donne des couleurs plus solides, quoique moins belles et moins vives, à moins que les bains ne soient exempts de résine.

Elles résistent mieux aux acides, mais les alcalis et le savon les attaquent comme celles de la cochenille.

La matière colorante de la laque, dissoute dans les liqueurs acides, se fixe sans mordant sur la laine; avec les mordants, on obtient les mêmes nuances qu'avec la cochenille.

L'expérience a prouvé qu'en mêlant les deux substances tinctoriales en certaines proportions, on peut faire une écarlate non moins belle, mais plus solide.

La matière colorante de la laque se fixe aussi peu solidement sur le lin et le coton que celle de la cochenille et du kermès. On a cependant trouvé en Allemagne, dit-on, un procédé pour la fixer sur ces tissus par un moyen analogue à celui du rouge d'Andrinople.

On s'en est servi de tout temps pour les teintures en rouge écarlate ou en cramoisi sur soie et laine, dans l'Indostan, au Bengale, en Perse, en Turquie et jusqu'au Japon. Les beaux marocains rouges du Levant sont encore teints avec la laque avivée par les acides et l'alun. Ce n'est que depuis les premières années de ce siècle qu'on en fait usage en Angleterre, en France et en Allemagne.

Autres produits tinctoriaux de la laque. — Outre les trois espèces de laque dont je viens de parler, on reçoit de l'Inde deux autres produits tinctoriaux qui portent les noms de *lac-lake* et de *lac-dye*.

Le *lac-lake* ou *lack-lack* (ce qui veut dire *laque de résine laque*), qui a été envoyée en Angleterre pour la première fois en 1796 par la Compagnie des Indes, est une substance en pains ou carreaux très irréguliers, d'une teinte lie de vin à l'extérieur et d'une cassure luisante; elle arrive en caisses de 90 à 130 kilogr.

On l'obtient en épuisant la laque en bâtons par une eau de soude très faible, et précipitant cette dissolution dans l'alun; il se fait un précipité composé d'alumine, de matière colorante et de résine, qu'on sèche et qu'on moule en pains.

Cette préparation est donc une laque analogue à la laque carminée.

D'après John, 100 parties de *lac-lake* contiennent :

Matière colorante,	50
Résine,	40
Alumine,	9
Matières étrangères,	1
	100

On y incorpore fort souvent du sable et autres matières analogues pour en augmenter le poids.

La *lac-dye* ou *laque des teinturiers*, envoyée en Angleterre peu de temps après l'introduction du précédent produit, est en tablettes carrées de 67 millimètres environ de côté, sur 13 à 20 millimètres d'épaisseur, et en morceaux irréguliers, couverts à l'extérieur d'une croûte tantôt rougeâtre et crasseuse, tantôt d'un gris noirâtre. Sa cassure offre un intérieur d'un brun noir, rempli d'évents. La poudre est douce au toucher et d'un brun velouté.

La *lac-dye* vient de Calcutta en caisse de 80 à 150 kilog., à peu près semblables à celles de l'indigo. Il y en a au moins de vingt qualités différentes; chaque sorte porte les lettres initiales du nom du fabricant. Voici les principales marques :

En première ligne : F M & C, , A S. WB ID, ; ces cinq marques sont très estimées en Angleterre; il n'en vient pas en France; leur prix de 9 à 10 fr. le kilogr., est trop élevé.

En seconde ligne : véritable DT, dont le prix est de 7 fr. le kilogr.

En troisième ligne : merzapores B, 5 fr. 50 à 6 fr. BB 5 fr.

Puis les petites marques : JEC, CE, CM, GNC, FM, (BMB), HNR, RMB, petit DT, RM, [TL], KCK, dont le prix varie de 2 à 3 fr.

Depuis 1844, les consommateurs de Paris ont presque renoncé à employer les bonnes marques, et trouvent plus avantageux d'acheter les petites marques qui viennent en plus grande quantité, et dont les prix sont de 50 à 60 p. 100 meilleur marché. Comme il est impossible de juger de cette marchandise autrement qu'à l'essai par teinture, il s'est trouvé de petites marques qui paraissaient très mauvaises à l'œil, et qui ont cependant donné d'excellents résultats. C'est ce qui a engagé les teinturiers à ne plus faire usage que des petites marques.

Le *lac-dye* ne paraît différer du *lac-lake* que parce qu'on apporte plus de soin à sa préparation, qu'on ne connaît pas bien, toutefois. Elle renferme aussi beaucoup de résine, mais la matière colorante y est assez libre pour y être un peu attaquée par l'eau. Dans tous les cas, la *lac-lake* n'est presque plus employée depuis qu'il arrive des *lac-dye* d'une qualité bien supérieure.

Usages. — La *lac-lake* et la *lac-dye* fournissent également une assez bonne couleur d'écarlate sur les étoffes de laine, et la manière de les employer l'une ou l'autre est à peu de choses près la même.

Les acides sont les meilleurs agents pour dissoudre la matière colorante de ces laques artificielles et l'approprier aux besoins de la teinture. On se sert de préférence de l'acide sulfurique.

Un grand avantage que ces laques ont sur la cochenille, c'est que non seulement leur couleur est bien plus solide, mais qu'avec elles l'écarlate s'obtient à moins de frais.

LICHENS TINCTORIAUX ET ORSEILLE.

État naturel. — On connaît, dans le commerce, sous le nom d'*orseille*, une pâte molle, d'un rouge violet très foncé, qui sert, depuis le quatorzième siècle, à la teinture des

laines. Cette pâte est préparée avec différents lichens, petites plantes dures et coriaces qui vivent sur les écorces des arbres, sur les feuilles, sur les pierres ou dans les terrains humides, et qui, dans les contrées boréales, constituent la seule végétation.

En 1300, un Florentin de race allemande, nommé Federigo, ayant, par hasard, découvert dans le Levant les propriétés tinctoriales des lichens qui fournissent l'orseille, en introduisit l'usage à Florence, et fit une si grande fortune, qu'il devint le chef d'une des premières familles, qui prenait le nom d'*Oricellarii*, plus tard, *Rucellarii* et *Rucellat.* Pendant plus d'un siècle, l'Italie livra exclusivement l'orseille; on recueillait les lichens sur les côtes des îles de la Méditerranée. Après 1402, époque de la découverte des îles Canaries, on en tira ces lichens, et plus tard aussi des îles du Cap-Vert.

Les lichens tinctoriaux avec lesquels on fabrique l'orseille se divisent en deux classes, qu'on désigne sous les noms d'*orseilles de mer*, d'*orseilles d'herbe* ou *des îles* et d'*orseilles de terre.*

Orseilles des îles. — Dans la première classe se trouvent les lichens nommés *Roccella tinctoria* et *R. fuciformis.* Ils croissent sur les rochers, aux bords de la mer, principalement aux îles Canaries, au Cap-Vert, à Madère, dans l'archipel Grec, en Corse, en Sardaigne, à Madagascar, etc.

Voici les caractères distinctifs des espèces commerciales d'orseille de cette catégorie.

Orseille des Canaries. — Cette espèce, la plus belle et la meilleure de toutes, est le *Roccella tinctoria.* Elle est composée de tiges arrondies, grosses, pleines, bien nourries et possédant une assez grande dureté, réunies à leur racine en plus ou moins grande quantité en forme de houppe. Celles de ces tiges qui sont de couleur brune doivent être préférées; mais les blanches qui réunissent les caractères ci-dessus décrits, sont très bonnes aussi. On ne doit rejeter que celles qui sont aplaties, foliacées, composées de deux épidermes

appliquées immédiatement l'un sur l'autre, et qui ne contiennent aucune substance intérieure.

Les petits points blancs qui se trouvent sur les tiges sont un indice de bonne qualité, et on regarde comme la meilleure l'orseille qui en offre en plus grande quantité. Elle est dite *orseille perlée*.

Cette espèce arrive en balles de différents poids.

Orseille du Cap-Vert. — Elle est composée de tiges rondes, bien nourries, un peu fermes et même dures, de la grosseur d'une épingle, de la longueur de 27 à 40 millimètres, et quelquefois de 80 à 108 millim., attachées à une même racine. Chacune de ces tiges est d'un côté d'une couleur plus ou moins fauve, de l'autre d'une couleur noirâtre, et offre à la cassure un intérieur tout à fait blanc. Les racines ont une teinte jaunâtre à l'intérieur.

Arrive en balles de 50, 60 et plus ordinairement de 100 k., marquées SI, SN, SA, SV, suivant les îles où le lichen a été récolté.

Orseille de Madère. — Ce lichen, assez semblable au précédent, mais néanmoins inférieur en qualité, se compose de beaucoup de tiges maigres, plates et de couleur tout à fait blanche.

Arrive en balles irrégulières, et quelquefois en petits tonneaux de 60 kilogr. environ.

Orseille de Sardaigne. — Ce lichen n'a pas plus de 13 millimètres de hauteur; il n'a que des tiges maigres, plates, et d'un blanc verdâtre. Il ne donne que fort peu de matière colorante et n'arrive que très rarement en France, en balles irrégulières.

Orseille de Madagascar. — C'est le *Roccella fuciformis* qui vient sur les rochers et sur les arbres. Il est en touffes de dimensions très variables, mais qui ne dépassent pas 7 centimètres; elles sont composées de frondes membraneuses et lisses, coriaces, d'un gris cendré ou blanchâtre uniforme sur les deux faces; la base est tantôt en expansions plus ou moins

larges avec des lobes palmés, découpés en lanières dichotomes; tantôt les lanières partent de la base et se ramifient en divisions étroites; tous les rameaux se terminent en filaments déliés. La proportion des expansions foliacées est parfois assez forte; sur les bords de leurs divisions on remarque de petits disques ou scutelles qui sont considérés comme les organes reproducteurs, ainsi que des paquets farineux disséminés. Souvent des touffes sont encore attachées à des fragments de rameaux d'arbrisseaux ou d'écorce.

Arrive en balles de divers poids.

Orseille d'Angola (Guinée inférieure). — Cette espèce a du rapport avec la précédente, mais elle s'en distingue par ses dimensions plus petites; ses touffes ont généralement de 3 à 4 centimètres. On y voit peu de larges expansions et divisions; ses lanières sont rétrécies et linéaires, souvent comme filamenteuses. Sa couleur est d'un gris verdâtre, quelquefois brunâtre. Scutelles comme dans la précédente.

Vient principalement par la voie de Lisbonne, en balles irrégulières.

On reçoit quelquefois de l'orseille des côtes de la mer du Sud (Pérou et Chili). Elle est presque semblable à celle de Madagascar.

Une nouvelle espèce est celle de *Mozambique* (colonie portugaise d'Afrique).

Elle arrive à Marseille et au Havre. La marque commerciale est . Le prix varie de 1 fr. 20 à 2 fr. le kilogr., selon la qualité et l'abondance de la récolte.

On trouve dans l'Inde une autre sorte d'orseille, commune à Pondichéry, sur les troncs des manguiers. On l'attribue au *Roccella Montagnei*. Elle est presque aussi estimée que celles des Canaries.

Orseille de terre. — Les lichens de la deuxième classe, ou orseilles de terre, appartiennent au genre *Variolaria*, *Lecanora* et *Lichen*. Ils sont bien différents par leurs formes des

orseilles de mer, et ils fournissent beaucoup moins de matière colorante. Ce sont des croûtes irrégulières, à peine grosses comme des lentilles, blanches ou grises, adhérentes aux rochers.

On distingue dans le commerce les espèces suivantes :

Orseille des Pyrénées. — C'est la *Variolaria dealbata*, qui se présente en croûtes d'un blanc grisâtre, épaisses quelquefois de 22 à 45 dix-millimètres, attachées pour la plupart à quelques débris du rocher auquel elles adhéraient et chargées souvent de sable et de petites pierres.

On le récolte sur les roches dénudées des Pyrénées, près des montagnes de la Catalogne, sur celles des Alpes, des Cévennes. Il arrive en balles de 50 à 60 kilogr.

Orseille d'Auvergne. — C'est le *Variolaria orcina*, qu'on récolte sur les Cheyres volcaniques de l'Auvergne qu'il tapisse de ses croûtes moins blanches et moins épaisses que celles du précédent, dont il diffère peu cependant par son produit en teinture. Suivant l'état où on le recueille, on l'appelle dans le pays *Varenne*, *Pucelle*, et *Parelle maîtresse*. On l'expédie en balles de 100 kilogr. environ.

Orseille de Suède. — C'est le *Lecanara tartarea* qui est en croûtes d'un gris noir à l'extérieur et presque entièrement noires en dedans, plus larges, mais ayant moins de corps et contenant moins de menus que les deux sortes précédentes. Il arrive en balles de 100 à 130 kilogr.

Orseille de Norvége. — C'est le *Lichen pustulatus*, qui ressemble tout à fait à une très petite feuille morte, retirée ou plutôt racornie, noire d'un côté et d'un blanc gris de l'autre. Arrive en balles de 80 à 100 kilogr.

Composition chimique des lichens dits orseille. — L'étude chimique des lichens qui fournissent la pâte tinctoriale dite *orseille des teinturiers*, a été commencée en 1829 par Robiquet et continuée dans les années qui suivirent par MM. Dumas, Kane, Schunck, Rochelder, Hesse, Stenhouse, de Luynes, etc.

Robiquet (Pierre), né à Rennes en 1780, a été l'un des meilleurs élèves de Fourcroy et de Vauquelin. Après avoir fait, comme pharmacien militaire, les premières campagnes d'Italie, il reprit ses travaux de laboratoire et pendant plusieurs années prépara les leçons de Vauquelin. Son premier travail scientifique date de 1805, et jusqu'à sa mort, arrivée en 1840, il n'a cessé de faire des découvertes curieuses et utiles. Ses recherches ont porté principalement sur la composition du suc de l'asperge, de la racine de réglisse, des cantharides, sur la nature du kermès minéral, sur les matières colorantes de la garance, de l'orseille, sur l'arome, sur le bleu de Prusse, l'opium, les amandes amères, les eaux thermales de Néris, la constitution des corps organiques, etc. Tous ces travaux offrent le cachet d'une habilité d'expérimentation peu commune, d'une hardiesse d'esprit et d'un rare talent d'observation associés à la fidélité la plus scrupuleuse. Appelé en 1812 à l'Ecole de pharmacie pour y professer la chimie, puis la matière médicale, la faiblesse de sa santé ne lui permit pas de continuer longtemps l'enseignement public. Il créa l'un des premières fabriques de produits chimiques à l'usage des pharmaciens et des laboratoires de chimie. Une pétition spontanée des élèves de l'École de pharmacie, adressée en 1830, au nouveau gouvernement, obtint pour Robiquet, oublié jusqu'alors, la croix de la Légion d'honneur. En 1833, il remplaça Chaptal à l'Académie des sciences, et il enrichit de nombreux et importants mémoires ou rapports le recueil de cette illustre compagnie.

Des nombreuses recherches de ces chimistes, il est résulté une masse de faits intéressants au double point de vue de la théorie et de la pratique. Je vous indiquerai les principaux, mais surtout ceux qui permettent de comprendre la production d'une matière colorante dans des substances végétales qui n'en contiennent pas.

Il est certain que dans les différents lichens qui constituent les orseilles de mer et de terre, il n'y a point de matière colorante toute formée. On y trouve trois ordres de substances :

1° Des substances insolubles, non susceptibles de se colorer, constituant la majeure partie de ces plantes, comprenant des parties herbacées, ligneuses ou terreuses, indécomposables par l'eau froide et chaude ;

2° Des substances solubles, les unes salines, les autres organiques, et entre autres de l'oxalate de chaux, de la gomme, de la résine, une matière grasse, une matière azotée. Ces diverses substances sont, comme les premières, non colorables ;

3° Enfin des acides incolores, insolubles dans l'eau froide, variables dans chaque espèce de lichens, tels que :

Acide érythrique, dans les *Roccella tinctoria* et *Montagnei.*
— alpha-orsellique, dans une variété du *R. tinctoria* venant de l'Amérique du Sud.
— roccellique, dans le *R. fuciformis.*
— lécanorique, dans les lichens appartenant aux genres *Lecanora* et *Variolaria.*
— évernique, dans l'*Evernia prunastri.*
— usnique, dans différentes espèces d'*Usnea.*

Ce sont ces acides qui constituent la partie utile des lichens dans la fabrication de l'orseille tinctoriale ; ce sont eux, en effet, qui en s'altérant sous l'influence de la chaleur et des alcalis, se métamorphosent rapidement en un principe sucré, cristallisable, volatile, non azoté, nommé *orcine* par Robiquet ; et c'est ensuite ce principe qui, en présence de l'air humide et de l'ammoniac, donne lieu à une superbe matière colorante violette, désignée sous le nom d'*orcéine.*

Les faits suivants confirment ces assertions :

Si l'on traite le *Lecanora parella* par l'éther et qu'on abandonne la solution éthérée à elle-même, il s'en dépose à l'état cristallin une substace blanche qu'on purifie en la faisant dissoudre et cristalliser dans l'alcool. Cette substance est l'*acide lécanorique*, qui a pour formule $C^{32} H^{14} O^{14}, 2HO$.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur et des acides

ou des alcalis concentrés, il se dédouble en acide carbonique et en orcine :

$$\overbrace{C^{32}H^{14}O^{14}}^{\text{Acide lécanorique.}},2HO = 4CO^2 + \overbrace{2(C^{14}H^8O^4)}^{\text{Orcine.}}.$$

Orcine et orcéine. — L'Orcine, qui cristallise en gros prismes incolores, renfermant deux équivalents d'eau, est soluble dans l'eau et dans l'alcool, douée d'une saveur sucrée, légèrement nauséabonde, mais elle n'est pas fermentescible. Son caractère le plus remarquable est sa coloration en violet sous l'influence de l'ammoniaque, de l'air et de l'eau.

Qu'on mette de cette substance réduite en poudre fine au fond d'une capsule, qu'on place celle-ci au-dessus d'un verre à pied contenant de l'ammoniaque liquide, qu'on recouvre le tout d'une grande cloche de verre, et qu'on laisse agir pendant 24 heures, l'orcine devient brune. Si alors, on la retire de dessous la cloche, et qu'on l'abandonne à l'air libre pour laisser volatiliser l'ammoniaque excédante qu'elle avait absorbée, elle donne avec l'eau une solution d'un rouge foncé que quelques gouttes d'ammoniaque font virer en violet rougeâtre magnifique. Elle est alors convertie complètement en *orcéine*, qu'on peut isoler en neutralisant la liqueur précédente par l'acide acétique; elle se précipite en une poudre légère d'un brun puce foncé.

Cette orcéine a pour formule $C^{14}H^7AzO^6$.

On explique sa formation par l'équation suivante :

$$\overbrace{C^{14}H^8O^4}^{\text{Orcine.}} + O^6 + AzH^3 = 4HO + \overbrace{C^{14}H^7AzO^6}^{\text{Orcéine.}}.$$

D'où l'on voit que l'orcine, en perdant un équivalent d'hydrogène et en fixant un équivalent d'azote avec 2 équivalents d'oxygène, se trouve métamorphosée en orcéine.

L'orcéine est à peine soluble dans l'eau pure, mais elle se dissout facilement dans l'eau alcaline en lui donnant une couleur rouge violacée ou couleur *pensée*. Sa dissolution alcoolique est d'un beau rouge écarlate.

Elle est décolorée par l'hydrogène sulfuré, mais sa couleur reparaît dès qu'on sature le gaz par un alcali et qu'on laisse à l'air. En ceci, elle se conduit comme l'hématoxyline, la brésiline, et le principe du tournesol, avec lequel elle paraît avoir une grande analogie.

Les autres acides incolores contenus dans les lichens des genres *Roccella, Variolaria, Evernia, Usnea,* etc., se comportent comme l'acide lécanorique.

Ces faits étaient importants à connaître pour bien comprendre les différents modes de fabrication de l'*orseille tinctoriale* du commerce. Je vais m'en occuper maintenant.

Préparation de l'orseille commerciale. — Cette fabrication s'effectue dans certaines grandes villes, comme Clermont-Ferrand, Rouen, Lyon, Lille, mais surtout Paris. Elle repose sur ce principe qu'il faut procréer l'*orcéine* aux dépens des acides incolores qui se trouvent dans les lichens. Voici comment on s'y prend, depuis de longues années, pour obtenir ce résultat :

On pétrit les lichens nettoyés et pulvérisés avec de l'urine pourrie et une petite quantité de soude, ou de chaux éteinte, et on les laisse fermenter au contact de l'air, en les remuant fréquemment et en y ajoutant de temps à autre des mêmes ingrédients, parfois un peu d'alun et d'acide arsénieux pour retarder la fermentation ou plutôt l'action mutuelle de l'oxygène, de l'ammoniaque et des principes colorables des lichens. Peu à peu la pâte devient d'un rouge violet assez foncé. Ce n'est guère qu'après vingt-quatre à trente jours que cette pâte peut être mise en tonneau et livrée au commerce.

Cette *orseille en pâte*, ainsi préparée, a une consistance solide, une couleur rouge violette très foncée, une odeur désagréable. Elle offre à la vue beaucoup de débris presque entiers de la plante, et elle est parsemée d'un grand nombre de points blancs qui paraissent être un sel ammoniacal. Lorsqu'elle se dessèche dans les tonneaux, elle se présente

en masses terreuses d'un violet foncé, qui tombent facilement en poudre; en perdant son ammoniaque, la matière prend une odeur de violette. On évite cette dessiccation, chez le négociant, en l'emprégnant fréquemment d'urine fraîche.

L'orseille récente est inférieure à celle d'un an, mais la troisième année elle commence à se déteriorer.

D'après ce qui précède, cette orseille en pâte est un mélange assez compliqué. On y trouve, en effet :

La matière colorante violette ou l'*orcéine.*
Une espèce de savon formé par l'ammoniaque et les matières grasses des lichens.
Les débris de ces végétaux.
Du sulfate et du carbonate de chaux.
De l'alumine libre.
De l'acide arsénieux.
Tous les sels solubles et insolubles de l'urine.
De la terre et autres matières étrangères.
Enfin, plus ou moins d'ammoniaque libre.

D'après Robert Kane, il y aurait dans cette pâte au moins trois principes colorants rouges en combinaison avec l'ammoniaque, à savoir :

L'*orcéine*	$C^{14}H_7AzO^6$
L'*azo-érythrine*	$C^{22}H^{19}AzO^{22}$
L'*acide érythroléique*	$C^{26}H^{22}O_8$

Quoi qu'il en soit, voici les principales propriétés de l'orseille en pâte.

Elle cède très facilement sa couleur à l'eau, à l'alcool, et plus complètement à l'ammoniaque. L'infusion d'orseille a une couleur violette qui tire sur le cramoisi; cette couleur disparaît au bout de quelques jours dans des vases clos, mais elle revient au contact de l'air. La teinture alcoolique est d'un rouge violet qui se conserve même dans le vide.

Voici l'action de quelques réactifs sur la solution aqueuse d'orseille :

Acides. — Lui donnent une couleur rouge.
Alcalis. — La rendent un peu plus violette.
Alun. — Précipité d'un brun rouge; la liqueur surnageante a une couleur jaunâtre.
Sel d'étain. — Précipité rougeâtre qui se dépose lentement ; la liqueur surnageante garde une faible couleur rouge.
Acide sulfhydrique. — Décoloration qui cesse par l'ébullition.

Orseille épurée. — Presque partout, l'ancien procédé de fermentation avec les urines pourries et la chaux est abandonné. On emploie uniquement l'ammoniaque faible pour développer la couleur violette dans les lichens. Le produit obtenu de cette manière est beaucoup moins impur; on le connaît sous les noms d'*orseille épurée*, d'*orseille violette*.

Le *cudbear* des Anglais, le *persio* des Allemands sont des orseilles épurées qu'on livre à l'état de poudre sèche; mais il paraît, d'après ce qu'en a dit Hermsteadt, que ce qu'on vend en Allemagne, sous le dernier nom, n'est le plus souvent que du bois de Brésil moulu et imprégné d'urine pourrie.

Extrait d'orseille. — L'*extrait d'orseille*, qu'on appelle aussi *carmin d'orseille, extrait d'orseille très concentré*, est le résultat de l'évaporation des eaux qui ont servi à épuiser l'orseille en pâte de tous ses principes solubles. C'est un produit d'une qualité bien inférieure, puisqu'il a fallu recourir à une chaleur longtemps prolongée pour concentrer en sirop ou en pâte des masses de liquide.

Depuis 1848, grâce aux belles recherches de M. Stenhouse, on a singulièrement perfectionné la fabrication de l'orseille en enlevant mécaniquement aux lichens les différents principes colorables qu'ils renferment, et en ne faisant servir que ceux-ci à la production de la couleur violette, ainsi que le chimiste anglais l'a conseillé. Partant de cette observation que les acides colorables ne sont point contenus dans la partie ligneuse des lichens, mais se trouvent à l'état d'une

fécule blanche extérieure, faiblement adhérente, on en effectue la séparation par des moyens mécaniques ou chimiques.

Orseille pure ou universelle. — 1° *Procédé Frezon.* — Le procédé qui a été breveté par M. Frezon et exploité par M. Meissonnier, consiste à broyer les lichens épluchés dans un moulin en présence de l'eau et à les soumettre à une sorte de friction sur des cribles. Par ce moyen, on arrive à détacher assez bien la partie colorable des lichens; cependant cette séparation n'est jamais complète. Toutes les eaux sont filtrées sur un feutre qui retient les débris ligneux, mais laisse passer les acides colorables qui sont très divisés et en suspension dans l'eau. On verse ensuite dans les eaux un peu de bichlorure d'étain, qui coagule ces acides et en détermine la précipitation.

On lave le dépôt gélatineux sur des toiles, on le laisse égoutter, puis on le met dans un cuvier avec une suffisante quantité d'ammoniaque; on brasse très souvent la masse liquide pendant les premiers jours; peu à peu la couleur violette se produit, mais ce n'est qu'au bout d'un mois que le principe colorant est arrivé à son maximum de développement. Le liquide pâteux est alors livré au commerce, ou bien on le fait sécher et on le pulvérise. M. Frezon lui a donné le nom d'*orseille pure et universelle*, parce qu'il peut servir à la teinture, à l'impression et à tous les genres de coloration. Il est facile de comprendre que ce produit est d'un emploi bien préférable à l'*orseille brute* ou *en pâte*, puisqu'il est débarrassé de tous les corps étrangers qui abondent dans cette dernière.

Pourpre française. — 2° *Procédé Guinon, Marnas et Bonnet de Lyon.* — Dans ce procédé, breveté en 1858, on suit l'une ou l'autre des méthodes conseillées en 1830 par Heeren, et en 1848 par M. Stenhouse. On traite à froid les lichens par de l'eau ammoniacale ou par un lait de chaux, afin de dissoudre les acides colorables. Après un contact très court, on enlève la partie ligneuse des lichens, on l'exprime pour expulser le plus complètement possible le liquide adhérent, et on verse dans les liqueurs réunies un léger excès

d'acide chlorhydrique. Le précipité gélatineux qui se forme est grisâtre ou blanc, suivant qu'on s'est servi d'ammoniaque ou de chaux; on le lave à l'eau pure sur des toiles et on l'y laisse égoutter pendant deux jours.

Si alors, au lieu de traiter ces acides gélatineux par l'ammoniaque à froid, comme le fait M. Frezon, on le dissout à l'aide de l'ébullition dans l'ammoniaque, et si on maintient cette dissolution pendant 20 à 25 jours à une température de 60 à 70°, en ayant soin que l'alcali soit toujours en excès, jusqu'à ce que le liquide ait pris une belle teinte de violet pourpre et qu'étendu sur du papier blanc, il ne change point de nuance par la dessication; si, enfin, on verse dans ce liquide une solution de chlorure de calcium ammoniacale, il se dépose une laque calcaire violette qu'on débarrasse par des lavages de toutes les matières virables par les acides.

Cette laque, desséchée avec précaution, est ce qu'on a nommé *pourpre française*, produit tinctorial bien supérieur à tous les produits précédents, en ce qu'il donne des couleurs plus brillantes et plus stables.

La pourpre destinée à l'impression est une laque d'alumine, qu'on obtient en dissolvant la laque calcaire précédente dans l'acide oxalique, et versant dans cette solution du sulfate d'alumine, puis de l'ammoniaque. L'alumine en se déposant, entraîne avec elle la matière violette.

Pour avoir cette dernière à l'état de pureté, on épuise la laque d'alumine par de l'alcool bouillant, et on évapore au bain-marie. Cette matière se montre en paillettes cuivrées très foncées; elle est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'éther; l'acide sulfurique la dissout sans l'altérer en se colorant en bleu violet.

Les proportions des substances qui se convertissent en matière colorante, dans le traitement des lichens, par les procédés de Heeren et de Stenhouse, varient, d'après ce dernier chimiste, dans les rapports suivants :

Pour le *Roccella Montagnei* d'Angola,	elle est de	12 p. 100;
Pour les lichens de l'Amérique du Sud.	—	7 p. 100 env.;
Dans la variété du Cap et pour le *Lecanora tartarea*,	—	2 à 1 1/2.

En raison des grandes distances d'où la plus grande partie de ces lichens est apportée, le prix du transport est si considérable, qu'il diminue réellement leur valeur commerciale, surtout pour les variétés inférieures. Il y aurait donc tout avantage, ainsi que l'a proposé M. Stenhouse, à extraire les acides colorables sur les lieux mêmes où croissent les lichens; opération des plus simples, puisqu'elle consisterait à épuiser les lichens, coupés en petits morceaux, par un lait de chaux, à saturer la dissolution par l'acide chlorhydrique ou acétique, à recueillir le précipité gélatineux sur des toiles et à le sécher à une douce chaleur.

Ce même procédé peut être employé pour apprécier la richesse des lichens en principes utiles, puisqu'il suffit de peser le précipité gélatineux sec fourni par un poids connu de chaque sorte de lichen.

Orcéine solide de Meissonnier. — M. Meissonnier a mis dans le commerce, sous le nom d'*orcéine solide*, une laque calcaire qui se confond, par ses caractères physiques, avec la *pourpre* de MM. Guinon, Marnas et Bonnet, et qui dérive de l'*orseille universelle* de M. Frezon. Ce ne doit être qu'une contrefaçon de la *pourpre française.*

Orseille solide de Hélaine. — Pour préparer en grand cette variété d'orseille, on délaie d'après M. Hélaine, dans une cuve de l'orseille en pâte, avec 20 fois son poids d'eau distillée bouillante; on y verse ensuite un poids d'ammoniure d'étain égal à celui de l'orseille, et on agite jusqu'à ce que la température se soit abaissée de 60 à 50°. On filtre et on décante. La pâte comprimée est traitée à nouveau par 10 fois son poids d'eau à 40 ou 50°. La liqueur est réunie à la première.

Quand aux eaux qui surnagent le premier dépôt, on y ajoute, pendant qu'elles sont encore chaudes, la moitié du poids de l'ammoniure d'étain qu'on a déjà versé dans la première décoction, et on y verse une solution de chlorure de baryum. On obtient de la sorte un second précipité qui peut servir directement à la teinture ou à l'impression.

La pâte épuisée comme il vient d'être dit, étant traitée par une eau acide, à l'ébullition, donne une liqueur amarante; pour la conserver, on y ajoute un peu d'acide, et par la dessiccation on l'obtient sous forme de *cudbear*.

Usages. — Les couleurs fournies par l'orseille ne sont pas très solides, aussi n'emploie-t-on ordinairement cette matière tinctoriale qu'en mélange avec d'autres substances colorantes. On s'en sert surtout pour la teinture des laines en violet, lilas, mauve, fleur de romarin, amarante, pourpre, ou pour donner de l'éclat à certaines couleurs, telles, par exemple, que les violets et colombines faites à la cochenille et à la cuve.

On piète souvent avec elle les soies; on les teint aussi en lilas et violet, mais ces nuances se dégradent très vite et perdent leur éclat. On l'utilise quelquefois dans l'impression des laines et des châlys.

Elle a la propriété d'aviver singulièrement l'indigo, et, par conséquent, de diminuer les frais de la teinture en bleu; elle sert aussi à obtenir les nuances dites : *bleu-lapis*, *bleu turc*.

La laine travaillée dans un bain d'orseille, sans aucune préparation, y prend une couleur *gris de lin* assez belle, sans aucune solidité.

Les marbriers font usage de cette matière tinctoriale pour colorer le marbre blanc et y produire des veines et taches bleues d'un aspect agréable.

L'*orseille solide* de Hélaine, traitée par l'eau chargée d'acide chlorhydrique pour la soie, par la crême de tartre pour la laine, fournit la *couleur orseille solide*, qui résiste

aux avivages avec de l'acide chlorhydrique de 1 à 4°. — En avivant avec les acides végétaux et ajoutant du carmin d'indigo, de la cochenille ou du safranum, on obtient des teintes variées qui peuvent être d'un grand secours dans les ateliers.

La *pourpre française* est certainement le meilleur produit de tous ceux qu'on a obtenus de l'orseille depuis une vingtaine d'années. Elle donne sur soie, sur laine et sur coton huilé, des nuances lilas, violette de Parme, mauve, marguerite, etc., remarquables par leur vivacité et leur stabilité.

Ce qui caractérise essentiellement ce produit tinctorial, c'est qu'il se combine bien plus facilement que l'orseille ordinaire aux fibres animales par l'emploi d'un bain alcalin; qu'il leur donne immédiatement des nuances mauve et marguerite, qu'on peut virer aux lilas ou à la couleur pensée au moyen du carmin d'indigo, ou au rouge groseille par le safranum; qu'il n'est pas influencé par les acides; qu'enfin il teint, aussi facilement que la laine, le coton qui a été passé dans des bains huileux comme pour le rouge d'Andrinople.

NOIX DE GALLES.

On nomme *Galles*, le plus ordinairement *Noix de Galles*, des tumeurs ou excroissances arrondies, dures, solides, pesantes, qui se développent sur les rameaux et sur les feuilles des chênes, par suite de la piqûre de petits insectes du genre *cynips*. C'est surtout sur un chêne arbrisseau du Levant, le *Quercus infectoria*, qu'elles naissent en plus grande quantité.

Le femelle du *cynips* perce le bourgeon des jeunes rameaux et y dépose un œuf; bientôt le bourgeon dénaturé se

développe d'une manière anormale et représente une grosse cerise de couleur brune, verte, rouge ou rosée, de nature celluleuse, et qui ne retient plus de sa forme primitive que les aspérités qui sont l'extrémité des écailles soudées. L'œuf, ainsi renfermé, éclôt, et l'insecte passe par toutes ses métamorphoses, jusqu'à ce qu'il soit insecte parfait. Alors il perce sa prison en dévorant une partie de la substance qui la compose, et s'échappe. On cueille les galles autant que possible avant la sortie de l'insecte et on les dessèche.

Espèces et variétés commerciales des noix de galle. — On distingue dans le commerce :

1° Sous le nom de *Noix de galle noire*, *Noix de galle verte*, ou *Noix de galle vraie*, celle qui, ayant été récoltée avant le développement de l'insecte, est compacte à l'intérieur, et conséquemment pesante.

2° Sous le nom de *Noix de galle blanche*, ou de *Noix de galle fausse*, celle qui a été cueillie après la sortie de l'insecte.

La première est bien plus estimée que la seconde ; elle est beaucoup plus riche en tannin. Les noix de galle paraissent être d'autant meilleures qu'elles ont été récoltées dans un pays plus chaud.

D'après ce qui précède, la noix de galle doit être d'une couleur foncée, pesante et exempte de piqûres à l'extérieur. On trouve aussi quelquefois, mais rarement, des galles blanches qui ne sont pas percées.

Les principales espèces de galles qui arrivent dans le commerce, sont les suivantes :

1. *Galles d'Alep*, — Noix de 1 à 2 centimètres de diamètre. — Alep, Magnésie, Natolie.

A. Galle noires. - - D'un noir grisâtre avec efflorescence blanchâtre. — Plus petites, plus épineuses, plus pesantes et moins piquées que les autres.

B. Galles vertes. — D'un vert jaunâtre avec efflorescence blanchâtre.

C. Galles blanches. — Blanc verdâtre et quelquefois jaune rougeâtre. — Les plus grosses, les plus légères, les plus piquées et les plus ridées.

Emballage. — Balles de crin de 140 à 150 kil.

2. *Galles de Morée.* — Plus petites qu'une noisette, d'une nuance plus brune et plus rougeâtre que celles d'Alep, très irrégulières, peu résineuses, beaucoup plus creuses que les précédentes.

Emballage. — Sacs en toile légère de 75 kilogr.

3. *Galles de Smyrne.* — Se divisent, comme celles d'Alep, en *noires*, *vertes* et *blanches;* inférieures à celles-ci. — Moins pesantes, moins vives en couleur et moins épineuses.

Emballage. — Balles de crin pesant 140 à 150 kilog.

4. *Galles Marmorines.* — Petites noix rondes et allongées du côté qui adhérait à la plante; couleur de fer un peu grise; unies à la surface ou hérissées d'aspérités et de pointes peu saillantes; intérieur jaune ou couleur de rouille avec une espèce de germe au centre.

Emballage. — Balles de crin de 100 à 150 kil.

5. *Galles d'Istrie.* — Très petites noix, légères, de couleur jaune pâle, jaune rouge et brune, sans aspérités, mais avec des rides profondes; intérieur de couleur semblable à la surface, avec une cavité au centre. — Les jaunes sont les plus estimées; c'est en vieillissant qu'elles deviennent rouges ou brunes.

Emballage. — Sacs de toile légère de 75 kilogr.

6. *Galles de France légères.* — Boules très légères, généralement rondes, unies, sans aspérités, d'un jaune pâle ou couleur de bois, presque toutes percées, faciles à briser; intérieur compacte, d'un jaune fauve, avec cavité au centre.

Emballage. — Sacs de toile de 50 à 75 kilogr.

On connaît encore quelques autres espèces plus rares, telles que les galles des *Abruzzes*, de la *Romagne* et d'autres

parties de l'Italie; de *Sorian*, en Syrie; d'*Ungarn*, en Esclavonie ; de *Chine;* de *Bokhara.*

Les noix de galle entrent de différentes manières dans la consommation. La *noire* du Levant est employée préférablement en teinture; la *blanche* est en grande partie consommée par les maroquiniers, et la *verte*, qui est une qualité intermédiaire, sert dans la teinture et la fabrication de l'encre, concurremment avec les noires, mais avec moins de succès.

Il vient annuellement de l'étranger en France pour près de 670 à 700,000 fr. de noix de galle.

Composition. — D'après Guibourt, la noix de galle renferme un assez grand nombre de substances; voici sa composition :

Acide tannique,	65
— gallique,	2
— ellagique, — lutéo-gallique,	2
Chlorophylle et huile volatile,	0,7
Matière extractive brune,	2,5
Gomme,	2,5
Amidon,	2,0
Ligneux,	10,5
Sucre liquide, albumine Sulfate de potasse et chlorure de potassium, Gallates de potasse et de chaux, Oxalate et phosphate de chaux.	1,3
Eau	11,5
	100,0

De toutes les galles, c'est celle de Chine qui est la plus riche en tannin, mais elle vient rarement en Europe; après elle, c'est la bonne galle d'Alep.

C'est donc principalement au tannin que la noix de galle doit ses propriétés. Une décoction de cette excroissance peut

être considérée comme une solution impure de tannin, car elle se comporte absolument de la même manière que cette dernière avec les réactifs.

Cette décoction faite avec 1 partie de galle pour 10 d'eau distillée, a une couleur jaune-rougeâtre, une odeur légère, une saveur astringente et amère; elle rougit fortement le tournesol; par le repos, elle se trouble en refroidissant et dépose un sédiment d'un gris jaunâtre ou verdâtre, dans lequel il y a, d'après M. Chevreuil, un principe jaune, un principe rouge, de l'acide gallique, une matière azotée, de la chaux et de l'oxyde de fer.

Usages. — La noix de galle teint les étoffes en une couleur peu intense assez difficile à définir; c'est un gris-fauve-jaune-rougeâtre. Sur laine, la couleur est plus jaune et moins haute que sur soie et coton non mordancés.

Les étoffes alunées, plongées dans un bain de galle, prennent une couleur bien plus prononcée que les mêmes étoffes non mordancées; cet effet est surtout sensible sur la laine.

Un fait remarquable, c'est que la couleur donnée par la galle et l'alun aux étoffes est bien différente, relativement à la hauteur du ton, suivant que l'alunage suit ou précède l'engallage. En effet, les étoffes engallées d'abord se colorent bien moins dans l'alunage que dans le cas où les étoffes sont d'abord alunées, puis engallées.

Les étoffes piétées de fer prennent, par l'engallage, un noir ou un gris-noir bleuâtre.

Les étoffes alunées, qu'on passe dans un bain de sulfate ferrique, prennent ensuite moins de noir par l'engallage que celles qui n'ont pas été alunées.

La galle sert surtout pour teindre en noir et en gris avec les sels de fer et de cuivre. Elle sert aussi à faire de beaux noirs d'application.

On donne ordinairement un pied de bleu plus ou moins

fort à la laine qu'on veut teindre en noir. Souvent aussi l'on se sert de campêche, de sumac, de bois jaune en place de galle.

Cette dernière est employée à disposer le coton à prendre le rouge de garance dans la teinture en rouge d'Andrinople.

Fraudes. — Les galles sont fraudées quelquefois, tantôt en melangeant les espèces de qualités inférieures à celles de bonnes qualités, tantôt en vendant pour *galles d'Alep* des galles piquées dont les trous ont été bouchés avec de la cire, ou des *gales légères* que l'on a colorées artificiellement avec une solution de couperose.

On reconnaît ces galles sophistiquées à leur légèreté, à leurs ouvertures, à leur décoloration par l'acide chlorhydrique faible. Si on les fait bouillir dans l'eau, la cire qui a servi à boucher les trous entre en fusion et laisse paraître les trous; l'eau dissout, en outre, la sulfate de fer, appréciable par les réactifs appropriés.

On a aussi parfois imité les noix de galle avec la terre glaise façonnée et colorée avec une solution de couperose ; mais cette fraude est si grossière qu'elle est fort rare. Ces fausses galles ont une cassure qui ne ressemble en rien à celle des véritables, et quand on les maintient pendant quelque temps dans l'eau, elles se réduisent en bouillie.

Gallons du Piémont.

Il naît sur la cupule du gland du chêne ordinaire, le *Quercus robur*, une espèce de galle très irrégulière, qu'on connaît dans le commerce sous les noms de *Gallons du Piémont* ou de *Hongrie*, de *Falonia*, de *Knoppern*. Cette excroissance, qui envahit presque toujours toute la cupule et empêche le gland de se développer, présente, au centre d'une enveloppe ligneuse, une cavité unique prenant de l'air par le sommet, contenant une coque blanche qui a dû servir aux métamorphoses de l'insecte, et quelquefois le *cynips* lui-même, pourvu de ses ailes. Elle est raboteuse, légère,

d'une couleur jaune pâle, quelquefois d'un jaune rougeâtre ou s'approchant du brun. Son odeur est nulle, et sa saveur un peu astringente.

C'est surtout dans les pays chauds que cette galle se produit, mais particulièrement en Hongrie, en Styrie, en Croatie, dans l'Esclavonie, dans la Natolie, dans le Piémont. Elle arrive en sacs de grosse toile appelée *corda* du poids de 90 à 100 kilogr.; il vient aussi de l'extrait de knoppern de la Hongrie.

Les knopperns servent pour le tannage des cuirs. Ils ne sont pas aussi bons pour teindre que la noix de galle, mais meilleurs, à ce qu'il paraît, pour tanner. On peut tanner avec eux le cuir beaucoup plus vite qu'avec l'écorce de chêne. — Dans les imprimeries et teintureries d'Allemagne, on les utilise pour les couleurs fauves, grises et noires. Kurrer obtenait avec eux principalement les nuances grises sur les étoffes de deuil, pour lesquelles, auparavant, on employait le bois de campêche. On obtient ainsi des nuances plus solides. — La laine traitée par le sulfate de zinc prend, avec le knoppern, un jaune nankin grisâtre.

Gallons du levant ou avelanèdes.

On donne, dans le commerce, les noms de *Gallon du Levant*, *Avelanède*, *Vallonnée*, au calice ou cupule du fruit du chêne velani, *Quercus ægilops*, qui croît dans les îles de l'archipel Grec, dans les forêts de la Cilicie et de l'Isaurie, sur les côtes de l'Asie Mineure, et dans d'autres endroits de l'Orient. Il s'en fait un assez grand commerce dans le Levant; et notamment à Smyrne, d'où l'on peut en enlever chaque année jusqu'à 2,500,000 kilogrammes. C'est vers Trieste que s'acheminent les plus grands envois de cet article. L'Angleterre en consomme beaucoup ; la France en importait dans ces dernières années jusqu'à 700,000 kilogrammes.

L'avelanède se compose :

1° D'une cupule ou forte coupe hémisphérique, épaisse de 2 à 4 millimètres, assez légère, sèche, résistant quand on veut la rompre, d'un gris rougeâtre en dedans et hérissée à l'extérieur d'aspérités ou écailles libres d'un gris sombre :

2° D'un gland quelquefois beaucoup plus gros que le pouce, blanchâtre dans la partie qui a été enfermée dans la coupe et rougeâtre dans celle qui été en dehors. Ce gland est toujours léger, souvent creux et rempli d'une poussière noirâtre produite par la décomposition de sa partie charnue.

L'avelanède arrive en sacs de *corda* pesant 90 à 100 kilogrammes. Quelquefois Marseille la reçoit en vrague, c'est-à-dire à nu dans les navires, et, pour l'expédier, la met en barriques et balles de différents poids.

Cette substance, qui est styptique et astringente, a tous les caractères de la noix de galle et sert comme elle à la teinture en noir. Mais on l'applique surtout à la préparation ou au passage des cuirs. On l'estime d'autant plus qu'elle offre comparativement plus de cupules que de glands.

SUMAC.

Etat naturel. — La matière tinctoriale connue, dans le commerce, sous le nom de *Sumac*, est la poudre grossière qu'on obtient par la trituration des tiges et des feuilles de plusieurs arbrisseaux de la famille des Térébinthacées.

L'espèce la plus employée pour la teinture ou le tannage, est celle qu'on désigne vulgairement sous le nom de *Sumac*, ou *Roure des corroyeurs* (*Rhus coriaria* des botanistes). C'est un arbrisseau de 3 mètres et demi à 4 mètres de haut. qui croît spontanément dans les lieux les plus arides du midi de la France et de l'Europe, en Espagne, en Portugal, en Italie, en Sicile. Il est originaire d'Asie.

Chaque année, en juin et juillet, on coupe les tiges jusqu'à la racine, on les sèche au soleil, on les bat et on passe sous des meules les feuilles et les sommités en bouton qui se détachent. On obtient ainsi cette poudre grossière d'un jaune verdâtre, d'odeur particulière et douée d'une saveur astringente assez développée, qu'on appelle *sumac.*

Variétés commerciales. — Dans le commerce, on en trouve un grand nombre d'espèces ou de qualités différentes, qu'on distingue, en général, par les noms des pays d'où elles sont expédiées. Les meilleures ne contiennent que du *Rhus coriaria.*

Il en est une espèce qui provient d'un autre genre; c'est celle qu'on appelle le *redoul* ou *redon ;* elle est produite par une plante du midi de la France, qu'on nomme vulgairement *Sumac des teinturiers, Corroyère, Herbe aux teinturiers* ou *aux tanneurs, Herbe au noir ;* c'est le *coriaria myrtifolia* des botanistes. La culture s'en est établie pendant les guerres de la première république et de l'empire, pour suppléer à l'absence des vrais sumacs de provenance étrangère.

En Délécarlie (Suède), on fait du sumac avec les feuilles du *raisin d'ours* (*arbutus uva ursi* de Linné).

Les Arabes de l'Algérie emploient pour la préparation et la teinture des cuirs dits *maroquin,* deux espèces de sumacs véritables : le *rhus coriaria* et le sumac tezera (*rhus pentaphyllum* de Desfontaines).

Voici toutes les espèces de sumacs qu'on trouve dans le commerce :

I. *Sumacs de Sicile.* — Ce sont les plus estimés.

1re *sorte. Sumac alcamo* ou *de Carini.* — Poudre plus ou moins fine, bien tamisée, exempte de bûchettes, douce au toucher, d'un beau vert tendre velouté et tirant sur le jaune. Odeur agréable et assez pénétrante; saveur très astringente.

2e *sorte.* — D'un jaune un peu plus roux, moins d'odeur, saveur moins astringente.

Emballage. — Ces deux sortes arrivent en balles de toile de 50 à 60 kilogr.

Pendant longtemps la Sicile a seule cultivé en grand le sumac. On se contentait, dans les autres pays, de tirer parti des arbrisseaux croissant spontanément dans les forêts et landes.—Un algérien des environs de Sidi-Bel-Abès a planté 35,000 pieds de sumac venus de Sicile. La poudre qui en provient peut lutter facilement pour la qualité avec le sumac de cette dernière provenance.

II. *Sumac d'Espagne.*

1re *sorte. Sumac de Malaga ou Priego.* — Poudre fine mais chargée de bûchettes rougeâtres assez bien écrasées, et contenant souvent des semences de la plante. Couleur plus claire que celle des sumacs de Sicile. Odeur forte, ressemblant à celle du thé.

2e *sorte. Sumac Molina*
3e *sorte. Sumac de Valladolid* } Moins estimée, poudre plus pâle, plus chargée de bois blanc et en général moins soignée.

Emballage. — Balles de toile de 50 à 60 kilogr.

III. *Sumac de Portugal ou sumac de Porto.* — A beaucoup d'analogie avec le sumac de Malaga; mais il est en poudre moins fine, d'un vert jaunâtre; il contient plus de bûchettes, qui sont plus grosses, plus blanches, moins écrasées. Souvent chargé de sable.

Emballage. — Balles de toile de 50 à 60 kilogr.

IV. *Sumac d'Italie.* — Poudre d'un vert foncé, grenue sous les doigts, sans bois ni bûchettes. — Son odeur rappelle celle du cuir tanné. Il marche de pair avec le sumac de France.

Emballage. — Balles de toile, de 50 à 60 kilogr., expédiées de Trieste.

V. *Sumacs de France.*

1re *sorte. Sumac Fauvis.* — Ressemble au sumac de Sicile ou à celui de Malaga, suivant sa trituration plus ou moins complète et suivant qu'on y a ajouté plus ou moins de bûchettes; cependant sa couleur est en général plus terne, sa saveur plus aromatique; il se conserve moins longtemps.

Emballage. — Mêmes balles. — Département du Var, environs de Brignolles.

2e *sorte. Sumac de Donzère.* — Poudre grossière, grenue, mais égale, d'un vert foncé et sombre: odeur analogue à celle du cuir; saveur acerbe et astringente. — Qualité très estimée.

Emballage. — Balles de toile de 100 à 150 kilogr. — Côtes-du-Rhône, Contat. — Préparé à Donzère et à Montélimart

3e *sorte. Sumac Redoul ou Redon.* — Poudre fine, nette, sèche, douce au toucher, d'un vert tendre grisâtre; sa nuance se rapproche assez de celle du sumac de Sicile. Odeur herbacée. — Qualité peu estimée.

Emballage. — Comme le précédent. — Midi de la France, surtout sur les bords du Lot, du Tarn, de la Garonne.

4e *sorte. Sumac Pudis.* — Poudre fine, mais sans consissistance et comme mousseuse, d'une odeur forte, d'un vert jaunâtre clair. — Espèce la moins estimée.

Emballage. — Comme les précédents. — Midi de la France.

Composition chimique. — D'après les analyses de Bartholdi, de Stenhouse, le sumac contient une assez grande quantité d'acide gallique tout formé; il renferme aussi du tannin, mais en moindre proportion que la noix de galle, et de plus une matière non astringente, jaune, soluble, et des sels de potasse, de chaux et de magnésie. Dans le *redoul*, il y a, en outre, d'après M. Morin, de Rouen, une huile volatile,

du sucre liquide, du soufre, de l'oxyde de fer et, d'après M. Riban, un poison violent qu'il a nommé *coriamyrtine.*

Caractères chimiques de la décoction. — La décoction de sumac est d'un jaune légèrement verdâtre; elle a une odeur assez forte, une saveur astringente très prononcée, elle rougit assez fortement le tournesol, et se trouble beaucoup par le refroidissement. Elle se comporte de la manière suivante avec les réactifs :

Gélatine. — Précipité blanc abondant.

Alcalis. — Précipité blanc, verdâtre ou rougeâtre, s'il y a excès d'alcalis

Chaux, baryte, strontiane. — Précipité blanc passant au verdâtre et au rougeâtre par le contact de l'air.

Acides. — La troublent plus ou moins fortement.

Alun. — Précipité abondant d'un jaune clair.

Acétate de plomb. — Précipité en flocons épais d'un jaune serin.

Acétate de cuivre. — Précipité en flocons d'un brun jaunâtre.

Sulfate ferrique. — Colore en bleu très légèrement verdâtre, et en précipite d'abondants flocons bleus.

Chlorure d'étain. — Flocons abondants d'un blanc jaunâtre.

Teinture d'iode. — Produit un effet remarquable : c'est le développement d'une couleur rose qui se détruit bientôt.

Chlore. — Semble agir d'une manière analogue, mais la couleur est plus faible et plus fugitive encore que celle développée par l'iode.

Usages. — Le sumac est employé dans la teinture en noir, en gris, et en général dans tous les cas où l'on se sert de noix de galle, qu'il remplace avec assez d'avantages; mais il en faut une proportion plus considérable, parce qu'il est bien moins riche en tannin. Il donne aux étoffes non mordancées un gris-jaune très légèrement rougeâtre, qui diffère de celui de la noix de galle en ce qu'il a moins de rougeâtre,

et plus de jaune. Les étoffes alunées, surtout la soie et la laine, prennent, dans le bain, une couleur jaune bien prononcée; les étoffes piétées de paroxyde de fer y acquièrent un gris noir.

Dans tous les cas, les étoffes alunées et piétées de fer sont plus difficiles à teindre que celles qui n'ont pas été alunées. D'après cela, il est évident que le sumac peut être représenté par une matière jaune, plus une matière astringente semblable à celle de la noix de galle.

Souvent on l'associe avec la garance, le quercitron, le campêche. Dans les impressions, on l'utilise pour obtenir en même temps : *jaune*, par l'acétate d'étain, *gris* et *noir* par l'acétate de fer plus au moins étendu, et *jaune brunâtre* par le sulfate de zinc.

La couleur du sumac s'enlève facilement des réserves, en n'employant pas une chaleur trop modérée ou en n'ajoutant pas au bain du quercitron.

Introduit en petite quantité dans le garançage, il diminue la fixité de la matière fauve sur les parties blanches, mais il ne donne pas de beau violet.

Pour la teinture, l'eau doit être chauffée à + 50° seulement. On y jette le sumac et l'on y plonge aussitôt les étoffes, qui ne doivent pas y rester plus de quinze à vingt minutes: pendant ce temps, on fait monter la chaleur du bain. Si l'on élève trop la température ou si les étoffes y restent trop longtemps, les couleurs s'affaiblissent, et celles obtenues avec le fer disparaissent presque entièrement; cela provient de l'acidité du sumac. Lorsque celui-ci est ancien et qu'on en met un léger excès dans le bain de teinture, il y a redissolution du mordant de fer, le blanc se salit autant par le tannate ou gallate de chaux qui se forme avec la partie calcaire de l'eau, que par le tannate ou gallate de fer.

Le sumac *redoul* est tout à fait impropre à la fabrication des indiennes, parce qu'il ne ménage pas les blancs; on ne peut s'en servir que pour les teintures unies.

Chez les maroquiniers, qui ne travaillent que des peaux de chèvres et de mouton, destinées à recevoir des couleurs vives et délicates, on préfère le sumac à la noix de galle et au tan, parce qu'il n'a pas, comme ces dernières substances, l'inconvénient de modifier les nuances qu'on veut obtenir, et qu'il conserve aux peaux leur souplesse naturelle.

Falsifications. — Très souvent, on mélange du sable aux sumacs, surtout à celui de Sicile. Il suffit, pour s'en apercevoir, de jeter un peu de sumac sur de l'eau ; la poudre végétale reste quelque temps à la surface, tandis que le sable, plus lourd, tombe au fond. Il est d'autant plus nécessaire d'éviter ces mélanges, que souvent le sable est ferrugineux, et qu'alors il devient très nuisible dans les opérations de teinture, puisqu'il absorbe une certaine proportion du principe colorant et communique aux infusions de sumac une couleur noire plus ou moins foncée.

DIVI-DIVI OU LIBI-DIVI.

Gousses applaties de 5 à 10 centimètres de long, contournées en S, brun-rouge, un peu rugueuses, portées par un arbuste de l'Amérique du Sud, le *Cœsalpinia coriaria*. Elles renferment un tannin, immédiatement au-dessous de l'épiderme.

MYROBOLAN.

Fruit du *Terminalia Chebula* (Indes orientales). Vient par Calcutta. Longueur de 3 centimètres; couleur gris foncé, ridé, dur, luisant; saveur amère et astringente.

ALOÈS.

C'est le suc desséché de plusieurs espèces d'aloès, plante de la famille des Asphodèles, originaire du Cap et cultivée dans les Indes orientales et occidentales, en Egypte, en Grèce, etc.

Le suc efficace est renfermé dans les vaisseaux laticifères, situés au-dessous de l'épiderme. Il est brun jaunâtre, très amer.

Le procédé le plus avantageux, pour obtenir un beau produit, consiste à couper les feuilles près de leur origine et à les suspendre au-dessus d'un récipient. Le suc qui s'écoule librement est séché au soleil.

L'expression de la plante ou l'extraction par l'eau chaude, suivie d'une évaporation, donne des résultats défectueux.

On distingue plusieurs sortes d'aloès :

1° L'aloès du Cap, fourni par l'*Aloe spicata, arborescens, lingua.*

2° L'aloès socotrin, préparé avec l'*Aloe socotrina,* dans l'île de ce nom.

3° L'aloès hépatique, foie d'aloès. Il vient des Indes de Grèce, d'Egypte, et s'obtient par l'expression et la concentration du suc.

4° Aloès Barbade. Les feuilles de l'*Aloe arborescens* sont plongées dans l'eau bouillante, exprimées et le suc est concentré.

Ce suc desséché est résineux d'apparence; il est en morceaux bruns à reflet verdâtre; sa poudre est jaune, jaune brun; sa saveur est amère, son odeur forte et aromatique.

Matières colorantes contenues dans le suc d'aloès, ou formées artificiellement avec lui. — Aloïne-Aloétine. — Acides aloétiques et chrysammiques.

Le suc d'aloès contient : 1° un principe jaune, cristallisable, soluble dans l'eau froide, *aloïne.*

2° Une substance d'apparence résineuse, soluble dans l'eau bouillante, l'*aléotine.*

On obtient le premier corps, dit aussi amer d'aloès, en épuisant l'aloès Barbade par l'eau froide, après l'avoir mélangé à du sable quartzeux. Le liquide, évaporé à consistance d'extrait sirupeux, dépose, au bout de quelques semaines, des cristaux grenus et peu volumineux.

Les autres variétés d'aloès donnent des extraits aqueux trop impurs et d'où l'aloïne ne cristallise pas.

Propriétés. — Aiguilles prismatiques; saveur douceâtre au début, puis très amère. Peu soluble, à froid, dans l'eau et dans l'alcool; puis soluble à chaud; neutre. Donne des solutions jaune clair. Se dissout en orangé dans les alcalis.

Formule. — D'après Stenhouse, $C^{17}H^{18}O^{7}$.

L'*aléotine*, ou résine d'aloès, a été considérée comme un acide (Winkler), ou comme un mélange de deux acides (Bley). Elle est insoluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud.

Suivant Ulex, l'aloès commercial renferme :

Aloïne,	69,2
Aloétine,	25,6
Albumine.	5,2

M. Kossmann, qui a étudié l'aloès du Cap, y a constaté l'existence de deux produits, l'un soluble dans l'eau, l'autre insoluble, et susceptibles de se dédoubler tous deux, par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, en glucose et en plusieurs corps résineux acides.

D'après lui, le principe aloétique est très oxydable, surtout en présence des alcalis.

L'aloès soluble aurait pour formule $C^{17}H^{22}O^{10}$; son dédoublement fournit de l'acide résineux aloérétique et $C^{15}H^{16}O^{7}$, et de l'aloérétine $C^{15}H^{24}O^{20}$, qui serait un produit d'oxydation de l'acide aloérétique.

L'aloïne de M. Stenhouse, constitue la forme primitive de l'aloès, telle qu'elle se trouve dans les cellules laticifères de l'*aloe spicata*. Sous cette forme elle est cristalline et peu colorée.

Dès qu'elle subit l'action de l'air, de l'eau et de la chaleur, elle devient amorphe et se colore en brun.

La partie insoluble aura pour formule $C^{51}H^{60}O^{27}$ et donne, avec l'acide sulfurique étendu et bouillant, de la glucose et de l'acide aloérésinique, $C^{15}A^{16}O^{6}$.

L'aloïne primitive $3C^{17}H^{18}O^{7}$ en s'hydatrant et en s'oxydant, pendant la concentration du suc d'aloès, donne l'aloès soluble et l'aloès insoluble.

$$3C^{17}H^{18}O^{7} + O^{3} + 6H^{2}O = \underbrace{3C^{17}H^{22}O^{10}}_{\text{Aloès soluble.}}$$

$$3C^{17}H^{18}O^{7} + O^{3} + 3H^{2}O = \underbrace{C^{51}H^{60}O^{27}}_{\text{Aloès insoluble.}}$$

Sous l'influence de l'acide nitrique, l'aloès donne 2 composés nitrés, colorants. Le premier, *acide aloétique*, se prépare en chauffant, au bain marie, 8 parties d'acide azotique à 36^{d} Baumé et 1 partie d'aloès. On enlève du feu dès que l'effervescence se manifeste; lorsque celle-ci est calmée, on concentre et l'on ajoute de l'eau. Il se dépose une poudre jaune, composée d'acide aloétique impur et mélangée à de l'acide chrysammique. Les deux corps peuvent être isolés, en utilisant l'insolubilité de l'acide chrysammique dans l'alcool chaud, ou l'insolubilité du chrysammate de potasse dans l'eau, et la solubilité inverse de l'acide aloétique ou de l'aléotate de potasse. C'est une poudre orangée, cristalline, amère, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau

chaude et l'alcool, soluble en rouge dans les alcalis fixes. Avec l'ammoniaque, on obtient une dissolution violette qui renferme une amide. Les aléotates alcalino-terreux, terreux et métalliques, sont insolubles.

Formule probable, $C^7H^2(AzO^2)\ ^2O$.

Sous l'influence d'un excès d'acide nitrique concentré et bouillant, l'acide aloétique se change en acide chrysammique $C^7H^2\ (AzO^2)\ ^2O^2$.

M. Sace prescrit d'opérer comme il suit, dans la préparation industrielle de cette matière colorante :

On chauffe, au bain-marie. 8 kil. d'acide nitrique à 36d Baumé dans lequel on a mis 1 kil. d'aloès en gros morceaux. Quand l'effervescence s'est calmée, on peut employer le liquide, renfermant alors de l'acide aloétique, en l'étendant de son volume d'eau. Si l'on veut, au contraire, obtenir de l'acide chrysammique, au lieu d'eau, on ajoute 1 kil. d'acide nitrique, et l'on chauffe tant qu'il se dégage un gaz; le liquide est versé dans l'eau.

L'acide se sépare en flocons, on lave par décantation et enfin sur un filtre, jusqu'à ce que l'eau prenne une teinte pourpre. On obtient 40 à 50 gr. de produit sous forme d'écailles d'un beau jaune doré. Dans cette réaction, il se forme en même temps de l'acide oxalique et de l'acide picrique.

L'acide chrysammique est à peine soluble dans l'eau froide qu'il colore néanmoins en beau pourpre, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Les chrysammates, même ceux à base d'alcali, sont peu ou point solubles. Cristallisés, ils ont un reflet doré verdâtre.

L'acide chrysammique fait explosion par la chaleur; l'acide sulfurique le décompose avec un dégagement abondant d'un gaz et production d'un corps violet, que l'ammoniaque dédouble en une substance bleue insoluble, et en un produit bleu soluble.

Les sulfures alcalins transforment l'acide chrysammique, en présence de la potasse, en un corps bleu qui se cristallise, par le refroidissement de la solution potassique, en belles aiguilles, rouges par réflexion et bleu par transparence (hydrochrysammide), insolubles dans l'eau et l'alcool. Le protochlorure d'étain produit un effet analogue, il en est de même du sulfhydrate d'ammoniaque.

L'ammoniaque donne, avec l'acide chrysamide deux amides. L'une, la chrysamide $C^7H^3(AzO^2)\ ^2AzO$, cristallise en aiguilles brun rougeâtre, à reflets vert métallique; l'autre, l'acide chrysamidique $C^7H^3(AzO^2)\ ^2AzO^2$, est d'un vert olive foncé. Nous voyons, d'après cela, que l'aloès est riche en produits colorés, aussi ne serons nous pas étonnés de voir ce produit attirer de bonne heure l'attention des industriels.

MM. Boutin en 1840, Ed. Robiquet en 1847 et Sace en 1854, ont cherché à appliquer les matières colorantes de l'aloès, ou celles qu'il peut fournir artificiellement, à la coloration des tissus.

Voici, en résumé, les résultats obtenus par l'habile chimiste de Wesserling :

1° Une décoction d'aloès sucotrin, épaissie et additionnée d'acétate d'alumine imprimée et vaporisée donne sur calicot une teinte noisette pâle, sur laine une teinte jaune serin.

2° La même décoction, additionnée de pyrolignite de fer, donne sur calicot une teinte noisette foncée, sur laine une teinte bistre claire.

3° La même décoction, avec aluminate de soude, donne sur calicot une teinte noisette très vive et, avec stannate de soude, une teinte poussière claire.

4° Le bain d'aloès, additionné par l'acide nitrique ou d'ammoniaque, donne sur laine un jaune brun assez foncé.

L'acide aloétique, obtenu par l'oxydation partielle de l'aloès, donne sur laine un brun foncé nourri, qui s'éclaircit

par un passage en solution très étendue de bichlorure d'étain, et qui passe au bistre foncé par un passage au protochlorure d'étain.

Le même bain d'acide aloétique, mais saturé par l'ammoniaque, donne sur laine une teinte mousse foncée, et sur coton un beau gris souris, résistant au savon.

La même couleur, additionnée de bichlorure d'étain donne sur laine un bistre foncé, et additionnée d'acétate d'alumine, elle donne sur laine un joli vert mousse et un beau gris sur calicot. La laine passée en aloétate d'ammoniaque, et séchée à l'air, se teint en vert mauve solide. L'acide chrysammique, seul, teint la laine en brun foncé et riche, la soie en brun pourpré. Le chrysammate de soude donne à la laine une belle couleur cannelle. L'acide chrysammique teint en beau violet les mordants d'alumine; la couleur passe au savon.

Il communique, aux tissus de coton stannatés, des nuances grises très jolies et des tons noisettes aux tissus non préparés.

Le chrysammate d'ammoniaque donne avec le concours du bichlorure d'étain, des teintes:

Chamois et saumon sur coton,
Cannelle sur soie et laine.

Avec le concours de l'alun:

Chamois sur soie et coton Jaune sur laine.	Avant le vaporisage.
Gris perle sur coton Mode sur soie Bois foncé sur laine	Après le vaporisage.

Avec le concours du sulfate ferreux ou du protochlorure d'étain:

Bistre sur coton, soie et laine, avant comme après le vaporisage.

D'après ces données, on voit que l'aloès peut fournir un grand nombre de couleurs assez solides.

HARMALINE.

—

Il a été fait grand bruit, dans ces derniers temps, de la découverte d'une substance colorante retirée de la semence du *peganum harmala*, et qui, au dire de M. Gobel et de M. Fritzch, qui ont été les premiers à appeler l'attention des chimistes sur cette semence, devait remplacer la garance tant sous le rapport de la richesse colorante que sous celui de la vivacité des teintes. On est bientôt revenu de ce premier engouement, car l'intérêt qui s'attache encore à cette matière colorante est dû bien plus aux circonstances qui président à sa formation qu'aux applications qu'il est possible d'en faire dans l'impression ou même dans la teinture.

MM. H. Schlumberger et D. Dollfus ont publié, dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, une note fort intéressante sur cette matière. Après avoir vainement recherché le principe colorant de la graine d'harmala, et s'être assurés que la matière colorante n'y existe pas toute formée, ces deux fabricants ont eu l'idée de faire subir à cette semence un traitement à peu près analogue à celui auquel on soumet les lichens pour en obtenir l'orseille, et ils ont eu la satisfaction de développer la substance de couleur rouge qu'avaient découverte M. Gobel et M. Fritzch.

Ayant humecté avec 15 parties d'eau et 7 parties d'ammoniaque liquide 10 parties de graine de peganum, ils les abandonnèrent pendant 4 à 5 jours au contact de l'air pour faciliter le développement de la matière colorante. Le tout fut mis alors en macération dans l'alcool, qui se chargea d'abord d'une couleur jaune foncée et verdâtre. Celle-ci enlevée par une décantation du liquide, ils obtinrent du résidu ; en le traitant par une nouvelle quantité d'alcool. une liqueur d'un rouge foncé pur, et en répétant les mêmes traitements jusqu'à épuisement de la semence, ils trouvèrent, après avoir expulsé l'alcool, un résidu de matière

colorante de 16 p. 0,0 du poids de la graine employée, résidu composé d'une matière jaune et d'une matière rouge, qu'ils séparèrent au moyen de l'ammoniaque, qui dissout la première en précipitant la seconde. Cette matière jaune en dissolution présente un phénomène physique très singulier ; elle est jaune par transmission, et d'un vert jaune foncé par réflexion. Quant à la matière colorante rouge, elle est soluble dans l'acide sulfurique à 1, 6, sans subir d'altération ; elle se dissout également, même à froid, dans l'acide acétique ; elle est peu soluble dans l'éther.

Des expériences qu'ont faites MM. H. Schlumberger et D. Dollfus, en vue d'appliquer cette matière colorante à la teinture, il résulte qu'elle se comporte tout autrement que la garance, puisque, d'une part, elle ne teint ni les mordants de fer, ni les mordants d'alumine, ni les mordants d'étain, et que, d'une autre, elle se fixe directement sur les étoffes de coton, de soie et de laine, sans le concours d'un auxiliaire ; quand elle est imprimée sur tissu, une exposition au soleil la fait en peu de jours passer au jaune, et elle se détache complètement de l'étoffe dans un bain de savon bouillant. La chaleur ne l'altère pas moins que le savon et la lumière.

Cette matière colorante se formant dans des conditions comparables à celles où se produit la matière colorante de l'orseille, il est à désirer qu'on parvienne à connaître le principe qui, dans la graine de peganum, se modifie sous la double influence de l'air et de l'ammoniaque, pour donner naissance aux deux matières colorantes jaune et rouge dont nous venons de parler.

PAILLE DE MIL.

Dans un rapport fait à la Société industrielle de Mulhouse, au sujet de plusieurs substances que lui avaient envoyées MM. Jaubert et Gallès, M. H. Schlumberger a

signalé la paille de mil (cochenille africaine) comme la seule de ces substances qui fût digne de fixer l'attention de M. le ministre du commerce. Donnons un abrégé de ce rapport : cette paille, de couleur grenat foncé et tachetée par place d'un gris jaunâtre, a de 1 à 2 centimètres de diamètre, et de 2 à 4 décimètres de longueur. L'eau froide est sans action sur elle; l'eau chaude, au contraire, la dissout en partie en principe colorant. La liqueur provenant d'une décoction de cette paille est d'un brun vineux, et laisse déposer par le refroidissement ce qui s'est dissous à la matière colorante. Cette dernière est soluble dans l'acide sulfurique concentré, qu'elle colore en orange doré. L'alcool se charge aussi facilement, surtout à chaud, de ce principe colorant. Si à une semblable solution alcoolique on ajoute de l'eau, la liqueur ne se trouble pas d'abord; ce n'est qu'au bout d'un certain temps qu'elle devient louche et laisse déposer des flocons rougeâtres.

Cette matière colorante en dissolution dans l'eau bouillante, mais surtout dans un mélange d'alcool et d'eau, teint les mordants de fer en noir et très difficilement en violet, les mordants d'alumine en couleur grenat très intense et très nourrie, les mordants stanniques en couleurs qui varient du rouge foncé au grenat, suivant la force du mordant et la quantité de matière colorante qu'il a absorbée. Les noirs sont doués d'une grande stabilité; ils résistent parfaitement à l'action de l'air et du soleil, aux bains de savon, aux carbonates alcalins et aux acides. Les autres couleurs produites par cette substance sont beaucoup moins solides, et M. H. Schlumberger a conclu de l'ensemble des observations qu'il a faites en l'étudiant, qu'elle diffère essentiellement de la plupart des matières colorantes employées en teinture.

GRAINES JAUNES.

On emploie en teinture les baies de plusieurs arbrisseaux de la famille des Rhamnées, tels que les *Rhamnus infectorius*, *amygdalinus*, *oleoïdes*, *saxatilis*, qui tous sont compris sous la dénomination générale de *nerprun des teinturiers*. Ils croissent dans le midi de la France, en Espagne, en Perse et surtout dans la Turquie d'Europe.

Ces graines sont distinguées, dans le commerce, par les noms des contrées qui les produisent ou les expédient; elles varient entre elles de grosseur et de couleur. En général, elles ont la grosseur d'un grain de poivre, sont d'un vert jaunâtre ou noirâtre, unies, ridées ou sillonnées à leur surface, et contiennent deux, communément trois et quelquefois quatre semences aplaties d'un côté et convexes de l'autre; elles ont une saveur amère, désagréable, et une forte odeur nauséeuse.

Variétés commerciales. — Voici les espèces qu'il est le plus nécessaire de connaître :

1. *Graines d'Avignon.* — Produites par le *Rhamnus infectorius.* Baies inégales, offrant rarement trois coques réunies, plus souvent deux par l'avortement des autres. Vert jaunâtre ou vert foncé. Surface unie; la forme ressemble à celle d'un cœur. Elles sont mêlées de grains noirs avortés et d'une grande quantité de bûchettes.

Emballage. — Balles de 120 kilogr.

Ces graines, que le commerce de Paris se procure à Montpellier, ne sont plus récoltées depuis longtemps dans le département de Vaucluse; elles viennent du département du Gard où l'arbrisseau qui les produit n'est l'objet d'aucune culture spéciale.

2. *Graines d'Espagne.* — Produites par le *Rhamnus saxatilis.* Ressemblent assez aux précédentes, mais elles

contiennent moins de graines à trois coques. Vert moins foncé et tirant un peu sur le jaunâtre.

Emballage. — Futailles et balles de différents volumes et poids.

3. *Graines de Morée.* — D'une belle grosseur; paraissent être les plus grosses des graines jaunes. Elles ont deux coques, sont assez égales, d'une couleur jaune pâle ou blonde. Les balles contiennent des bûchettes et des impuretés.

4. *Graines de Turquie.* — Elles tiennent le milieu, pour la grosseur, entre celle du poivre lourd et celle du poivre léger. On les subdivise en :

A. Graine de Valachie. — La plus grosse, la plus ronde, la plus pleine, d'un vert gris; rarement accompagnée de son pédoncule. Offre quelques grains noirâtres.

B. Graine de Bessarabie. — Plus régulière; contient peu de grains noirs. Vert pâle. Préférée tant pour la richesse que pour la beauté de sa partie colorante.

C. Graine du Levant ou d'Andrinople. A peu près du même vert. Contient des grains noirs.

Emballage. — Balles de crin, recouvertes d'une toile, du poids de 120 kilogr.

5. *Graines de Perse.* — Composées de quatre coques monospermes, réunies au centre, ce qui donne au fruit une forme tétragone régulière. Saveur amère très désagréable, odeur nauséeuse assez forte. On les classe en :

A. Graine de Perse, grosse. — Grains de la grosseur d'un pois, arrondis, ridés, d'un vert pâle, assez égaux entre eux, accompagnés ou quelquefois privés de leur pédoncule. Très riches en principe colorant d'une grande beauté.

B. Graine de Perse, moyenne. — Grains plus petits, un peu moins ridés, moins égaux et plus souvent accompagnés de leur pédoncule.

C. Graine de perse, petite. - - Mélange de grains plus petits encore et irréguliers.

Emballage. -- Balles de crin, recouverte de toile, pesant 150 kilogr.

La graine de Perse est la plus estimée de toutes les graines jaunes.

Généralement toutes les *graines jaunes* sont cueillies avant leur maturité; voilà pourquoi elles ont une teinte verdâtre. Elles ne donnent de bons résultats qu'autant qu'elles sont récemment récoltées; après une année de conservation, elles fournissent déjà des couleurs moins vives; aussi ne doit-on les acheter que lorsqu'elles ont une teinte vert-jaunâtre; lorsqu'elles sont plus foncées et, à plus forte raison, noires, il faut les rejeter; c'est un signe qu'elles ont plusieurs années de récolte, ou qu'elles ont séché trop lentement et souffert par l'humidité.

C'est surtout dans l'Asie Mineure que le *Rhamnus infectorius* ou plutôt le *Rh. saxatilis* est le plus commun. On le trouve dans presque toutes les localités volcaniques. Cet arbuste est connu dans tout l'Orient sous le nom de *Djehri.* Il est particulièrement cultivé à Konia, Angora et Kaïsaria. On le propage par boutures; celles-ci portent fruit la troisième année; la plante produit pendant trois ans, après quoi, elle s'épuise et devient improductive si l'on n'a pas soin de la greffer. Kaïsaria, avec sa banlieue, récolte annuellement 400,000 kilogr. de graines, dont la majeure partie est expédiée à Smyrne et à Samsun, d'où on les exporte en Europe, soit par la voie de Marseille, soit par celle de l'Angleterre. Ces graines servent aux mêmes usages que les autres, mais elles sont plus spécialement réservées pour la fabrication des laques et du *stil de grain*, pour les impressions des étoffes communes et pour la coloration des papiers de tenture.

Composition. — Depuis M. Chevreul, qui s'est occupé le premier de la composition chimique des graines jaunes, un certain nombre de chimistes, tels que MM. R. Kane, Gellaty, Bolleye et Hlasiwetz, Ortlieb, Schützenberger et Berthèche, ont cherché à isoler et à caractériser les principes colorants

qui s'y trouvent; mais les résultats obtenus par eux sont si contradictoires, qu'il est difficile de se faire une idée nette de la véritable composition de ces graines.

Le travail publié en 1860 par M. H. Lefort sur cette question, offre plus de précision et de garantie. En voici les principales conclusions :

Il y a, dans toutes les variétés de graines jaunes, outre du sucre, une résine verte, un principe amer et quelques autres matières peu intéressantes, deux principes colorants distincts d'un beau jaune citron, cristallisables, que M. Lefort a nommés *rhamnigine* et *rhamnine* pour rappeler leur origine et les rapports intimes qui les lient l'un à l'autre.

Ces principes ont, en effet, ceci de particulier qu'ils sont isomères, étant représentés par la même formule $= C^{12}H^{6}O^{5},2HO$, et l'un d'eux, la *rhamnine*, paraît résulter de la transformation de la *rhamnigine* pendant la maturité de la graine, transformation qu'on opère aussi artificiellement au moyen des acides faibles aidés de la chaleur.

La *rhamnigine* est la principale, sinon l'unique matière colorante soluble dans l'eau, caractère qui la différencie nettement de la *rhamnine* qui est, au contraire, à peine soluble dans ce véhicule. Toutes leurs autres propriétés physiques et chimiques sont identiques. Ainsi, à peine soluble dans l'alcool froid, l'éther, le sulfure de carbone, elles se dissolvent très bien dans les liqueurs alcalines en donnant des solutions jaunes rougeâtres très vives qui brunissent rapidement à l'air; elles colorent les carbonates alcalins et l'alun dissout en jaune vif; elles deviennent d'un rouge vif par l'acide azotique concentré et l'acide sulfurique à 66°; ce dernier les dissout sans les altérer, à la manière de l'alizarine.

Dans les bains de teinture, c'est la *rhamnigine* dont la teinte est avivée ou exaltée par le mordant qui se fixe sur les tissus, et non la *rhamnine*.

Caractères distinctifs de la décoction. — La décoction des graines jaunes, colorée en brun verdâtre, odorante, d'une

saveur très amère, ne se trouble pas par le refroidissement; elle se comporte ainsi qu'il suit avec les réactifs :

Alcalis. — Virent à l'orangé.
Acides. — La troublent un peu.
Acide azotique. — Eclaircit la liqueur.
Eau de chaux. — Vire au jaune verdâtre; léger précipité.
Alun. — En affaiblit la couleur sans la précipiter.
Acétate de plomb. — Ne la trouble qu'après 1/2 heure.
— de cuivre. — Léger précipité d'un jaune-roux verdâtre.
Sulfate ferrique. — La fait passer au jaune-vert olive sans la troubler.
— de cuivre — La fait passer au jaune-vert olive sans la troubler.
Chlorure d'étain. — Vire au jaune verdâtre; léger précipité.
Gélatine. — Trouble léger; flocons au bout d'un quart d'heure.
Chlore. — Fonce au rouge, puis fait passer au jaune.

Cette décoction, abandonnée à elle-même, à l'abri du contact de l'air, perd sa nuance foncée et passe au jaune, en déposant de la *rhamnine* en petites paillettes nacrées d'un beau jaune d'or. Cette rhamnine s'est produite aux dépens de la *rhamnigine* à la faveur d'un acide végétal qui prend naissance dans la décoction ; en effet, celle-ci, qui est neutre au papier de tournesol quand elle est récente, rougit fortement ce papier quand elle est ancienne.

Usages. — Les graines jaunes donnent, en teinture, une couleur jaune intense, très belle, mais peu solide avec les mordants d'alumine et les sels d'étain. On les emploie dans les mêmes circonstances que la gaude, mais surtout dans les fabriques d'indiennes, pour obtenir des jaunes, des verts et des olives d'application. Dans ces fabriques, pour avoir les beaux jaunes foncés, supérieurs à ceux du quercitron pour la vivacité, mais non pour la solidité, on se sert toujours de la graine de Perse moulue, et on n'utilise que la première décoction, réservant les autres pour faire les verts.

Dans tous les cas, ces décoctions ne donnent des nuances fraîches et vives qu'autant qu'elles sont récentes. En vieillissant, elles deviennent filantes, surtout lorsqu'elles sont concentrées; on évite cet inconvénient en ajoutant aux graines, avant de les faire cuire, quelques noix de galle; le tannin que celles-ci fournissent empêche les décoctions de *tourner au gras*, comme l'on dit en termes d'atelier.

D'après les expériences de M. Lefort, la rhamnigine étant le principe colorant essentiel des graines jaunes et le traitement de ces dernières par l'eau bouillante pour en former les bains de teinture ayant pour effet de transformer une grande partie de la rhamnigine en rhamnine, ce qui constitue une perte réelle pour le teinturier, ce chimiste propose de traiter la poudre de graine de Perse ou d'Avignon par de l'alcool à 50° à chaud; on obtient ainsi une dissolution d'un brun jaunâtre qui par la concentration donne une matière brune, très soluble dans l'eau, qui ne se convertit pas en rhamnine par son ébullition avec ce dernier véhicule, et qui, dissoute dans de l'eau bouillante alunée, fournit un bain de teinture d'un dosage facile et comparable aux décoctions les mieux préparées.

Cet extrait hydro-alcoolique de rhamnigine brute représente plus du quart de la graine employée. Les fabricants d'extraits tinctoriaux devraient se livrer à sa préparation.

On consomme encore beaucoup de graines jaunes pour la coloration des papiers de tenture et pour la fabrication de la laque spécialement désignée sous le nom de *stil de grain*. Les Hollandais ont eu longtemps le privilége de fournir cette laque au commerce, et ils en font encore aujourd'hui une exportation considérable.

Stil de grain. — On obtient le *stil de grain* en introduisant, dans une décoction alunée de graines d'Avignon, de la craie très blanche et très fine, en suspension dans l'eau, jusqu'à ce que la couleur jaune soit précipitée. La pâte, bien égouttée, est moulée en trochisques qu'on fait sécher à l'ombre. Sa belle teinte jaune franche est due au

mélange, sinon à la combinaison du carbonate de chaux avec la rhamnigine avivée par l'alun.

Mais le plus souvent, la décoction alunée est faite avec des proportions variables de gaude, de quercitron, de carthame, de curcuma, de bois jaune, de graines d'Avignon.

Le *stil de grain* possède une teinte jaune plus ou moins intense; on l'emploie pour peindre les parquets, les décors de théâtre, les cuirs, etc.; mais il ne jouit pas d'une grande solidité.

Vert de vessie. — Le *vert de vessie* du commerce, qui sert comme couleur verte, dans la peinture à l'eau, pour teindre les papiers et les cuirs, et aussi pour faire du stil de grain, est préparé dans les environs de Nuremberg et dans le midi de la France, avec les baies mûres du *nerprun purgatif* (Rhamnus catharticus).

Les baies de cet arbrisseau sont de la grosseur des graines de Perse; elles donnent une couleur jaune quand elles sont encore vertes, une couleur verte quand elles sont mûres, et une couleur rouge-pourpre quand elles sont flétries. Le suc de ces dernières devient rouge-vif par les acides, vert par les alcalis, et offre ainsi un bon réactif pour reconnaître la plus petite quantité de ces corps à l'état de liberté.

Pour la préparation du *vert de vessie*, on récolte les baies à l'époque de leur maturité, on les concasse, on les abandonne dans une cuve pendant une huitaine de jours pour qu'elles éprouvent une fermentation alcoolique, puis on les soumet à la presse pour en extraire le jus. Dans celui-ci, on ajoute un peu de potasse et d'alun, ou de l'eau de chaux et de la gomme (750 gr. d'eau de chaux et 96 gr. de gomme par 3 litres), et on le concentre sur un feu doux jusqu'en consistance de sirop épais. On le renferme alors dans des vessies de porc, qu'on suspend à l'air pour achever la dessiccation.

Les baies fraîches ou sèches du nerprum carthartique contiennent une grande quantité de rhamnine qu'on peut

facilement extraire du marc de ces fruits, par l'eau bouillante. Par le refroidissement, cette matière jaune se dépose en petits cristaux.

BERBÉRINE.

La matière colorante de l'épine-vinette diffère essentiellement des autres principes jaunes par sa composition. C'est une base organique, une ammoniaque composée, c'est-à-dire une substance azotée.

On la trouve encore en abondance dans les couches cellulaires de la racine de colombo, de la racine de *coculus palmatus*, Ménispermée de l'Afrique et de l'Inde. M. Dyson Perrins a signalé sa présence : 1° dans l'*hydrastis canadensis* (4 p. 100), dans le bois tinctorial jaune de l'Assam supérieur (*woodunpar*) (musée de l'Inde, à Londres), dans une racine ligneuse du Rio-Grande ou racine de Saint-Jean dans une écorce tinctoriale jaune de Bogota (7 p. 100) (*pachnilo*, arbre de Bogata, musée de Kew), dans la racine de *coptis tecta* ou *Mahmira*, Renonculacée de l'Indoustan et de la Chine (8 p. 100).

La xanthopicrite extraite par Chevallier et Pelletan de l'écorce du *xanthoxylum clava Herculis*, arbuste de la famille des Rutacées, n'est autre chose que de la berbérine.

Pour extraire la berbérine de l'épine-vinette, on concentre la décoction aqueuse de la racine, et l'on ajoute de l'alcool qui précipite des matières étrangères, on filtre et on distille l'alcool. Au bout d'un certain temps, il se dispose des aiguilles jaunes de berbérine, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Les extraits commerciaux d'épine-vinette laissent déposer à la longue des cristaux de berbérine.

La racine en renferme 1,3 pour 100.

Propriétés. — Aiguilles soyeuses jaunes, solubles dans 500 parties d'eau à 12°, très soluble à chaud, très soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther.

Formule probable, $C^{20}H^{17}AzO^4$.

Elle donne des sels cristallisables jaunes, généralement peu solubles.

L'hydrogène naissant la transforme en une base incolore, $C_{20}H_2{}^1AzO^4$ (hydroberbérine). Une solution étendue d'iode dans l'iodure de potassium, précipite les solutions alcooliques des sels de berbérine avec production de paillettes vertes nacrées.

Les propriétés de ce corps rappellent celles de la chrysaniline. Comme elle, elle se fixe directement sur fibres animales, sans mordants.

On se sert de la racine d'épine-vinette et d'extraits liquides concentrés, pour teindre la soie en jaune.

La nuance jaune est assez pure : le bain de teinture se monte avec la décoction d'épine-vinette, additionnée d'alun.

FUSTET

Fustet-jeune, Fustic, bois jaune de Hongrie ou du Tyrol.

Le bois colorant, dépouillé d'écorce, connu sous ces diverses dénominations, provient d'un arbuste de la famille des Térébinthacées (*rhus cotinus*, sumac à perruque, arbre à perruque).

Il croît aux Antilles (Jamaïque, Tabago, etc.), dans le Levant, en Espagne, en Italie, en Hongrie, dans le Tyrol et le midi de la France.

Le bois de fustet est dur, compact. d'un beau jaune; il arrive en paquets de baguettes et de branches refendues, en souches et en branches tortueuses.

Celui d'Amérique est plus estimé que le fustet d'Italie.

Il contient : 1° Une matière colorante jaune, cristallisable; 2° une matière rouge; 3° une substance brune et un principe astringent. La substance jaune a été isolée pour la première fois par M. Chevreul, qui lui donna le nom de *fustine*. M. Bolley, qui a repris l'étude de ce corps, le considère comme identique avec la quercétine et le prépare par le procédé suivant :

On évapore à sec la décoction aqueuse de bois de fustet. Le résidu est épuisé par l'alcool; la partie insoluble dans ce dissolvant retient le composé rouge, sa solution alcoolique concentrée et additionnée d'eau, laisse déposer le corps jaune en croûtes cristallines. Celles-ci, lavées à l'eau froide, exprimées, dissoutes dans l'alcool et précipitées par l'eau, donnent le produit pur.

La fustine de M. Bolley, quelque rapprochée qu'elle soit de la quercétine, en diffère cependant en quelques points. Ainsi, avec le protochlorure d'étain, elle donne un précipité orangé et non jaune, ses dissolutions alcalines se colorent en rouge.

M. Bolley attribue ces phénomènes à la présence d'une petite quantité de matière rouge.

Quoiqu'il en soit, l'identité de la fustine et de la quercétine ne peut être définitivement admise sans une nouvelle vérification.

Le rouge de fustet n'a été soumis à aucun examen sérieux; il est probable qu'il dérive d'une altération du principe jaune.

La décoction de fustet offre les caractères suivants :

Couleur. Jaune orangé.
Alcalis. Coloration rouge.

Terres alcalines. Coloration rouge, avec précipité.
Sel d'étain et acétate de plomb. Précipité rouge orange.
Acétate de cuivre. Précipité rouge marron.
Acides. Coloration jaune verdâtre.

Applications. — Le fustet sert surtout à la teinture des laines, des peaux et des cuirs, et au tannage des cuirs.

Il communique aux mordants d'alumine une nuance jaune orangé, aux mordants d'étain une couleur rouge orangé. Ces nuances sont fugaces et virent sous l'influence des alcalis et du savon.

AGENTS CHIMIQUES

EMPLOYÉS EN TEINTURE

ALUN.

L'*Alun* est un sel composé de sulfate d'aluminium, de sulfate de potassium ou d'ammonium et d'eau de cristallisation, et qui suivant le sulfate alcalin qu'il renferme est de l'alun de potassium ou de l'alun d'ammonium. Dans ces dix dernières années le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium sont venus se joindre à l'alun, pour fournir à l'industrie un sel d'alumine pur, exempt de fer notamment.

Etat naturel de l'alun. — L'alun, surtout l'*alun de potassium* $\left.\begin{matrix}Al^2\\K^2\end{matrix}\right\}4SO^4+24H^2O$, se rencontre souvent sous forme d'efflorescences sur le schiste alumineux (ampélite alumineuse), plus rarement en cristaux bien formés qu'à l'état d'*alun de plume*. Il se trouve principalement dans les régions volcaniques, surtout dans les solfatares, dans les dépôts

d'argile pyriteuse, dans les gisements de houille et de lignite. Dans le voisinage des volcans il se forme de l'alun, parce que l'acide sulfureux qui prend naissance se transforme en présence de l'air et de l'humidité en acide sulfurique, qui réagit sur l'alumine et la potasse contenues dans les laves. L'alun naturel a cependant un intérêt plus minéralogique qu'industriel, parce que tout l'alun qui se trouve maintenant dans le commerce est préparé artificiellement.

Matériaux de la fabrication de l'alun. — On rencontre dans la nature de grandes quantités de certaines combinaisons de l'alumine qui sont très convenables pour la préparation de l'alun (du sulfate d'aluminium et de l'aluminate de sodium), et qui fournissent les matières brutes de cette branche d'industrie. Suivant les éléments qui les composent, ces substances (*minerais d'alun*) se partagent dans les *quatre* groupes suivants :

1° Matières brutes dans lesquelles les éléments nécessaires pour la formation de l'alun (*aluminium*, *potassium* et *acide sulfurique*) sont en quantité telle que la séparation de ces éléments paraît rémunératrice sans addition d'un sel de potasse. A ce groupe appartiennent la pierre d'alun, ainsi que certaines espèces de schistes alumineux.

2° Matières brutes dans lesquelles il n'y a que les éléments nécessaires pour la formation du sulfate d'aluminium (silicate d'aluminium et pyrite); le sel de potasse doit être ajouté entièrement ou en majeure partie. A ce groupe se rattachent les schistes alumineux et les minerais d'alun de la formation du lignite ou la terre alumineuse proprement dite.

3° Matières brutes qui ne contiennent que l'*aluminium* et auxquelles, par conséquent, on doit ajouter de l'acide sulfurique et des sels de potasse. A cette catégorie appartient, *a.* l'argile, *b.* la cryolithe (combinaison de fluorure d'aluminium et de fluorure de sodium), *c.* la bauxite (hydrate d'alumine ferrugineux), *d.* les scories des hauts-fourneaux, que dans ces derniers temps on a cherché à traiter pour préparations d'alumine.

4° Dans le quatrième groupe on doit ranger toutes ces matières brutes de la fabrication de l'alun, qui comme le feldspath renferme de l'*aluminium* et du *potassium* en quantité convenable pour l'extraction de l'alun et auxquelles on ne doit ajouter que de l'acide sulfurique.

1. *Préparation de l'alun avec l'alunite.* La *pierre d'alun* ou *alunite* ne se rencontre que dans les régions volcaniques, et elle est le produit de l'action des vapeurs sulfureuses sur les roches trachitiques ou autres, qui sont riches en feldspath (lave de feldspath). Le gisement d'alunite le plus anciennement connu est à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, dans les Etats de l'Eglise. L'alunite se trouve en outre en grande quantité à Munkács, en Hongrie. L'alunite cristallisée se compose de sulfate de potassium et d'aluminium, et d'hydrate d'alumine (ayant pour formule, d'après A. Mitscherlich, $K^2ASO^4 + Al^2(SO^4)^3 + 2(Al^2O^3, 3H^2O)$.

L'alumite perd son eau rouge en commençant et se transformer en une combinaison à laquelle l'eau enlève de l'alun, tandis que l'eau n'a aucune action sur l'alunite non calcinée. Lorsque l'alunite a été chauffée trop fortement, l'eau est sans action sur elle, parce que au rouge intense le sulfate d'aluminium se décompose en alumine, acide sulfureux et oxygène; le sulfate de potassium est aussi décomposé, et son potassium se combine avec la silice et l'alumine. C'est sur cette réaction de l'alunite sous l'influence de la chaleur qu'est basé le traitement qu'on lui fait subir pour en extraire l'alun. A la Tolfa, le minerai est cassé en morceaux, puis grillé en tas ou dans des fours semblables à nos fours à chaux ou à des fours à réverbère; la pierre grillée est ensuite disposée en tas modérément élevés sur de grandes aires rectangulaires en maçonneries, qui sont entourées de fossés maçonnés, et arrosées avec de l'eau. La pierre d'alun grillée se transforme alors en une bouillie rougeâtre pâle, qu'on lessive avec de l'eau bouillante; la lessive claire ainsi obtenue est évaporée telle qu'elle à cristallisation. L'*alun de Rome* offre cette particularité, que, lorsque sa dissolution se refroidit, il cristallise d'abord en octaèdres et ensuite en

cubes; pour cette raison on la nomme aussi *alun cubique.* Lorsqu'on dissout ce dernier dans l'eau et qu'on chauffe la dissolution à 100°, il se dépose de l'alun basique, et le liquide qui surnage donne par l'évaporation de l'alun octaédrique. Mais si on laisse le liquide sur le précipité, ce dernier se redissout par le refroidissement et la dissolution donne encore par évaporation de l'alun cubique. Si l'on se rappelle cette circonstance que, dans l'alun de Rome, l'alun se trouve en présence d'un excès d'alumine lors du lessivage avec la pierre d'alun grillée, il est évident que l'on peut transformer l'alun ordinaire en alun cubique, si l'on fait digérer la solution de celui-là avec de l'hydrate d'alumine et si l'on ne chauffe la dissolution qu'à 40°. La couleur rouge-chair que possèdent l'alun de Rome et l'alun de Naples, tient à ce qu'ils renferment entre leurs molécules quelques particules de paroxyde de fer, qui lors de la dissolution des cristaux dans l'eau ne s'est pas dissous.

II. *Préparation de l'alun avec le chiste alumineux et la terre alumineuse.* — La fabrication de l'alun avec les *minerais d'alun* proprement dits, le schiste alumineux et la terre alumineuse, est beaucoup plus importante que l'extraction de ce corps de l'alunite.

Le *schiste alumineux* est un schiste argileux ou une argile schisteuse imprégnée de pyrite de fer et fortement colorée par du charbon, qui se trouve fréquemment dans le voisinage immédiat des dépôts de houille. On le rencontre dans la Bavière supérieure, dans les districts de Dusseldorf et de Trèves, en Saxe, en Bohême, dans le Hartz, en Belgique, près de Liége, etc.

La *terre alumineuse* est un lignite mélangé avec de nombreuses particules terreuses et de la pyrite de fer, ou bien encore une argile mélangée avec du bitume et de la pyrite de fer. Elle est ordinairement terreuse, lorsqu'elle est en grande masse, elle est quelquefois schisteuse. Elle se rencontre dans l'Allemagne du Nord, dans le voisinage de l'Oder, près de Freinwalde, de Gleissen, de Schermeisel et dans la Lusace supérieure, près Muskau; on la trouve en

outre à Kreuzkirch, près Nieuwied et sur les bords du Rhône. Le soufre est contenu dans la terre alumineuse soit à l'état libre (qu'alors il est possible d'extraire par le sulfure de carbone), soit sous forme de pyrite ferrugineuse. Le fer s'y trouve sous forme de sulfure ou d'humate.

La préparation de l'alun avec ces minerais comprend les six opérations suivantes :

1° *Grillage de la terre alumineuse.* — Le *grillage de la terre alumineuse* est la plus importante de toutes les opérations, parce que la plupart des aluneries, en présence du prix élevé des sels alcalins, ne peuvent soutenir leur existence qu'en produisant le sulfate d'aluminium à un prix aussi bas que possible. On doit se baser sur la qualité des minerais et sur l'expérience, pour décider si, pour obtenir le maximum en sulfate d'aluminium, les minerais doivent être soumis à un *grillage méthodique* véritable, ou bien s'il suffit de les laisser simplement *se décomposer à l'air*. Les réactions qui ont lieu lorsqu'on laisse les minerais se décomposer à l'air, et lorsqu'on les grille, sont les suivantes : *Au contact de l'air* le bisulfure de fer qui se trouve dans la terre alumineuse sous forme de pyrite de fer, se transforme par absorption d'oxigène en sulfate de fer et en acide sulfurique, qui, en agissant sur l'argile, donne naissance à un équivalent de sulfate d'aluminium. Sous l'influence du *grillage*, le bisulfure de fer se change en monosulfure et en soufre; celui-ci, de même que le soufre libre contenu dans la terre alumineuse, brûle en passant à l'état d'acide sulfureux, qui exerce son action décomposante sur l'argile et forme du sulfite et du sulfate d'aluminium. Les tas de minerai grillé étant abandonnés à l'air, le sulfite d'aluminium se change peu à peu en sulfate. Par le grillage, le monosulfure de fer est transformé en sulfate ferreux, et ce dernier en sulfate ferrique insoluble, ce qui met en liberté de l'acide sulfurique, qui décompose une nouvelle quantité d'argile. Si les minerais sont traités immédiatement après le grillage, ils donnent à peu près 1/6 de moins de sulfate d'aluminium, que ceux qui après cette opération sont abandonnés à l'air

pendant une année. A Ampsin, près de Liége, on dirige l'acide sulfureux avec les vapeurs d'eau qui se dégagent dans le grillage de la blende, sur des tas de vieux schistes argileux; il se forme une abondante quantité de sulfate d'aluminium, que l'on extrait par lixiviation (brevet de *De Lammine*).

2° *Lixiviation.* — La *lixiviation* des minerais d'alun grillés s'effectue dans des cuves en bois (appelées *couves* à Liége), où le minerai est amené au moyen de brouettes. Ces cuves sont disposées en cinq séries placées les unes à côté des autres; la première série a une hauteur double de celle de la seconde, et celle-ci est également deux fois plus haute que la troisième. Les cuves sont longues d'environ 6 à 7 mètres, larges de 5 mètres et hautes de 1 m. 30; elles reposent sur une couche d'argile fortement tassée. Elles sont remplies au trois quarts avec le minerai et ensuite avec de l'eau. Si on enlève le bouchon qui se trouve à la partie inférieure de la cuve la plus haute, la lessive coule au moyen d'une rigole dans la deuxième cuve, et de là dans la troisième et ainsi de suite. Si la lessive n'a pas encore atteint un poids spécifique de 1,16, on la fait passer sur du minerai frais. Le minerai lessivé, qui n'avait pas subi l'action du grillage, est de nouveau mis en tas et abandonné à l'action de l'air, puis soumis à une nouvelle lixiviation. On amène la lessive dans des cuves, où on l'abandonne à elle-même jusqu'à ce que les substances étrangères les plus volumineuses se soient déposées; la lessive clarifiée est ensuite amenée au moyen d'un canal en maçonnerie dans un réservoir couvert, qui se trouve devant l'alunerie, ou dans l'alunerie elle-même.

3° *Evaporation de la lessive.* — La *concentration de la lessive brute* par évaporation s'effectue dans des chaudières de plomb, qui sont quelquefois remplacées par des chaudières *de fonte.* Mais comme celles-ci éclatent facilement, qu'en outre elles sont facilement attaquées par le liquide acide, et que d'un autre côté les chaudières *de plomb* fondent facilement, on a maintenant adopté dans la plupart des aluneries

une disposition plus convenable : la lessive est amenée dans des sortes de cuves *en maçonnerie*, qui forment la sole d'un four à réverbère, et la flamme et l'air chaud viennent lécher la surface du liquide. Comme alors la lessive brute est ainsi souillée par la suie et la cendre entraînée, le *chauffage au gaz* introduit par Bleibtreu dans les aluneries du Rhin doit être pris en grande considération. Le traitement de la lessive brute pendant la concentration dépend de sa qualité et de la quantité du sulfate de fer qu'elle renferme. Comme ordinairement la lessive brute renferme une grande quantité de sulfate de fer, la plupart des aluneries de l'Allemagne sont en même temps des fabriques de vitriol. Si la quantité du sulfate de fer de la lessive brute est trop faible, pour traiter avec avantage celle-ci pour vitriol, on ne s'en occupe pas, et l'on évapore la lessive brute jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique de 1,40. Pendant l'ébullition de la lessive, du sulfate ferrique basique se dépose, la lessive prend une couleur jaune-rouge et elle devient bourbeuse, c'est pourquoi elle doit être clarifiée avant que l'on procède à la « confection de l'alun. » La clarification s'effectue dans les *cuves à dépôt*, qui sont de grandes caisses de bois, dont les joints sont mastiqués de manière à être imperméables à l'eau. Lorsque le *sédiment de vitriol* s'est déposé et que la lessive est devenue claire, on amène celle-ci dans les *cuves à précipitation* et on l'y précipite.

4° *Précipitation.* — La *précipitation* (ou *brevetage*) de la lessive ainsi obtenue, où la confection de l'*alun en farine* s'effectue en ajoutant un sel de potassium, si l'on veut préparer de l'alun de potassium, ou un sel ammoniacal, s'il s'agit d'obtenir de l'alun d'ammonium. La solution du sel alcalin est nommée *flux* ou *précipitant*. Par le contact du sulfate d'aluminium de la lessive avec les sels alcalins il se forme de l'alun, qui ne se dissout pas à froid dans la quantité de liquide contenue dans la lessive et dans le flux, et c'est pour cela que l'alun se dépose en majeure partie. On cherche à éviter par le brassage de la lessive la formation de gros cristaux qui retiennent de l'eau mère

entre leurs molécules et sont ainsi rendus impurs. L'alun se dépose à l'état d'une poudre cristalline fine (*alun en farine*), qui par des lavages peut être dépouillée de l'eau mère adhérente. Autrefois on employait comme précipitant de la lessive de cendre de bois, de l'urine putréfiée, etc., on se sert maintenant soit de chlorure de potassium (provenant du charbon de vinasse, du kelp ou de la carnallite), ou le sulfate de potassium résultant de la décomposition de la kainite. Le chlorure de potassium n'est employé avec avantage que lorsque la lessive contient de grandes quantités de sulfate de fer, qui en présence de ce sel se transforme en sulfate de potassium et de protochlorure de fer. Le carbonate de potassium ne peut être employé que si la lessive renferme la quantité d'acide sulfurique libre nécessaire pour la neutralisation, en outre une partie du sulfate d'aluminium se séparerait sous forme d'alun insoluble. Comme sel d'ammonium on emploie presque exclusivement le sulfate. 100 parties de sulfate d'aluminium exigent pour la précipitation :

Chlorure de potassium,	43,5 parties.
Sulfate de potassium,	50,9 —
Sulfate d'ammonium,	47,8 —

L'eau mère qui surnage l'alun en farine est faiblement colorée en verdâtre et elle ne contient que peu d'alun, mais une grande quantité de chlorure de fer (protochlorure et perchlorure), des sulfates ferreux et ferrique, du sulfate de magnésium ou du chlorure de magnésium, suivant que l'on s'est servi d'un sulfate ou d'un chlorure pour la précipitation de l'alun en farine. On la traite pour alun impur et sulfate de fer ou bien on s'en sert pour préparer du sulfate d'ammonium.

5° et 6° *Lavage et cristallisation.* — L'alun en farine ainsi obtenu est *lavé* pour le débarrasser de l'eau mère adhérente. Autrefois on se servait dans ce but d'une *table à laver* consistant en un plan incliné construit en planches larges d'environ 1 m. 30 et faisant avec l'horizon un angle d'environ 15°. Au dessous de cette table se trouve un réser-

voir destiné à recevoir l'eau de lavage. Sur cet appareil était lavé avec de l'eau froide l'alun en farine retiré des cuves à précipitation. Depuis quelque temps le lavage de l'alun en farine est pratiqué dans un appareil centrifuge faisant 800 à 1,000 rotations par minute. L'alun en farine lavé est transformé en gros cristaux par *cristallisation*, opération par laquelle on obtient l'alun à un état de pureté plus grande que sous forme d'alun en farine. Dans les alunneries allemandes on dissout dans ce but l'alun en farine dans 40 0/0 de son poids d'eau bouillante; cette dissolution s'effectue dans des cuves de bois intérieurement revêtues de plomb, et l'on fait arriver la solution bouillante dans les *cristallisoirs* (en forme de tonneaux). Dans ces vases la cristallisation de l'alun a lieu très promptement, et suivant la température de l'air, elle est terminée en 8 ou 10 jours. Lorsque la cristallisation est achevée, on trouve seulement au milieu des cristallisoirs une petite quantité de lessive liquide, tandis que tout le reste de la capacité des vases est rempli de cristaux d'alun. On renverse les cristallisoirs pour faire écouler la lessive. Afin d'épargner, lors du transport de l'alun, le port du bois, qui serait rendu nécessaire pour emballer l'alun dans des tonneaux, on ne brise pas ses masses cristallines fortement adhérentes entre elles. Mais on les expédie avec la forme qu'elles ont en sortant des cristallisoirs. On nomme *raffinage* la cristallisation de l'alun et *alun raffiné* les cristaux purs.

Préparation de l'alun avec l'argile. — On emploie pour cela une argile qui doit être exempte le plus possible de carbonate de calcium et de carbonate de fer, et on la calcine au contact de l'air soit pour transformer le fer en oxyde et éliminer l'eau, soit aussi pour rendre l'alumine soluble dans les acides. En perdant son eau, l'argile devient poreuse et elle acquiert la propriété d'absorber l'acide sulfurique par capillarité. On introduit l'argile faiblement calcinée et pulvérisée dans de l'acide sulfurique à 50° B (= un poids spécifique de 1,52), qui a été chauffée dans une chaudière tout près de son point d'ébullition. La masse écume et s'épaissit,

on la laisse se solidifier dans une caisse de fer. Ensuite on la lessive avec de l'eau ou mieux avec la lessive que l'on obtient lors du lavage de l'alun, on laisse reposer le liquide et, lorsqu'il est clair, on le fait bouillir avec la quantité nécessaire de bisulfate de potassium, on abandonne ensuite le mélange à cristallisation dans des chaudières de plomb. L'alun brut ainsi obtenu est lavé avec de l'eau, puis dissous dans l'eau et la dissolution versée dans une chaudière de plomb à bords peu élevés est brassée pendant son refroidissement; on obtient ainsi de l'alun en farine, qu'on lave avec de l'eau pour le débarrasser de l'eau mère. On emploie cet alun en farine sans le tranformer en cristaux. — Depuis quelques années le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'argile se rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre fine, et il est employé sous le nom de *alun-cake* ou de *tourteaux d'alun* dans la fabrication des papiers de qualité inférieure. Il contient de 13 à 17 0/0 d'alumine.

Préparation de l'alun avec la cryolithe. — Depuis 1857 on prépare de l'alun et du sulfate d'aluminium, ainsi que de la soude, avec le minéral groënlandais la *cryolithe* ou *spath du Groënlande* ($Al^2Fl^6+6NaFl$) contenant dans 100 parties :

Fluor,	54,5
Aluminium,	13,0
Sodium,	32,5

La production de la cryolithe dans le Groënland s'est élevée :

en 1856, à	443,000 kilogr.
1860, à	10,127,000 —
1866, à	13,234,000 —
1867, à	19,850,300 —
1868, à	26,291,000 —
1869, à	29,016,500 —

Les méthodes à employer pour cela sont les suivantes :

a. Décomposition de la cryolithe au moyen du carbonate de calcium par voie sèche d'après la méthode de Thomsen.

On chauffe un mélange de 1 molécule de cryolithe avec 6 molécules de carbonate de calcium. Il se forme, avec dégagement d'acide carbonique, de l'aluminate de sodium soluble dans l'eau et du fluorure de calcium insoluble : $(Al^2Fl^6, 6NaFl) + 6CaCO^3 = Al^2O^3, 3Na^2O + 6CaFl^2 + 6CO^2$. A Copenhague, la décomposition du mélange de cryolithe et de craie, s'effectue au moyen d'une flamme de houille qui passe d'abord sur le mélange étendu sur une dalle de pierre et ensuite au-dessous de celle-ci. Par suite de ce chauffage uniforme il ne se produit que peu ou point de noyaux. Dans la fabrique de Harbourg, où l'on se sert d'un four à réverbère ordinaire, la masse forme généralement des concrétions auprès du point de chauffe, tandis que du côté du renard la décomposition n'est pas complète. Par le refroidissement les masses concrétées deviennent dures et elles sont alors difficiles ou même impossibles à lessiver. C'est pourquoi on retire les concrétions rouges un peu avant le reste du mélange, on les frotte sur un crible en fil métallique avec un rable de fer, on pulvérise les fragments restés sur le crible à l'aide d'un moulin, on calcine encore une fois, on tamise de nouveau et l'on obtient les mêmes résultats qu'à Copenhague. Le mélange des éléments s'effectue simplement au moyen d'un moulin ou mieux en soumettant les substances divisées sur le moulin à un mouvement de rotation dans un grand tonneau de fer contenant 25 boulets de canon de 24. On obtient de cette façon un rendement plus élevé de 4 0/0 environ. On lessive ensuite l'aluminate de sodium avec de l'eau et l'on fait passer dans la dissolution l'acide carbonique dégagé pendant l'opération précédente : il se sépare de l'hydrate d'alumine et en même temps il se forme du carbonate de sodium. Si l'on veut obtenir l'hydrate d'alumine non pas sous forme de gelée, mais à l'état terreux et compacte, on ne précipite pas avec de l'acide carbonique, mais avec du bicarbonate de sodium. On décante la lessive sodique clarifiée et on la traite pour carbonate de sodium, tandis que l'alumine lavée est dissoute dans l'acide sulfurique étendu. Cette dissolution est mélangée avec un sel de potasse pour produire de l'alun, ou bien on l'évapore telle

quelle et le sel ainsi obtenu est employé dans la teinture sous le nom d'*alun concentré* ou de *sulfate*. 50 kilogr. de cryolithe fournissent 16 kilogr. 500 d'alumine, qui exigent, pour être neutralisés, 45 kilogr. d'acide sulfurique anglais; 50 kilogr. de cryolithe peuvent par conséquent former 152 kilogr. 500 d'alun ; ils fournissent en outre :

Soude calcinée	37k 500
Carbonate de sodium cristallisé,	101 500
Soude caustique,	22 000
Bicarbonate de sodium,	58 500

b. Décomposition de la cryolithe au moyen de la chaux caustique par voie humide, d'après Sauerwein. Si dans un vase de plomb on fait bouillir de la cryolithe finement pulvérisée avec de la chaux éteinte exempte le plus possible de fer, il se produit avec une grande facilité une dissolution d'aluminate de sodium et du fluorure de calcium insoluble : $(Al^2Fl^6,6NaFl) + 6CaO = Al^2O_3 + 3Na^2O + 6CaFl^2$. Lorsque le fluorure de calcium s'est déposé, on décante la lessive claire, on lave le résidu plusieurs fois, on ajoute la première eau de lavage à la lessive principale et au lieu d'eau on se sert des dernières lessives pour une autre opération. Pour séparer l'alumine, on traite la dissolution à chaud avec un excès de cryolithe très finement pulvérisée en ayant soin d'ajouter continuellement; la décomposition a lieu d'après la formule suivante :

$$(Al^2O^3,3Na^2O) + (Al^2Fl^6,6NaFl) = 2Al^2O^3 + 12NaFl.$$

Comme l'alumine séparée finement divisée tend à envelopper la cryolithe, on emploie cette dernière en excès dans un état de division extrême et en ayant soin de brasser continuellement. La transformation des substances est achevée lorsque le liquide ne renferme plus de soude caustique dont on peut reconnaître la présence au précipité d'alumine qui se forme, lorsqu'on chauffe un échantillon filtré de la liqueur avec une solution de chlorure d'ammonium. Si ce précipité ne se forme pas, on laisse la lessive s'éclaircir, on décante la solution claire de fluorure de sodium, on lave le résidu d'alu-

mine et l'on procède avec lui comme il a été indiqué précédemment. En faisant bouillir la solution de fluorure de sodium avec la chaux éteinte, on donne naissance à de la soude caustique, qui est séparée du précipité de fluorure de calcium et qui par évaporation partielle ou complète est transformée en lessive de soude ou en soude caustique solide. (Le fluorure de calcium qui se produit en grande quantité dans le traitement de cryolithe est employé depuis quelque temps dans la fabrication du verre.)

c. Décomposition de la cryolithe par l'acide sulfurique. Dans la fabrique de Weber à Copenhague, on extrait de la soude et, comme produit accessoire, du sulfate d'aluminium exempt de fer en décomposant la cryolithe par l'acide sulfurique et en traitant le sulfate de sodium obtenu par le charbon et le carbonate de calcium (d'après le procédé Leblanc). Pour décomposer 238 parties de cryolithe, il faut 240 parties d'acide sulfurique anhydre ou 321 parties d'acide sulfurique anglais du commerce, et l'on obtient ainsi du sulfate d'aluminium, du sulfate de sodium et de l'acide fluorhydrique.

$$\left.\begin{matrix} Al^2Fl^6,6NaFl \\ 6H^2SO^4 \end{matrix}\right\} \text{ donnent } \left\{\begin{matrix} Al^2(SO^4)^3 \\ 3Na^2SO^4 \\ 12HFl \end{matrix}\right.$$

Si l'on évapore la dissolution et si on laisse cristalliser, il se sépare du sulfate de sodium et l'eau mère qui reste, riche en sulfate d'aluminium, fournit la matière de la préparation de l'alun. Ce procédé exige un chauffage et des appareils particuliers, il donne des produits plus chers et les manipulations sont plus compliquées que dans la méthode précédente; le sulfate de sodium ne peut être transformé qu'en carbonate, ce qui entraîne la perte de la moitié du sulfate de sodium employé pour la décomposition de la cryolithe. En outre on doit se débarrasser de l'acide fluorhydrique ou bien le transformer en une combinaison susceptible d'être utilisée par l'industrie. D'après Persoz, on chauffe la cryolithe dans des vases de platine avec trois fois son poids d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide ait passé

à la distillation et l'on recueille l'acide fluorhydrique. Avec un peu d'eau froide on extrait du résidu la plus grande portion du bisulfate de sodium qui s'y trouve contenu, on dissout le sulfate d'aluminium anhydre non dissous dans de l'eau bouillante et en ajoutant du sulfate de sodium ou du sulfate d'ammonium on transforme le sel d'alumine en alun exempt de fer. Le bisulfate de sodium est évaporé à sec et la masse sèche est distillée dans une cornue : il se dégage de l'acide sulfurique fumant et il reste du sel de Glauber.

d. Préparation de l'alun avec la bauxide. — Dans la France méridionale, près de Baux, à Fy près de Pons, dans le département de la Charente Inférieure, en Calabre, en Irlande près de Belfast, en Styrie, dans la Carniole (dans le Wochein, d'où le nom de wocheinite qui est aussi donné à la bauxide) et aux Sénégal, on trouve de grandes quantités d'un minéral essentiellement formé d'hydrate d'alumine ferrifère (avec 60 0/0 d'alumine), qui est désigné sous le nom de *bauxide*, parce qu'il a été trouvé pour la première fois en France dans la commune de Baux. Pour préparer de l'alun et du sulfate d'aluminium, on désagrége la bauxide en la chauffant avec du carbonate de sodium ou avec un mélange de sulfate de sodium et de charbon. Dans les deux cas on obtient par lixiviation de la masse désagrégée une dissolution d'aluminate de sodium, avec laquelle on peut préparer de l'alun (ou du sulfate d'aluminium) et de la soude en suivant exactement le procédé décrit à propos de la cryolithe.

e. Préparation de l'alun avec les scories des hauts-fourneaux. — D'après le procédé indiqué par S. Lürmann, on décompose les scories avec l'acide chlorhydrique et l'on précipite l'alumine de la solution de chlorure d'aluminium par le carbonate de calcium (en même temps que la silice). L'alumine est dissoute dans l'acide sulfurique et la silice reste. 100 kilogr. de scorie pure avec 25 0/0 d'alumine donnent 180 kilogr. d'alun (et 31 kilogr. de silice).

III. *Alun avec le feldspath.* — La fabrication de l'alun

avec les matières qui, comme le feldspath et les roches analogues, contiennent de l'aluminium et du potassium, est maintenant sans aucune importance pour l'industrie.

ALUN DE CHROME.

Formule. . . . . $\ddot{S}^3\ \ddot{C}r\ \ddot{S}\ \dot{K} + 24\ H^2\ O.$
Équivalent . . . . 6297,71.

On l'obtient sous forme d'octaèdres réguliers d'un rouge brun par réflexion et d'un rouge améthyste par transmission.

On produit le sulfate chromico-potassique dans les ateliers mêmes de toiles peintes, en traitant le bi-chromate potassique en présence de l'eau par l'acide sulfurique et une proportion de matière organique (l'*amidon*, le *sucre*, la *mélasse* ou l'*alcool*, par exemple) telle que l'acide chromique perde assez d'oxigène pour passer à l'état d'oxide chromique, et que l'acide sulfurique soit en quantité nécessaire pour saturer ce dernier, d'après l'équation $\ddot{C}r^3\ \dot{K} + 4\ \ddot{S}\ \dot{H} = \ddot{S}^3\ \ddot{C}r\ \ddot{S}\ \dot{K} + O^3$ ou 1893,55 bi-chromate pour 613 × 4, ou 2452 gr. acide sulfurique.

On procède à cette opération de deux manières : 1° en délayant dans un peu d'eau le bi-chromate potassique et la matière organique de façon à en faire une bouillie dans laquelle on verse peu à peu l'acide sulfurique nécessaire; l'acide chromique est ainsi mis en liberté, cède son oxigène à la matière organique et passe à l'état d'oxyde en développant beaucoup de chaleur et en donnant lieu à un dégagement abondant d'acide carbonique, formique et acétique; 2° En dissolvant dans l'eau le bi-chromate potassique et en ajoulant ensuite à la dissolution l'acide sulfurique d'abord, puis peu à peu la matière organique, jusqu'à ce qu'il n'y ait

plus d'effervescence, et que l'on soit assuré ainsi que tout l'acide chromique est détruit. On fait alors évaporer la dissolution pour l'amener au degré de concentration désiré. Quand l'évaporation a été poussée trop loin, le sel devient vert foncé, d'une consistance poisseuse, et dans cet état il est incristallisable; mais, abandonné à lui-même, il éprouve un changement moléculaire qui lui fait contracter la couleur de l'améthyste et le rend cristallisable. Cet alun de chrome pouvant, comme l'alun ordinaire à base d'alumine, contenir de moindres proportions d'acide sulfurique, les fabricants, qui ont intérêt à l'employer le moins acide possible, diminuent de beaucoup, dans la préparation de ce composé, la proportion d'acide indiquée plus haut, et obtiennent un sulfate tri-chromique qu'accompagnent des quantités variables d'acétate et d'oxalate chromiques, qui sont les produits consécutifs de l'oxidation de la matière organique qu'on a employée comme agent réducteur. Voici le dosage généralement adopté en fabrique :

Dans 10 litres d'eau on fait dissoudre :

4 kilogr. bi-chromate potassique; d'une autre part on délaie 2 kil. 500 d'acide sulfurique concentré à 66° AB dans 5 litres d'eau qu'on ajoute à la liqueur primitive.

A cette liqueur, on mélange peu à peu 1 kilogr. de cassonade; la réaction a lieu aussitôt; il se produit une vive effervescence due au dégagement de l'acide carbonique, et l'on obtient une dissolution concentrée qui, étendue d'eau, se décompose en sulfate chromique insoluble et en alun de chrome ordinaire qui reste en dissolution.

Applications. — Ce sel est employé à imprimer sur les tissus l'oxyde chromique, qui joue, quand il y est fixé, le rôle de matière colorante ou celui de mordant.

SOUDE.

La découverte des procédés propres à fabriquer la soude, au moyen du chlorure de sodium, a exercé sur la marche de l'industrie moderne une si puissante influence, qu'il ne saurait être déplacé d'insister quelques instants sur les circonstances dans lesquelles elle s'est produite. Sans doute, le principe même de cette découverte n'a jamais été contesté, et le nom de Leblanc, auquel elle est due, est aujourd'hui célèbre dans le monde entier; cependant, sur bien des points de détail, subsistaient encore quelques incertitudes, qui n'ont été levées que récemment. En 1856, un remarquable rapport, présenté à l'Académie des sciences, par M. Dumas, organe de la section de chimie, a établi d'une manière définitive l'historique véritable de cette importante question.

Dès longtemps, l'ancienne Académie des sciences avait fondé un prix de 2,400 fr., pour la conversion du chlorure de sodium en carbonate de soude. Le premier, le P. Malherbe, en 1777, avait cru posséder la solution industrielle du problème; il proposait de convertir d'abord le sel en sulfate de soude, puis de chauffer celui-ci avec du charbon et du fer. Macquer et Montigny avaient même fait, en 1778, un rapport favorable sur ce travail. Guyton de Morveau, associé avec Carny, et marchant dans une autre voie, avait, quelques années après, fondé au Croisic un établissement où le sel mis en contact avec de la chaux était abandonné au contact de l'air, bientôt, le carbonate de soude venait s'effleurir à la surface de ce mélange; mais l'intérêt du fisc avait étouffé cette industrie naissante qui, d'ailleurs, n'eût, sans doute, pas fourni des résultats économiques.

De son côté, De la Mètherie proposait, en 1789, de calciner le sulfate de soude avec du charbon; il pensait obtenir ainsi de l'acide sulfureux et du carbonate de soude, tandis qu'en réalité l'on n'obtient que du sulfure de sodium. Cette supposition inexacte qui, cependant, comme nous le verrons bientôt, pouvait devenir la base d'un procédé avantageux,

fut, à ce qu'il paraît, la voie détournée qui conduisit Leblanc à la découverte de son procédé. Dès 1787, il avait entrepris l'étude de cette importante question; lorsqu'il connut les expériences conseillées par De la Mètherie, il les mit en pratique, et reconnaissant leur peu de valeur, il chercha à les modifier. Il eut alors l'idée d'associer le carbonate de chaux au sulfate de chaux, au sulfate de soude et au charbon; dès lors, son succès était assuré, la magnifique découverte de la fabrication de la soude était accomplie. Quelques mois après la publication de De la Mètherie, le problème était résolu par Leblanc. C'est alors que, s'associant avec le duc d'Orléans, Dizé et Shée, il conçut l'idée de rendre sa découverte industrielle. Dans son acte d'association, et dans un paquet cacheté, ouvert en 1855, il décrit son procédé tel qu'il le comprenait alors; celui-ci consistait à chauffer, dans des creusets couverts, 100 parties de sulfate de soude, 50 de craie et 25 de charbon; ce n'était donc pas encore le procédé manufacturier, tel que nous le connaissons aujourd'hui. Cependant, les essais de laboratoire continuaient; une usine se fondait à Saint-Denis, et bientôt (23 septembre 1791), sur le rapport de d'Arcet, Desmarets et De Servières, Leblanc obtenait un brevet d'invention de quinze années. Dans la description de celui-ci, les creusets ont disparu, un four à réverbère les remplace; la proportion de sulfate de soude s'est abaissée de moitié; en un mot, le procédé vraiment manufacturier est exposé avec une exactitude telle que bien peu de changements y on été introduits depuis cette époque.

Malheureusement, la fortune ne devait pas récompenser les efforts de Leblanc; l'usine de Saint-Denis marchait à peine, fabriquant déjà plusieurs quintanx par jour, que les désastres commerciaux commencèrent à se produire. Les biens du duc d'Orléans furent mis sous le séquestre; l'usine partagea leur sort, et la fabrication s'arrêta. Bientôt la guerre continentale empêchant l'importation des soudes espagnoles, l'industrie française, aux abois, manqua des éléments essentiels à son travail. Dans cette conjoncture, sur la proposition de Carny,

le Comité de Salut public somma les inventeurs de procédés susceptibles de convertir le sel marin en soude, de faire à la patrie le sacrifice de leurs découvertes. C'est ce que fit Leblanc : le premier, il offrit ses procédés au Comité; bientôt un rapport de Lelièvre, Pelletier, d'Arcet et Giroud les rendit publics, mais il ne fut pas donné à Leblanc de les mettre lui-même en pratique. Les biens du duc d'Orléans furent vendus, et l'usine avec eux; plus tard, cependant, cette même usine fut rendu à Leblanc, comme indemnité du dommage que lui avait causé la publication de son procédé; mais il ne put trouver les capitaux nécessaires pour la mettre en activité, et malgré tous ses efforts, malgré un travail incessant, il ne put que végéter jusqu'en 1806, époque de sa mort.

Cependant, si l'auteur de cette belle découverte succombait, il n'en était pas ainsi de la découverte elle-même; malgré la difficulté qu'éprouvait l'industrie à se procurer alors du salpêtre, pour produire l'acide sulfurique et par suite le sulfate de soude, le procédé de Leblanc fut bientôt mis en pratique par plusieurs usines. Ce fut d'abord Payen, puis Carny qui l'appliquèrent : le premier, près Paris, le second, à Dieuse. La fabrication de la soude grandit rapidement, et dès 1806, on remarquait, à l'Exposition des produits de l'industrie, des glaces, envoyées par l'usine de Saint-Gobain, et fabriquées au moyen de la soude artificielle. Cependant le produit nouveau présentait un défaut qui souvent le faisait rejeter par le commerce; ce défaut consistait dans sa nature sulfurée. D'Arcet trouva la cause de cette imperfection; le four de Leblanc était rectangulaire, et la flamme n'agissant pas avec une énergie suffisante près des angles, il en résultait une transformation partielle du sulfate de soude en sulfure de sodium. Pour parer à ce défaut, d'Arcet arrondit ces angles et transforma le four rectangulaire en un four elliptique. Grâce à ce perfectionnement, qui complétait la découverte de Leblanc, la fabrication de la soude artificielle prit rapidement un prodigieux essort; dès 1812, malgré la prohibition absolue des soudes étrangères, le prix de cette substance avait baissé des deux tiers.

Aujourd'hui la fabrication de la soude est encore pratiquée exactement d'après les principes que nous venons d'exposer; la méthode est restée la même, quelques dispositions de détail ont seules varié, comme nous le verrons bientôt, et encore ces différentes modifications ne portent-elles que sur la forme des fours.

Procédé de Leblanc, actuellement en pratique.

Théorie. — Si l'on chauffe à une température suffisamment élevée un mélange de sulfate de soude et de carbonate de chaux, une double décomposition s'opère : il se forme du sulfade de chaux et du carbonate de soude. Mais sitôt que l'on fait intervenir, sur le produit obtenu, l'eau qui doit dissoudre ce dernier sel, une double décomposition inverse se produit, grâce à l'insolubilité du carbonate de chaux, et l'on retombe sur les produits primitifs. Si, d'un autre côté, l'on calcine du sulfate de soude avec du charbon, on obtient du sulfure de sodium. Ces deux réactions ne sont donc, ni l'une ni l'autre, susceptibles de fournir directement du carbonate de soude; mais si l'on vient à les combiner ensemble, le résultat est complétement modifié. Si, en effet, au premier mélange on ajoute du charbon, et si l'on soumet le tout à la calcination, le sulfate de chaux, au moment de sa formation, est réduit par celui-ci préférablement au sulfate de soude, et l'on obtient un mélange de carbonate de soude et de sulfure de calcium. Cependant la simple calcination de ces substances, en proportions équivalentes, ne saurait être utilisée dans la pratique; en effet, comme dans le premier cas, au moment du lessivage, une double décomposition se produisant entre les deux sels solubles, carbonate de soude et sulfure de calcium, on n'obtiendrait que du carbonate de chaux et du sulfure de sodium.

Pour isoler complètement le carbonate de soude par cette méthode, il faut insolubiliser le sulfure de calcium; c'est à quoi l'on parvient, en doublant la dose de chaux nécessaire pour la réaction ci-dessus; au sulfure de calcium formé, vient alors se combiner une quantité équivalente de chaux,

qui forme avec lui un oxysulfure insoluble, combinaison inconnue au temps de Leblanc, mais que la patience et les tâtonnements avaient appris celui-ci à former. La réaction, à laquelle est due la formation de la soude artificielle, peut donc essentiellement être représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Sulfate de soude.}}{(NaO,SO^3)^2} + \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{(CaO,CO^2)^3} + \underset{\text{Charbon}}{C^{18}}$$

égale

$$\underset{\text{Carbonate de soude}}{(NaO,CO^2)^2} + \underset{\text{Oxysulfure de calcium}}{CaO(CaS)^2} + \underset{\text{Oxyde de carbone}}{CO^{20}}$$

Melange. — Avant d'entrer dans la description du travail lui-même, il nous faut insister sur les qualités que doivent présenter chacun des trois éléments chargés d'y concourir.

Le sulfate de soude employé peut être de deux sortes, ou bien il provient de la fabrication de l'acide chlorydrique, et dans ce cas il est propre à être immédiatement employé ; ou bien, il provient de la fabrication de l'acide nitrique, et dans ce cas il doit être préalablement calciné dans un four, avec un équivalent de chlorure de sodium, qui transforme ainsi le bisulfate en sulfate neutre. Quelquefois, mais ce sont là des cas plus rares, on substitue ou l'on mélange aux sulfates précédents le sulfate naturel de l'Espagne ou bien celui que M. Balard a appris à extraire des eaux mères des marais salants. L'un et l'autre d'ailleurs sont prêts à être employés de suite. Dans tous les cas, le meilleur sulfate doit être poreux et léger, d'une nature homogène, et ne pas renfermer plus de 0,2 pour 100 de sel et 1,2 à 1,6 pour 100 d'acide sulfurique libre. La présence de cette petite quantité d'acide libre paraît avantageuse pour obtenir des soudes peu sulfurées.

Cependant lorsque la soude est destinée aux savonniers, il y a avantage à ne pas employer du sulfate de soude pur ; on le prépare alors en ménageant l'acide sulfurique, de telle façon qu'il renferme encore de 10 à 15 pour 100 de sel non

décomposé. La présence du chlorure de sodium dans la soude est avantageuse pour la séparation du savon. Il en est de même pour la soude destinée aux blanchisseurs.

Le calcaire ou carbonate de chaux, que les ouvriers désignent sous le nom de *bloc*, doit être aussi blanc et aussi pur que possible ; il est préalablement desséché au moyen de la chaleur perdue des fours.

Le charbon employé pour la fabrication de la soude est de la houille de bonne qualité.

Avant d'opérer le mélange de ces trois substances, on commence par concasser les blocs de calcaire, préalablement séchés en morceaux plus petits; que l'on jette ensuite dans un moulin, où ils sont broyés et criblés à la grosseur d'une noisette environ.

La houille doit être réduite en poussière fine; pour cela on la broie également dans un moulin, et les parties broyées sont ensuite tamisées à travers un crible à mailles serrées.

Lorsque les matières sont ainsi préparées, on les mélange directement dans les proportions suivantes, qui diffèrent peu de celles indiquées par Leblanc :

Soude pour cristaux.		Soude des savonniers.	
Carbonate de chaux	250	Carbonate de chaux	220
Sulfate de soude	200	Sulfate de soude	190
Houille	90	Houille	100

Ajoutons que, dans ce dernier cas, on a soin de laisser au milieu du mélange un vingtième environ du poids de charbon en gros morceaux; ceux ci ont pour but de mieux diviser la masse, et de la rendre ensuite plus propre au lessivage.

Calcination. — La disposition des fours adoptés par l'industrie pour la calcination des mélanges précédents varie le plus souvent dans les détails, mais le principe en est toujours le même; et, pour rendre plus facile à suivre la description du travail, nous adopterons la forme du four la plus simple et d'ailleurs la plus usitée. Ce four, construit en

briques réfractaires et solidement maintenues par des bandages en fer, mesure 6 mètres environ de longueur sur 2 mètres de largeur et 2 mètres également de hauteur. La sole, supportée par une masse de béton, est formée de briques réfractaires sur champ; sa surface est elliptique aussi bien que celle du plafond dont elle est éloignée de 40 centimètres environ, de telle sorte que les angles du four se trouvent tous quatre arrondis; le plafond d'ailleurs va s'abaissant depuis le foyer jusqu'à l'extrémité opposée du fourneau où se trouve une porte analogue aux portes. Près du foyer, se trouve un autel destiné à séparer le combustible des matières en réaction. Le four a trois portes sur l'avant, autant sur l'arrière, et, enfin, une autre porte sur la paroi latérale opposée au foyer. Devant chacune de ces portes est solidement fixé un rouleau horizontal en fonte, destiné à faciliter la manœuvre des râbles; enfin, du côté opposé au foyer, à gauche et à droite de la porte, se trouvent des carneaux, qui sont destinés à entraîner la fumée et les produits volatils de la réaction.

Le travail est, dans ces fours, conduit de la manière suivante : la charge du mélange qui, pour un four de semblables dimensions est d'environ 1,500 kilogrammes, est répartie en tas égaux devant les différentes portes, chargée à la pelle à travers ces portes, puis étalée aussi soigneusement que possible sur la sole. Les parois du four, si celui-ci entre en travail, ont dû d'abord, au moyen de combustibles, être portées au rouge vif; si, au contraire, l'opération succède immédiatement à une opération précédente, la charge a lieu aussitôt que les produits de celle-ci ont été enlevés. L'enfournement terminé, on ferme toutes les portes; au bout de vingt minutes de chauffe environ, la réaction et par suite la fusion de la masse commence; on ouvre alors les portes, et, pendant une demi heure, on brasse le tout fortement avec de longs râbles en fer, dont les manches n'ont pas moins de 4 à 6 mètres de longueur et dont l'extrémité est munie d'un crochet à deux dents. Ce brassage a pour but de présenter constamment de nouvelles surfaces à l'action du feu, on

ferme ensuite les portes, puis, après un nouveau repos, on reprend le brassage. Enfin, après une troisième *reprise*, on reconnaît que la réaction touche à sa fin; la masse a changé alors considérablement d'aspect; de pulvérulente qu'elle était, elle est devenue pâteuse, semi-fluide; de sa surface s'échappent constamment de petits jets gazeux qui brûlent avec une flamme jaune-orangé. A partir de ce moment la plus grande attention doit être apportée au travail; le brassage doit être continué d'une manière constante jusqu'à ce que les jets de gaz aient diminué, et que la soude commence à perdre de sa fluidité.

L'opération est alors terminée; elle a exigé, au total, 4 heures environ; on *abat* vivement la soude; pour cela, on approche près des portes du four de petits wagons en tôle, puis avec des rateaux en fer, que l'on substitue aux râbles, on ramasse près des portes la matière pâteuse que par un dernier effort on fait tomber dans les chariots, où elle est abandonnée jusqu'à ce qu'elle soit refroidie ; ce résultat, une fois atteint, on renverse le chariot, et la masse solide d'un gris rosé qui s'échappe de celui-ci, après en avoir épousé la forme, constitue ce qu'on nomme un *pain* de soude.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, certaines précautions sont nécessaires au moment du défournement de la soude; si l'on veut obtenir un produit d'un grain serré, sans boursouflures, on doit, pour abattre, saisir le moment où la masse n'est ni trop sèche, ni trop liquide; si elle est trop sèche, la soude est en partie *brûlée*, le pain est noir et renferme beaucoup de sulfure de sodium; si elle est trop liquide, la soude est blanchâtre, faible en degrés et renferme beaucoup de sulfate non décomposé. Quelquefois la soude est marbrée de taches rouge-brique; cet accident tient à l'imperfection du dernier brassage sur lequel l'ouvrier doit toujours porter la plus grande attention.

Modifications à la forme des fours.

Si la nature des substances employées pour la fabrication de la soude artificielle est identiquement la même dans tous

les centres manufacturiers, si les dosages eux-mêmes n'offrent entre eux que des différences insignifiantes, dues le plus souvent à la nature des éléments mis en présence (craie, charbon et sulfate), il n'en est pas de même de la forme des fours où s'accomplit la production de ce composé. Ces fours peuvent être, suivant l'ensemble de leurs dispositions, divisées en trois classes distinctes :

1° *Fours simples.*—Ceux-ci ont toujours sensiblement la même forme, ils se rapprochent de celui que nous avons décrit et n'en diffèrent, en général, que par leurs dimensions et par le nombre de leurs portes qui toujours est proportionné à leur grandeur. Le four de Leblanc était petit, il ne mesurait pas plus de 2 mètres sur 1 mètre 50; ceux de Payen, ceux de d'Arcet, étaient environ doubles en surface de celui-ci; enfin, le four de Clément Desormes, que nous avons pris pour exemple dans la description précédente, atteint quelquefois jusqu'à 9 mètres sur trois. Aujourd'hui on préfère, en général, les fours de grandeur intermédiaire, mesurant environ 6 mètres sur 2; cependant, quelques industriels font usage de petits fours dont la charge ne dépasse pas 350 kilogr., tandis que d'autres, au contraire, employant de très grands fours, atteignent quelquefois des charges décuples de celle-ci.

2° *Fours à gradins.* — Cette forme particulière de fours est souvent préférée; son but est de conduire dans un même espace deux opérations séparées, dont chacune est exécutée en deux temps. La sole du four, au lieu d'être unie, est formée de deux gradins distants l'un de l'autre de 10 centimètres environ; le reste des dispositions est d'ailleurs identique à celles que nous avons précédemment décrites. Pour mettre le four en travail, après avoir amené ses parois au rouge, on charge, sur le gradin le plus élevé, le mélange de sulfate, de craie et de charbon. Après un premier brassage, on laisse séjourner la matière dans ce compartiment pendant 1 heure et demie. Ce temps écoulé, on ouvre les portes et l'on repousse, sur le gradin inférieur le mélange déjà partiellement décomposé. Immédiatement, une nouvelle charge

est introduite dans le compartiment que la première vient de quitter. Celle-ci séjourne encore une heure et demie dans le deuxième compartiment; elle y est soumise aux mêmes brassages que dans les fours simples et la fabrication y est enfin terminée à la manière ordinaire.

Dans quelques usines, à la suite du deuxième gradin s'en trouve un troisième. On remplit celui-ci de blocs de calcaire que dessèche la chaleur perdue des deux premières parties du four.

3° *Fours à soude et à sulfate associés.* — La plus importante parmi les modifications apportées à la construction du four à soude est celle adoptée à Marseille; les fours employés dans cette localité sont à trois compartiments, et servent tout à la fois à la préparation du sulfate de soude et à sa décomposition par la craie et le charbon. Des trois compartiments, les deux plus éloignés du foyer constituent le bastringue ordinaire dont nous avons déjà donné la description. Le sel et l'acide sulfurique commencent à réagir dans le premier, puis la décomposition est achevée dans le second. Quant au troisième, le plus rapproché du foyer, c'est un four à soude ordinaire dans lequel le travail est conduit de la façon que nous avons indiquée; cette méthode présente le grave inconvénient de mettre le fabricant dans l'impossibilité de recueillir l'acide chlorhydrique. Le tirage qu'exige la production de la soude doit, en effet, être tellement énergique, qu'on chercherait en vain à faire traverser à l'acide chlorhydrique, forcé d'obéir à la vitesse des gaz du foyer, un condensateur quelconque. Mais, en échange, elle réalise une économie de combustible considérable.

Outre ces différences qui, comme on le voit, ont une assez grande importance, les fours ne présentent plus dans leur construction que des variations insignifiantes; quelquefois, le plafond du four est recouvert d'une plate-forme sur laquelle le mélange de craie, de sulfate et de charbon est desséché par la chaleur perdue du four ; des ouvertures pratiquées dans ce plafond lui-même permettent de faire tomber aisément sur la sole ce mélange lorsqu'il est sec; cette

disposition, quoique assez fréquemment adoptée, présente l'inconvénient de compromettre la solidité de la construction; quelquefois on se contente de placer à la partie supérieure des fours les blocs de craie qui se dessèchent ainsi peu à peu; souvent enfin, comme nous le verrons bientôt en nous occupant de la fabrication du sel de soude, des bassins recouvrent les fours et servent à obtenir économiquement l'évaporation des liqueurs.

Lessivage et fabrication du sel de soude.

Le pain de soude tel qu'on le retire des fours, ou, pour donner à ce produit son nom commercial, la *soude brute*, est un mélange de carbonate de soude et d'oxysulfure de calcium. Dans cet état, elle convient à quelques industries; mais il en est d'autres, et c'est le plus grand nombre, pour lesquelles il est nécessaire de séparer le carbonate de soude utile de l'oxysulfure de calcium inutile et même nuisible. C'est au moyen de lavages à l'eau, basés sur la solubilité du premier de ces corps et l'insolubilité du second que s'opère cette séparation. Les eaux de lavage ainsi obtenues, concentrées ensuite et soumises à l'évaporation à sec, laissent un résidu blanc, amorphe de carbonate de soude sec, NaO,CO^2, que le commerce désigne sous le nom de *sel de soude*.

Lessivage.

L'opération du lessivage de la soude brute est extrêmement délicate; d'une part, en effet, il est nécessaire d'enlever aux pains sortis du four toute la matière utile qu'ils renferment; d'une autre, il faut soigneusement éviter d'introduire dans ce produit quelqu'un des corps étrangers que renferme la masse, éviter, par exemple, de dissoudre les sulfures. On parvient à ce dernier résultat en n'employant, comme dissolvant, que de l'eau froide, ou tout au plus légèrement tiède, et l'on obtient le premier en faisant subir à la soude un lavage méthodique, c'est-à-dire, en soumettant la même matière à l'action successive de plusieurs eaux. En

outre, et pour économiser autant que possible le combustible nécessaire à l'évaporation, on fait en général passer successivement les mêmes eaux sur plusieurs quantités de soude, de manière à les charger de sel autant que possible, à les saturer à froid, en un mot. Plusieurs dispositions ingénieuses permettent de parvenir à ces résultats.

Touillage. — La plus ancienne méthode de lessivage, et la plus simple, sinon la plus avantageuse, est celle du *touillage.* Elle consiste à pulvériser la soude brute, à la tamiser, puis à la mélanger dans un tonneau, avec quatre fois son poids d'eau; on laisse ensuite reposer ce mélange et l'on obtient ainsi une première solution que l'on décante; celle-ci est mélangée avec une nouvelle quantité de soude brute, et l'on répète trois ou quatre fois ce traitement. En même temps, la solution décantée du premier tonneau est remplacée par de l'eau pure qui agit de la même façon, et repasse ensuite sur les autres tonneaux. De telle sorte que, grâce à ce lessivage méthodique, la soude s'épuise peu à peu de sels solubles, et ne laisse plus finalement qu'une matière grise insoluble, essentiellement composée d'oxysulfure de calcium, et qu'on désigne sous le nom de *marc de soude.* Mais cette méthode, on le conçoit, présente de graves inconvénients. En effet, d'une part, l'action dissolvante de l'eau n'y est point continue, elle ne peut s'exercer qu'au moment même de l'agitation et, comme celle-ci ne peut être très prolongée, les quantités dissoutes ne sont jamais considérables; d'une autre, elle exige une main-d'œuvre considérable. Aussi est-elle abandonnée aujourd'hui, et remplacée par des méthodes plus régulières, trop longues à décrire dans cet ouvrage.

Sel de soude.

Quelque soit le mode de lessivage employé, les eaux qui, en général, ont été amenées à 25° ou 30°, sont conduites dans de grands réservoirs en tôle, où elles déposent et s'éclaircissent, et où les pompes vont ensuite les chercher lorsqu'on veut les soumettre à l'évaporation. Celle-ci, commencée dans

des chaudières en tôle chauffées à feu nu ou par la chaleur perdue du four, est le plus souvent achevée dans un four spécial.

La concentration, dans les chaudières chauffées à feu nu, n'est pas la plus usitée aujourd'hui; elle nécessite, en effet, une dépense de combustible qu'il est facile d'économiser. Elle est d'ailleurs conduite de la manière suivante : Une série de trois ou quatre chaudières plates en tôle est disposée en gradins; sous la chaudière inférieure est placé un foyer dont la flamme circule également sous les autres; échauffées par ce foyer, les lessives se concentrent peu à peu; au fur et à mesure que le liquide de la première chaudière s'évapore, on le remplace au moyen de siphons par celui des chaudières suivantes; enfin, la concentration étant arrivée au point convenable dans cette première chaudière, le carbonate de soude commence à s'y précipiter à l'état solide. Lorsque ce résultat est atteint, on enlève de la surface et du fond le sel, au moyen de larges écumoires, au fur et à mesure qu'il se précipite. On le place dans de grandes trémies en bois doublées de plomb, où il est abandonné jusqu'à ce que, par l'égouttage, il se soit partiellement desséché. La dessiccation est ensuite achevée sur des plates-formes de fonte fortement chauffées, où on l'agite constamment au moyen de ringards en fer. Le sel de soude obtenu de cette façon est, en général, plus pur que celui préparé par l'évaporation à sec des lessives; il est surtout recherché par les teinturiers et les imprimeurs sur tissus, dont l'industrie réclame une substance aussi pure que possible, et surtout débarrassée de cyanures et de sulfocyanures.

Le mode de fabrication du sel de soude le plus répandu aujourd'hui est celui qui s'exécute dans des fours spéciaux. Chaque four est surmonté de deux bassins ou cuves en tôle, mesurant environ 80 centim. de profondeur; l'un de ces bassins est destiné à fabriquer du sel à 82°, livrable immédiatement au commerce, et ne reçoit que des eaux titrant de 20° à 25° Baumé; l'autre est destiné à produire le sel propre à la fabrication des *cristaux de soude*, et désigné sous le nom de *sel calciné;* il ne reçoit que des eaux à faible degré,

qui donne un sel riche à la vérité, mais généralement coloré, et qui, pour être transformé en produit de bonne qualité, doit être soumis à un nouveau travail. C'est dans ces bassins que commence, par la chaleur perdue d'un four, la concentration des lessives. Celles-ci sont pompées et dirigées dans les bassins où on les laisse jusqu'à ce que, par la concentration, elles marquent à chaud 33° Baumé. On les siphonne alors et on les fait tomber directement dans le four, dont la sole est recouverte par une couche épaisse de carbonate desséché. Sous l'influence de la chaleur considérable qui s'y trouve développée, le liquide s'évapore rapidement, et la masse se résout bientôt en pâte ou bouillie liquide. A partir de ce moment, l'ouvrier chargé du four ne doit plus quitter un instant la matière. Celle-ci se recouvre d'abord d'une croûte rougeâtre qui paraît due à la présence de matières organiques; l'ouvrier la râtisse avec un rateau en fer à dents rapprochées, il renouvelle ainsi les surfaces, et active la combustion des impuretés organiques. Aussitôt que la masse commence à durcir, au rateau il substitue un ringard en fer avec lequel il rassemble peu à peu tout le sel en un tas assez éloigné du foyer; enfin, il termine l'opération au moyen d'une spatule en fer, avec laquelle il écrase et granule la masse autant que possible.

Le four ne doit être chauffé vigoureusement que pendant l'évaporation du liquide; des registres et des carneaux permettent de diriger les produits de la combustion soit dans la cheminée d'appel, soit sous les bassins; ils permettent, en outre, de régler le feu qui doit être égal et constant. Le foyer doit être touché rarement, de manière à éviter l'entraînement des cendres qui viendraient altérer la blancheur et la pureté du sel de soude.

Fabrication des cristaux de soude.

Ainsi que l'ont appris les notions de chimie, le carbonate de soude est susceptible de produire de magnifiques cristaux. Il est alors hydraté, correspond à la formule NaO,CO^2,

10HO, et renferme par suite 64 pour 100 d'eau environ. Certaines industries exigent que le carbonate de soude leur soit livré sous cette forme, que l'on obtient en soumettant le sel de soude sec, NaO,CO^2, à deux cristallisations successives.

Le sel de soude, obtenu dans les opérations précédentes, est dissout dans des chaudières coniques en tôle, que traverse par un tuyau un courant de vapeur. Pour cela, on le place dans une petite cuve en tôle, percée de trous et mobile au moyen de poulies. Par un robinet, on remplit aux trois quarts la chaudière d'eau, on plonge une cuve, pleine de sel, dans cette eau, en prenant le soin, pendant l'opération, de la soulever au fur et à mesure que le volume de la solution augmente, et l'on fait arriver par un jet de vapeur. La température de l'eau s'élève rapidement, le sel se dissout, la solution plus lourde tombe au fond de la chaudière, et l'eau non encore chargée de sel remontant, par suite de sa densité plus faible, vient à la surface dissoudre de nouvelles quantités de carbonate de soude. Grâce à cet artifice, le sel se dissout rapidement. Lorsque la solution marque 30 à 32° Baumé, on laisse reposer; puis on siphonne les liqueurs et on les conduit dans de grands cristallisoirs en tôle, mesurant 5 mètres de longueur, 2 mètres de largeur, $0^m,45$ de profondeur et situés dans un endroit bien aéré. Au bout de cinq à six jours, par une température moyenne, la cristallisation du carbonnate de soude est terminée; on fait écouler les eaux mères par un trou de bonde situé à la partie inférieure des cristallisoirs et fermé au moyen d'un tampon en bois; ces eaux mères, qui renferment du chlorure de sodium, du sulfate de soude, de la soude caustique et un peu de sulfure, servent à faire du sel à bas degré, marquant de 40° à 50°. Les cristaux sont détachés au moyen de pinces, égouttés sur une aire inclinée, puis soumis à une nouvelle cristallisation.

Dans ce but, on les dissout dans une chaudière conique en tôle, semblable à celle employée dans la première opération, mais chauffée à feu nu par un foyer dont la flamme, au

moyen des carneaux, circule tout autour de l'appareil. On remplit celui-ci de cristaux, on ajoute par un conduit un peu d'eau, puis on chauffe; l'eau de cristallisation suffit pour faire entrer rapidement tout le carbonate en fusion. Lorsque ce résultat est atteint, on enlève le feu, on ferme le dessus de la chaudière avec un couvercle en bois, puis on laisse reposer. Quand le repos a été jugé suffisant, les eaux sont siphonnées dans un réservoir, puis de là versées au moyen de poëlons dans de petites marmites en fonte de 40 à 50 centimètres de diamètre, où elles sont abandonnées à la cristallisation; celle-ci est, en général, complète au bout de huit jours, on perce alors la surface cristallisée, on laisse écouler les eaux mères, puis on détache de la marmite le pain de cristaux qu'elle renferme. Pour cela, on plonge la marmite dans l'eau chaude, ou bien on la place dans une caisse en plomb épousant exactement sa forme et dans laquelle arrive un jet de vapeur. Dans les deux cas, la marmite se chauffe, les cristaux touchant ses parois commencent à fondre légèrement et il suffit de la renverser pour que le pain se détache en entier. Ces pains sont portés à égoutter, on les brise ensuite avec une masse en bois, puis on les dépose dans la sècherie, vaste chambre chauffée à 15° ou 18° C. Aussitôt que les cristaux sont secs, on les enlève, et on les embarille immédiatement, dans la crainte de les voir s'effleurir, ainsi qu'ils le font au contact de l'air, et se transformer en carbonate monohydraté NaO,CO^2HO.

BICARBONATE DE SOUDE.

Ce sel, dont la production est peu importante, donne cependant lieu, par suite de quelques emplois spéciaux, à une fabrication intéressante. Celle-ci est basée sur ce fait que, lorsqu'on soumet du carbonate de soude cristallisé à l'action de l'acide carbonique, ce gaz pénètre peu à peu les cristaux,

se combine au carbonate neutre, et le transforme en bicarbonate, en même temps qu'il sépare l'eau de cristallisation que le sel renfermait. La manière la plus simple de préparer ce corps consiste à placer des cristaux de soude soit dans des chambres garnies de claies, soit dans des cuves, soit plus simplement encore dans des tonneaux munis à la partie inférieure d'un faux fond percé de trous. Au-dessous de ce faux fond débouche un tube qui amène un courant d'acide carbonique, produit soit par la combustion du charbon, soit par l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique sur le calcaire ou la dolomie. Le gaz pénétrant la substance des cristaux, les transforme peu à peu en une masse spongieuse de bicarbonate, en même temps que l'eau de cristallisation, séparée par l'action de l'acide carbonique, ruisselle contre les parois, s'écoule à travers les trous du faux fond, et s'échappe enfin au moyen d'une ouverture placée à la partie inférieure du tonneau. Cette eau qui, naturellement, constitue une solution plus ou moins concentrée de carbonate et de bicarbonate de soude est reprise ensuite, et soumise à l'évaporation qui permet d'en retirer tout le sel utile qu'elle contient.

Une fois formé, le bicarbonate est soumis à une dessiccation à l'air libre; cette dessiccation peut être faite de préférence dans une chambre chauffée à 30 ou 40° au moyen d'un petit réchaud chargé de braises qui, en même temps, y entretient une atmosphère d'acide carbonique.

Dans les localités telles que Vichy, où viennent sourdre de nombreuses sources chargées en bicarbonate de soude, on prépare ce sel en profitant de l'acide carbonique gazeux que dégagent les sources elles-mêmes, et le faisant réagir sur les cristaux de soude artificiels.

SOUDE CAUSTIQUE, POTASSE FACTICE.

La caustification de la soude est une opération très importante pour les blanchisseries et les savonneries; le produit qu'elle fournit, préparé le plus souvent dans les usines où il doit être employé, est cependant aussi livré directement par l'industrie des produits chimiques. Sa fabrication doit donc nous arrêter quelques instants.

C'est au moyen de la chaux caustique que l'on enlève au carbonate de soude l'acide carbonique qu'il renferme; la réaction se passe au sein de l'eau, et les proportions respectives des éléments en présence doivent être parfaitement déterminées. La quantité d'eau dont on fait usage est surtout très importante, elle doit être considérable; on emploie, en général, 800 parties d'eau, 100 de carbonate de soude et 60 de chaux vive.

Deux méthodes peuvent être également employées pour caustifier le sel de soude dans ces conditions : la première consiste à dissoudre d'abord ce sel dans l'eau, à placer la solution dans une cuve en bois, et à y ajouter peu à peu la chaux préalablement éteinte. Pendant plusieurs heures on maintient l'agitation dans la cuve, la chaux se transforme en carbonate qui se précipite, et la liqueur, après avoir été éclaircie par le repos, constitue une lessive de soude caustique. L'autre méthode a pour but de profiter de l'élévation de température que produit la chaux vive au contact de l'eau. Dans la solution de sel de soude faite suivant les proportions indiquées ci-dessus, on projette les fragments de chaux vive; ceux-ci, au contact de l'eau, s'hydratent avec production de chaleur, et cette élévation de température se communiquant à la masse entière du liquide paraît activer la réaction.

Quoi qu'il en soit, la liqueur, après quelques heures de repos, étant suffisamment éclaircie, est décantée et évaporée dans des chaudières plates en tôle chauffées à feu nu et dis-

posées en gradins; quelquefois ces chaudières sont recouvertes, afin d'éviter l'action de l'acide carbonique de l'air, mais cette précaution ne paraît pas importante à observer.

La soude caustique se rencontre dans le commerce, tantôt à l'état liquide, marquant 36° Baumé, tantôt à l'état solide, sous forme de blocs ou de plaques peu épaisses. Pour préparer le premier produit, il suffit d'évaporer les lessives dans les chaudières dont nous venons de parler jusqu'à ce qu'elles aient atteint le degré voulu; elles sont alors habituellement désignées sous le nom de *lessive des savonniers;* le deuxième s'obtient en évaporant à sec ces mêmes lessives, soit dans des chaudières hémisphériques en fonte, soit dans des fours dont la sole est recouverte de carbonate de soude préalablement fondu. Sous l'influence de la chaleur, la soude caustique perd rapidement son eau, et se rapproche de la fusion ignée, c'est-à-dire du point où elle possède la composition NaO,HO. C'est à ce moment seulement qu'elle devrait être retirée du four pour être livrée au commerce, mais il n'en est pas ainsi généralement, et trop souvent les fabricants les coulent alors qu'elles renferment encore d'assez grandes quantités d'eau. Dans tous les cas, et quel que soit son état d'hydratation, elle est enlevée de la chaudière ou du four au moyen d'une cuiller à long manche, et versée dans des auges en fonte où elle se solidifie et se prend en masse par le refroidissement. Pour les usages des laboratoires, la soude caustique est coulée en plaques peu épaisses sur des plateaux de fonte, de cuivre, ou mieux d'argent.

Sous le nom de *potasse factice*, on désigne dans le commerce un produit qui n'est autre que de la soude caustique mélangée de 30 à 40 pour 100 de sel marin. On communique à ce mélange la couleur rouge des potasses d'Amérique qu'il remplace dans la plupart des cas, en lui ajoutant 1 pour 100 de sulfate de cuivre que l'on réduit à l'état de protoxyde rouge, en *perchant* la masse fondue, c'est-à-dire en y introduisant un long morceau de bois qui par sa décomposition, dégage des gaz carburés d'une grande puissance réductrice. C'est grâce à la préparation des potasses factices, imaginées

par Ador, que les soudes, repoussés d'abord comme succédanés des potasses d'Amérique et de Russie, ont pu parvenir à pénétrer dans l'industrie.

BORAX.

Nous nous occupons de ce produit, parce que depuis l'emploi du *bleu alcalin*, *bleu nicholson*, *bleu belge*, on se sert du borax comme mordant.

Composition et propriétés du borax sous les trois états : anhydre, prismatique, octaédrique. — Ce sel est formé d'acite borique $2BO^3$=872,3 uni à la soude, NaO=387,5; son poids équivalent est donc représenté par 1259,8 à l'état anhydre; cristallisé en prismes, il prend 10 équivalents d'eau=1125; son équivalent devient 2384,8; il contient 0,472 de son poids d'eau. Une autre variété commerciale, cristallisée en octaèdres, ne contient que 5 équivalents d'eau, et se représente (toujours pour un équivalent de borax) par 1259,8+562,5=1821,3; il contient seulement 0,308 de son poids d'eau.

Le borate de soude prismatique pur est blanc, diaphane, en prismes plus ou moins volumineux, hexaèdres, terminés par une pyramide trièdre; son poids spécifique est égal à 1705; sa cassure est vitreuse; sa solution offre une réaction alcaline prononcée, sa solubilité dans l'eau augmente avec la température :

Quantités de borax prismatique dissoutes par 100 d'eau.

A	0°	2,83	A +	40°	17,90
A +	10°	4,65	+	60	40,43
	20°	7,83		80	76,19
	30°	11,		100	211,13

Le borax prismatique, chauffé, se fond dans son eau de

cristallisation. Cette eau, en se vaporisant, fait entrer le liquide en ébullition, puis gonfle considérablement toute la masse qui devient alors friable; le produit sec (borax anhydre) chauffé davantage, se ramollit, il éprouve la fusion ignée à la température rouge, et peut s'écouler en un liquide qui, refroidi, forme un verre diaphane; avant sa solidification complète, on peut l'étirer en fils.

Le borax octaédrique diffère du précédent par la moindre proportion d'eau qu'il renferme, par son poids spécifique plus considérable (1815). Ses cristaux adhèrent tellement entre eux que leur agglomération, détachée des parois des cristallisoirs, forme des plaqnes dures, sonores, tandis que les cristaux de borax prismatique n'ont entre eux presque aucune adhérence. Ces deux borax se distinguent encore en ce que le borax octaédrique reste transparent dans l'air sec, et devient opaque en s'hydratant (et formant des petits cristaux de borate prismatique) dans l'air humide. C'est tout le contraire relativement au borax prismatique : il reste transparent dans l'air humide, et devient opaque en perdant la moitié de son eau dans l'air sec. Ces deux borates perdent toute leur eau en se boursoufflant par la chaleur; desséchés, ils ne diffèrent plus en rien, et constituent le borax anhydre, dont le poids spécifique est égal à 2361.

Les propriétés du borax, lorsqu'il éprouve la fusion ignée en présence des oxydes métalliques, sont remarquables et motivent ses principales applications. Le liquide, ainsi formé, à la température rouge, dissout les oxydes, et prend des teintes qui, en général, caractérisent chacun d'eux : ainsi le boxyde de manganèse le colore en violet ou en bleu indigo; l'oxyde de cobalt lui donne une couleur bleue saphir; sa coloration par l'oxyde de fer est vert bouteille; par l'oxyde de chrome, vert émeraude; par le bioxyde de cuivre, vert clair bleuâtre; par le protoxyde de cuivre, rouge pourpre; par l'oxyde d'uranium, jaune clair (serin); par l'oxyde d'or, rouge vif, ou rose; par le chlorure d'argent, jaune d'ambre. De là l'emploi du boraxe pour essayer les oxydes, en les fondant avec lui sous le dard du chalumeau. On peut souvent

obtenir la teinte de péroxyde d'un métal en chauffant le mélange par la pointe de la flamme qui est oxydante; on produit la teinte due au protoxyde en chauffant avec la partie interne de la flamme qui contient un excès de combustible et est désoxydante. Les oxydes blancs, avec le borax, donnent des vitrifications incolores ou légèrement jaunâtres. Pour effectuer cette expérience, on emploie un fil de platine contourné en cercle à son extrémité que l'on humecte et qu'on pose sur du borax anhydre en poudre. On ajoute une très petite quantité de l'oxyde à essayer, puis on fond au chalumeau; la gouttelette, sorte de perle ainsi formée, offre, dès qu'elle est refroidie, la couleur caractéristique de l'oxyde.

Le borax, liquifié à une haute température, non seulement dissout les oxydes à la superficie des métaux, mais encore forme une sorte de vernis impénétrable à l'air, qui préserve la surface métallique d'une nouvelle oxydation : c'est ce qui explique son utilité dans les brassures du fer avec le cuivre, du platine avec l'or, et de l'or avec divers alliages. La fusibilité et l'imperméabilité du borax le rendent utile pour garantir de l'oxydation les minerais, les alliages durs, etc., soit dans les essais métallurgiques, soit lorsqu'on opère la fusion des métaux dans des creusets.

Etat naturel. — Plusieurs lacs du Thibet contiennent du borate de soude en solution; on trouve également ce sel dans l'île de Ceylan, en Chine, dans la Tartarie méridionale, au Pérou, dans les eaux des mines d'Escapa et de Vicquntizon au Potosi. C'était surtout de l'Inde et de la Chine que l'on faisait venir en Europe la plus grande quantité du borax brut dit *tinkal* (ancien nom arabe qui signifie *soude-or*). On l'a raffiné d'abord à Venise, puis en Hollande. Aujourd'hui la fabrication et le raffinage du borate de soude s'effectuent en France, en Angleterre, en Italie, en employant, depuis l'année 1817, l'acide borique et le carbonate de soude, et suivant les procédés ci-dessous décrits :

On a découvert au Pérou du *borate de chaux* natif

qui se présente en masses blanchâtres, légères, feuilletées, douces au toucher, ayant la composition suivante :

Acide borique,	46,4
Eau,	32,6
Chaux,	14
Soude,	5,2
Chlorure de sodium,	1,8
	100

Il est facile de le traiter pour en obtenir du borax; le meilleur procédé consiste à décomposer le borax de chaux par une quantité équivalente de carbonate de soude dans l'eau chauffée à 100°. Le carbonate de chaux se précipite, le borate de soude reste dissous; on le fait cristalliser, comme nous l'avons dit plus haut.

Un borate double de chaux et de magnésie nommé hydroboracite a été découvert dans le Caucase.

Enfin la *boracite* (borate de magnésie) $(MgO)^3$, $(BO^3)^4$ se rencontre dans les masses de gypse des terrains crayeux à Segeberg et à Lunebourg.

Fabrication du borax. — Dans une cuve en bois intérieurement doublée de plomb, munie d'un couvercle ouvrant en 2 ou 3 parties, on verse 1000 litres d'eau ; on fait arriver un courant de vapeur par un tube qui plonge jusqu'au fond, qu'il contourne horizontalement ; la vapeur, dégagée par d'étroites ouvertures en traits de scie faites au tube circulaire, traverse tout le liquide, l'échauffe et l'agite; lorsque la température arrive à 100°, on verse peu à peu 1300 kilogrammes de carbonate de soude en cristaux, et dès qu'ils sont dissous, on ajoute par petites portions, et en soutenant la température, 1200 kilogr. d'acide borique : cet acide se combine à la soude, et dégage l'acide carbonique, qui produit une effervescence vive, surtout lorsqu'on projette les dernières portions : en effet, une partie du gaz acide carbonique ayant été retenue, et formant du sesquicarbonate, celui-ci donne, vers la fin de la saturation, une fois et demie plus de gaz que n'en pouvait fournir

le carbonate. Dans ce moment, la projection d'une grande quantité d'acide borique, occasionnant une forte effervescence, pourrait faire monter le liquide par-dessus le bord de la cuve, et blesser les ouvriers.

Quelques instants après la dernière addition d'acide, l'effervescence cesse, bien que le liquide soit bouillant : sa température est d'environ 104°; il doit marquer 21 ou 22° à l'aréomètre Baumé : s'il était plus dense, on ajouterait de l'eau pour le ramener à ce terme; s'il était moins dense, on ajouterait assez de borax brut pour compléter le degré. On ferme le couvercle de la cuve, on laisse déposer pendant 10 ou 12 heures, puis on décante au robinet ou à l'aide d'un siphon, et l'on dirige, au moyen de tuyaux, plus ou moins allongés, la solution claire dans les cristallisoirs. Les cristallisoirs à borate de soude brut sont de grandes auges en bois doublées de lames de plomb épaisses de 5 millimètres ou en tôle de 1 à 2^{mm}; leur largeur peut être de 1^{m},66, leur profondeur de 0^{m},33, et leur longueur de 6 mètres, telle enfin qu'un seul de ces cristallisoirs puisse contenir tout le liquide soutiré de la cuve.

Il reste au fond de celle-ci un dépôt de sable, d'argile, de carbonate de chaux et de magnésie provenant des sulfates décomposés par le carbonate alcalin; on retire ces dépôts boueux par une bonde de fond, on les lave à l'eau chaude et l'on emploie, au lieu d'eau pure, les solutions qu'on en retire.

La première cristallisation du borax s'opère en 36 ou 72 heures, suivant la température de l'air ambiant : on fait alors écouler l'eau mère dans un réservoir en retirant une bonde de fond dont la tige en fer dépasse le niveau du liquide (il a fallu préalablement dégager au ciseau cette bonde des cristaux qui l'entouraient.)

Les cristaux qui adhèrent la plupart aux parois sont détachés en traçant, dans l'épaisseur des incrustations qu'ils forment, des rainures, sans entamer le plomb; les plaques cristallines ainsi enlevées sont portées sur une aire en pente

recouverte d'une nappe de plomb qui dirige l'eau mère dans un réservoir.

Pour les opérations suivantes, on remonte dans la cuve les eaux mères et les eaux de lavage des dépôts; on y ajoute du carbonate de soude, puis de l'acide borique dans les proportions relatives ci-dessus indiquées et de manière à porter la densité de la solution totale à 22° Baumé. On laisse alors déposer 10 ou 12 heures, on décante et l'on fait couler dans un cristallisoir comme la première fois.

Au bout de trois ou quatre opérations semblables, suivant que l'acide employé était plus pur ou moins impur, le sulfate de soude est assez abondant pour cristalliser dans les eaux mères : alors on soutire celles-ci dès que leur température s'est abaissée à 30 ou 31°.

Le maximum de solubilité du sulfate de soude ayant lieu à 33°, on comprend que sa cristallisation n'aura pas commencé lorsque celle du borax sera presque entièrement achevée. Après la cristallisation du sulfate de soude, l'eau mère évaporée dans une chaudière en fonte donnera une cristallisation de borax dont on séparera encore l'eau mère à la température de 30° centésimaux pour faire cristalliser le sulfate de soude à part. La solution plus impure encore contiendra alors probablement assez de sel marin pour qu'on doive l'extraire par précipitation à chaud en faisant bouillir cette solution; le liquide clair, décanté ensuite dans un cristallisoire, donnera par le refroidissement encore un peu de borax.

Chacun des sels épurés par le lavage ou par une deuxième cristallisation recevra son application spéciale, à moins que, pour éviter les frais d'épuration, on ne préfère les livrer, avec le peu de borax et de carbonate de soude qu'ils retiennent, aux verriers chez lesquels le sulfate, le carbonate et le borate de soude peuvent concourir à la fabrication des produits vitraux. Quant au sel marin, comme il y aurait beaucoup moins de valeur dans cette application, on préfère le raffiner pour le livrer soit à la consommation, soit pour les divers

usages du sel non alimentaire. En tous cas, les eaux mères incristallisables sont évaporées à siccité : elles donnent une sorte de salin applicable à la fabrication du verre.

Raffinage. — On procède à cette opération de la même manière, soit qu'on emploie le borax fabriqué comme nous venons de le dire, soit qu'on veuille raffiner le borax brut tiré de l'Inde, de la Chine, etc.

Le raffinage du borax fut longtemps un secret conservé par les Vénitiens, qui monopolisèrent cette industrie : de là il s'introduisit en Hollande et ne fut exercé en France que vers la fin du siècle dernier. Les procédés du raffinage étaient encore peu connus et imparfaits lorsque, vers 1815, la fabrication au moyen de l'acide borique sembla présenter des difficultés nouvelles ; on parvint bientôt à déterminer les conditions de succès. C'est aujourd'hui une des opérations chimiques les plus simples.

Préparation du borax prismatique. — Ce borax, cristallisé sous la seule forme commerciale usitée à cette époque, s'obtient facilement en cristaux solides et assez volumineux pour qu'ils se prêtent aux manipulations des orfèvres, bijoutiers, etc. ; il faut toutefois que la cristallisation ait lieu en grandes masses et qu'elle s'opère d'une manière lente et régulière, au sein d'un liquide contenant un léger excès d'alcali et ne dépassant pas une certaine densité.

Voici comment on réunit ces conditions : dans une cuve en bois doublée de plomb, ayant 2 mètres de diamètre et 3 mètres de profondeur, chauffée à l'aide de la vapeur libre par un tube plongeur, on porte environ 5600 litres d'eau à la température de l'ébullition. On tient plongé dans ce liquide, et retenu par une chaîne de suspension, un grand panier fait de tôle criblé de trous, ou de grosse toile métallique en fer ; on remplit ce panier de cristaux (ou plaques cristallines concassées) de borax brut, et l'on en ajoute de nouvelles quantités à mesure que la dissolution a lieu ; on verse dans le même panier 4 kilogr. de carbonate de soude cristallisé par chaque quintal métrique de borax, et l'on

continue ainsi jusqu'à ce que la solution marque 22° à l'aréomètre Baumé: alors on cesse d'introduire la vapeur, et lorsque le liquide a déposé pendant deux heures, on le soutire à l'aide du robinet placé à quelques centimètres au-dessus du fond dans un cristallisoir de forme presque cubique, ayant une section horizontale de $2^{m},5$ en carré et $1^{m},45$ de profondeur.

Ce cristallisoir de plomb, épais de 6 millimètres, est soutenu par une caisse en planches fortes ou madriers, maintenus par de fortes équerres et reliés par des traverses en bois que terminent des boulons en fer ; il doit être fermé d'un couvercle doublé de plomb et dont la moitié intérieure se soulève par une chaîne passant sur une poulie et s'enroulant sur un treuil.

Dans une fabrique où l'on établit trois ou quatre cristallisoirs semblables, il convient de les disposer chacun dans une pièce à part n'ayant que les dimensions utiles au service du cristallisoir, afin qu'il n'y soit pratiqué aucune opération qui puisse occasionner des secousses ou des courants d'air froids, capables de troubler la cristallisation.

Le cristallisoir étant rempli jusqu'à 3 ou 4 centimètres de ses bords et le couvercle fermé, il s'établit bientôt, par la condensation de la vapeur, une couche d'eau sur la solution. Cette eau empêche la formation, à la superficie, de menus cristaux qui tomberaient au fond, où il s'agglomèreraient en croûtes cristallines.

Dans les cristallisations d'autres sels en vases ouverts, on peut prévenir la formation des cristaux menus superficiels, en versant une couche d'eau bouillante, épaisse de quelques millimètres, sur la solution saline.

Au bout de 16 à 28 jours, suivant la température extérieure, la cristallisation est arrivée à son terme, et la température du liquide s'est abaissée à 27 ou 28°. Si l'on attendait davantage, les dernières parties des cristaux formés pourraient fixer avec elles des matières colorantes ou alumineuses précipitées par le refroidissement.

Trois heures après le soutirage, on relève les couvercles; deux hommes entrent dans le cristallisoir, détachent les cristaux en insérant entre leurs facettes, autant que possible, la lame d'un fort ciseau aciéré qu'ils enfoncent à coups de marteau en évitant d'entamer le plomb des parois.

Les cristaux sont enlevés dans les paniers de tôle et accumulés sur une table où ils se dessèchent spontanément, et dès le lendemain on peut les trier. On les emballe alors dans des caisses en bois blanc (tremble ou peuplier de Hollande) d'une contenance de 60 kilogr., doublées intérieurement de feuilles libres de papier bleu indigo. Ces emballages, anciennement employés par les Hollandais, constituent ce qui reste des obligations imposées par le préjugé favorable aux produits de cette provenance, préjugé tel que l'on fut obligé, pendant plusieurs années, d'imiter la teinte grisâtre des cristaux du borax et même l'usé des angles, ainsi que la poudre blanche, par un frottement sur des cribles produisant des effets semblables à ceux du transport. Aujourd'hui les consommateurs n'exigent plus toutes ces apparences pour accepter le borax de fabrication française, dont ils connaissent mieux les formes et la pureté.

Il serait très facile de découvrir les cristaux d'alun qui seraient mêlés aux cristaux de borax, ceux-ci ont toujours une saveur douceâtre, et lorsqu'on les mouille une réaction alcaline prononcée; l'alun, au contraire, a une saveur très acide, styptique et une réaction fortement acide.

Préparation du borax octaédrique. — Cet autre produit du raffinage est préférable pour toutes les applications, car il est plus solide, plus résistant, contient moins d'eau, se boursoufle moins, se fond plus vite et adhère mieux aux surfaces à brasser.

Sa production accidentelle, en diminuant les quantités pondérales du borax cristallisé, soit dans les essais en petit, soit dans la fabrication, a longtemps donné lieu à des anomalies inexplicables, jusqu'au moment où on découvrit la composition ainsi que les propriétés de ce borax, et les conditions suivantes, faciles à remplir, de sa formation.

On emploie pour obtenir le borax octaédrique, les mêmes ustensiles que pour préparer le borax prismatique; on ne change dans les opérations du raffinage que les relations entre le borax et l'eau.

Dans la cuve où la dissolution s'opère par l'eau chauffée à la vapeur, on ajoute du borax brut en plus grande quantité, et, au lieu de s'arrêter lorsque la solution marque 22°, on continue cette addition jusqu'à ce que l'aréomètre marque 30°; alors on fait couler le liquide dans le grand cristallisoir profond, et la cristallisation commence dès que la température est descendue à 79° centésimaux. Au bout de 5 à 8 jours, lorsque le thermomètre dans la solution ne marque plus que 56°, tout le borax octaédrique est formé en cristaux adhérents aux parois et soudés entre eux. Si l'on attendait davantage, une nouvelle cristallisation commencerait et recouvrirait bientôt la première de cristaux prismatiques : il faut donc se hâter de tirer le liquide, à l'aide de 2 ou 3 siphons. Une grande célérité est d'autant plus utile, que le refroidissement produit par la rentrée de l'air précipite de menus cristaux prismatiques.

Lorsque le liquide est tiré, on laisse refroidir les cristaux le moins brusquement possible, puis au bout de 5 ou 6 heures, on détache au ciseau le borax, qui s'enlève par plaques; on concasse celles-ci à volonté. On doit conserver le borax à l'air sec, car l'humidité le désagrége en formant peu à peu du borax prismatique.

Préparation des tissus inflammables. — On a pu employer avec succès la solution du borate d'ammoniaque pour rendre les tissus inflammables : car les tissus, ainsi imprégnés, lorsqu'on les expose à la flamme d'une bougie, par exemple, se carbonisent, puis l'eau et l'ammoniaque en se dégageant empêchent la flamme de se communiquer; la température s'élevant par le contact prolongé de la flamme, l'acide borique se fond et préserve la substance charbonnée d'inflammation à l'aide du vernis vitreux qu'il forme. Cette application du borate d'ammoniaque permet d'éviter les graves accidents qui se manifestent lorsque certaines parties

des vêtements en tissus légers se trouvent par hasard approchés du feu de nos foyers, ou des flammes du gaz ou des bougies, et surtout de la rampe qui éclaire la scène des théâtres; l'extrême rapidité avec laquelle le feu gagne dans ces circonstances rend presque toujours les brûlures mortelles avant qu'on parvienne à éteindre l'incendie; le borate d'ammoniaque serait préférable au phosphate et à l'alun, le premier étant plus dispendieux, et le deuxième ayant l'inconvénient de détériorer les nuances délicates des teintures.

SOUFRE.

Parmi les corps simples non métalliques, le soufre est sans contredit l'un des plus importants. Pur, il est l'objet d'un commerce considérable; combiné avec l'oxigène, il donne naissance à deux acides utiles, dont l'un, l'acide sulfureux est indispensable pour le blanchîment des matières animales, et dont l'autre, l'acide sulfurique, est aujourd'hui entre les mains de tous les manufacturiers. Sous ces trois formes le soufre constitue trois matières premières de fabrication, dont la consommation actuelle est énorme.

On ne sera donc pas surpris de la longueur donnée à ce chapitre, on aurait craint en se restreignant dans les limites indiquées par ceux qui précèdent, que les détails qu'on aurait pu y introduire ne parussent insuffisants.

Ce corps simple, bien connu de tout le monde, se trouve pur ou presque pur dans les environs de la plupart des volcans en activité. Aussi son existence et beaucoup de ses propriétés, sont-elles déjà signalées dans les écrits les plus anciens que nous possédions. Non seulement les produits volcaniques récents sont incrustés de soufre, tantôt en poussière, tantôt plus ou moins bien cristallisé, mais encore les volcans actuellement en activité émettent sans cesse de la vapeur de soufre, qui se condense dans les environs de leur cratère.

Il est probable que le feu des volcans ou des solfatares se borne à sublimer des dépôts profonds de soufre. En effet, ce corps a été observé dans tous les terrains; M. Humboldt l'a trouvé en Amérique, dans les terrains primitifs. On l'a observé également dans des terrains intermédiaires; on en connaît d'abondants dépôts dans les terrains secondaires où il accompagne souvent le gypse et le sel marin. Il est plus rare dans les terrains tertiaires, mais pourtant on l'y observe quelquefois accompagnant les lignites ou le gypse.

Les eaux chargées d'acide hydrosulfurique, déposent continuellement du soufre dans leur lit; aussi le voit-on se former, pour ainsi dire, sous nos yeux dans tous les endroits où l'acide hydrosulfurique prend lui-même naissance. Dans les latrines, les égoûts, on observe souvent des dépôts de soufre, provenant sans doute de l'action de l'air sur l'acide hydrosulfurique que la putréfaction a produit.

Mais ce n'est point à l'état libre que le soufre se montre ordinairement. Combiné avec les métaux et constituant ainsi des sulfures, acidifié et combiné aux bases sous forme de sulfates, il se présente en abondance et dans toutes les natures de terrain.

Propriétés. — Le soufre est d'une belle couleur jaune citron dans son état ordinaire; il est fragile, et peut se réduire aisément en poudre. Le frottement lui fait acquérir une légère odeur, en même temps qu'il le met dans un état électrique. C'est de l'électricité négative qui se développe. Ce corps est mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur; aussi quand on échauffe un bâton de soufre seulement avec la main, l'inégale dilatation de ses parties suffit-elle pour déterminer promptement des craquements qui annoncent leur séparation; souvent même celle-ci se trouve portée à un point tel que le bâton se rompt dans le point réchauffé. La densité du soufre ordinaire est environ de 1,99; mais en opérant de manière à éviter l'influence de l'air adhérent aux cavités ou aux parois, on trouve 2,087. Son pouvoir réfringent est très considérable.

La cristallisation du soufre peut s'opérer de plusieurs ma-

nières, et les divers cristaux ainsi obtenus ont donné lieu à des remarques d'un haut intérêt, que l'on doit à M. Mitscherlich. La nature, ainsi que nous l'avons dit, nous offre souvent du soufre cristallisé. L'art peut lui donner aussi cette forme par deux procédés essentiellement différents; le premier consiste à dissoudre le soufre dans certains corps, tels que le sulfure de carbone, qui peuvent s'en charger et qui l'abandonnent ensuite peu à peu, soit par leur évaporation, soit par un abaissement convenable de température. Le soufre déposé lentement de cette manière, prend une forme cristalline très régulière, et fournit souvent des cristaux isolés assez volumineux. On peut encore se procurer du soufre cristallisé par une autre méthode; elle consiste à fondre ce corps dans un creuset, et à le laisser refroidir très lentement. Lorsque la surface est solidifiée, on la perce au moyen d'un fer chaud, et on fait écouler tout le soufre encore liquide. L'intérieur du creuset présente alors une foule d'aiguilles cristallines d'une transparence parfaite; mais elles la perdent promptement à l'air, et deviennent opaques et très friables.

D'après M. Mitscherlich, le soufre obtenu par l'évaporation du carbure de soufre sulfuré, cristallise en octaèdres à bases rhombes, dérivant du système prismatique rectangulaire droit, comme les cristaux que l'on rencontre dans la nature. Ceux qui avaient été formés par fusion étaient, au contraire, des prismes obliques à bases rhombes, forme absolument incompatible avec la précédente. C'est là, sans aucun doute, une des belles découvertes de M. Mitscherlich, et lorsqu'elle aura reçu une application plus générale, on peut espérer qu'elle jettera un grand jour sur les dispositions intimes des molécules des corps.

Le soufre fond entre 107° et 109° c. A cette température il est très fluide et conserve sa belle couleur citrine. Il conserve ces caractères jusque vers 140° c.; mais lorsqu'on a dépassé ce terme, il offre des phénomènes curieux. A 160° c., par exemple, il commence à s'épaissir, sa teinte devient rougeâtre, et si l'on continue à le chauffer, il finit par acquérir

une consistance telle qu'on peut renverser le vase qui le contient sans que la matière change de place. C'est entre 220° et 250° que le phénomène est le plus marqué; au-delà, et surtout vers le point où il entre en ébullition, le soufre reprend quelque fluidité ; mais il ne perd pas la couleur rouge-brun que la chaleur lui a fait acquérir, et ne reprend pas la fluidité qu'il avait à 109°. Du reste, ramené par le refroidissement à cette température, il redevient fluide; chauffé de nouveau, il s'épaissit, et ainsi de suite indéfiniment; ce qui prouve que ce phénomène n'est pas dû à une altération chimique.

Le point d'ébullition du soufre ne doit pas être éloigné de 400° c.

Il est sans doute bien remarquable que par une élévation de température, on puisse épaissir le soufre; mais les phénomènes que nous allons exposer ne sont pas moins singuliers.

Lorsqu'on refroidit subitement le soufre fluide, il devient cassant, tandis que le soufre épais soumis au même traitement reste mou, et d'autant plus que sa température est plus élevée.

Nous avons déjà dit que le soufre peut se volatilliser. On s'assure aisément de cette propriété en chauffant quelques grammes de ce corps dans une cornue de verre; le soufre ne tarde pas à bouillir, et sa vapeur vient se condenser dans le dôme, ou le col de la cornue, sous forme d'une fine poussière; c'est ce que l'on nomme *fleur de soufre*. En continuant l'opération, celle-ci atteint peu à peu le point nécessaire à sa fusion et s'écoule par le bec de la cornue sous forme d'un liquide rouge ou citrin, qui se fige en arrivant dans le récipient.

Chauffé au contact de l'air, et à plus forte raison dans le gaz oxigène, le soufre prend feu vers la température de 150° c.; sa flamme est bleue : on sait généralement que cette combustion donne naissance à des vapeurs piquantes. C'est de l'acide sulfureux qui se forme dans ce cas, ainsi que nous

allons le voir bientôt quand l'air est sec et en outre un peu d'acide sulfurique, si ce gaz est humide.

Préparation. — On peut diviser en deux les procédés qui fournissent le soufre au commerce. Dans les premiers, on se borne à purifier ce corps, que la nature offre si souvent à l'état isolé et mélangé simplement de matières terreuses ; les autres, au contraire, sont fondés sur la décomposition de quelques sulfures métalliques par la chaleur.

La purification du soufre naturel se compose en général de deux distillations; la première, grossièrement exécutée sur les lieux de l'extraction ou à peu de distance, a pour objet de rendre le transport moins onéreux; la seconde, faite avec plus de soin sur le lieu de la consommation, amène le soufre à l'état convenable pour ses divers emplois.

La première distillation s'exécute dans un fourneau de galère; c'est un fourneau long dans lequel on dispose dix à douze pots en terre, sur deux rangs, séparés par un vide de vingt pouces. Ces pots ont environ vingt litres de capacité chacun; ils ont à leur partie supérieure une ouverture que l'on ferme pendant la distillation, et qui sert à charger le soufre et à enlever le résidu. A leur partie supérieure et latérale ils portent un bec qui vient se rendre dans un tuyau de terre incliné de deux pouces de diamètre sur quatorze de longueur, au moyen duquel le soufre sublimé s'écoule dans un pot de terre percé à son fond, d'où il tombe dans des seaux de bois remplis d'eau; là, il se fige, et on le retire de temps en temps, pour le livrer au commerce. Les pots sont encastrés dans la maçonnerie du fourneau, de telle manière que leur panse, placée dans son intérieur, est exposée à l'action de la chaleur, tandis que leurs deux ouvertures viennent se présenter au dehors du fourneau. On remplit les pots de morceaux de mine, de la grosseur d'un œuf; puis on lute le couvercle et l'on chauffe. Le soufre fond, se boursoufle et distille; mais il entraîne toujours avec lui 12 ou 15 pour °/o de matières terreuses qui rendent une opération mieux dirigée tout à fait nécessaire. La plus grande partie des ma-

tières terreuses reste néanmoins dans la chaudière; on les retire avec des cuillers, et on charge de nouveau.

Le soufre ainsi préparé est en morceaux irréguliers, et porte le nom de soufre brut; on l'amène par une nouvelle distillation à l'état de fleur de soufre ou de soufre en canon.

On fabriquait autrefois le soufre en canon, en fondant le soufre brut dans une chaudière de fonte. On laissait déposer les matières terreuses puis on retirait le soufre surnageant au moyen de cuillers de fer, et on le coulait dans des moules de bois de sapin.

On distingue trois variétés de soufre brut. Celui qui se rapproche le plus par sa couleur du soufre en canon ordinaire, est regardé comme le plus facile à purifier par ce procédé. On en trouve qui est d'un jaune foncé; enfin il y en a d'un jaune-brun. Ces deux dernières variétés paraissent dues à l'emploi d'une chaleur trop forte lors de la fabrication du soufre brut. On pense que le soufre jaune peut, sans inconvénient être raffiné à un feu vif, tandis que les deux autres exigent que la température soit ménagée. En général on les mélange quand on veut procéder au raffinage par fusion, afin de parvenir plus aisément à un produit uniforme. Il est probable néanmoins que si l'on avait soin de ne couler le soufre que lorsqu'il a une température de 110 ou 115° c., sa couleur serait toujours citrine, quelle que fût du reste celle de la matière première. Car il s'opère au moment du coulage des phénomènes analogues à ceux que nous avons étudiés en parlant de la trempe du soufre. Ces réflexions s'appliquent également au procédé dont nous allons nous occuper.

Aujourd'hui cette fabrication s'exécute par un procédé semblable à celui qui fournissait la fleur de soufre, au moyen d'un appareil dont l'invention est due à M. Michel, manufacturier très distingué.

Cet appareil consiste en une chaudière de fonte faisant fonction de cornue, et une vaste chambre qui sert de récipient. La chaudière de fonte doit avoir 3 centimètres

d'épaisseur; elle doit contenir 700 à 800 kilogr. de soufre, la charge ordinaire étant de 500 à 600 kilogr.; elle repose à demeure sur un fourneau. Au-dessus de la chaudière, la maçonnerie en briques du fourneau forme un conduit qui imite le col d'une cornue. Sur le devant de ce conduit se trouve ménagée une porte en fonte épaisse, qui sert à extraire les résidus, et à charger le soufre. Cette porte est maintenue au moyen d'une barre de fer fixée dans deux tenons bien scellés. La vapeur de soufre sortant de la chaudière pénètre au travers du conduit, dans une chambre, sur les parois de laquelle elle se condense en poussière fine; c'est la fleur de soufre. Cette chambre est pourvue de deux soupapes, qui permettent à l'excès du gaz de s'échapper, sans laisser à l'air atmosphérique la faculté de rentrer librement dans l'appareil. Les soupapes ne sont que des plaques de tôle montées sur des cadres de fer.

Au moyen de quelques légères modifications, on peut avec cet appareil produire à volonté du soufre en fleur ou du soufre en bâton. On conçoit en effet que la vapeur, qui s'est d'abord subitement condensée, par le contact des murs froids de la chambre, a dû les réchauffer progressivement : aussi arrive-t-il un terme où la vapeur, au lieu de se solidifier, partage sa chaleur avec le soufre déjà condensé, et le ramène à l'état liquide, en même temps qu'elle y passe elle-même; d'où l'on voit qu'il est nécessaire, pour obtenir du soufre en fleur, d'interrompre l'opération à une certaine époque, et que pour se procurer du soufre liquide il convient au contraire de la rendre continue. On conçoit en outre qu'il y aura de l'avantage dans le premier cas à augmenter les dimensions de la chambre, et à les diminuer dans le second. Enfin, pour extraire la fleur de soufre, il faudra nécessairement pénétrer par une porte dans la chambre, tandis que, lorsque le soufre doit être liquéfié, il suffira de pratiquer sur le sol des conduits munis de robinets qui l'amèneront au dehors dans les moules. La porte ne sera ouverte, dans ce cas, que pour les nettoyages et les réparations intérieures. Cette porte se fait aussi en fonte épaisse; elle doit être scellée et lutée avec soin.

Tel est, en effet, l'ensemble des modifications que ces appareils éprouvent.

En distillant 100 kilogr. de soufre par heure, dans une chambre de 64 mètres cubes de capacité, et continuant l'opération jour et nuit, on obtiendra du soufre liquide.

En distillant 100 kilogr. de soufre par heure, dans une chambre de 320 mètres cubes de capacité, et ne travaillant que de jour, on produira au contraire du soufre en fleurs.

On donne au soufre liquide la forme désignée sous le nom de soufre en canon, en le coulant dans des moules légèrement coniques de bois de sapin mouillés, mais bien égouttés. En se refroidissant dans ces moules, le soufre cristallise et prend un retrait qui devient sensible, par l'espèce de cavité remplie d'aiguilles confuses que les bâtons présentent toujours vers leur axe, du côté correspondant à la partie supérieure du moule.

Le plus grave inconvénient que présente cette manière d'opérer est dû à la facilité avec laquelle le soufre s'enflamme. Il peut arriver, et il arrive quelquefois, que la vapeur de soufre mêlée d'air qui occupe la chambre, soit portée à la température de 150° c., suffisante pour l'inflammation du soufre. En ce cas, le grand volume du mélange gazeux, la haute température que la combustion développe, enfin la condensation subite de toute la vapeur du soufre qui s'est formée en acide sulfureux, sont autant de causes qui peuvent contribuer à rendre ces détonations énergiques et dangereuses. Le meilleur moyen de les éviter consisterait, il semble, à fermer les chambres au moyen d'une soupape semblable à celle que nous décrirons en parlant de la fabrication de l'acide sulfurique, en remplaçant l'eau par de l'huile. On détruirait tout l'oxigène de ces chambres en y brûlant du soufre ou du charbon, et on préviendrait le renouvellement de cet air en fermant, au moyen d'une plaque de fonte, la communication entre la chaudière et la chambre, pendant le chargement du soufre et le vidage des résidus. Il y aurait peu de difficulté pour les chambres con-

tinues, dans l'emploi de ces moyens; car, une fois dépouillé d'oxygène, l'air de la chambre ne le reprendrait pas de longtemps. Pour les autres, il serait moins aisé d'en faire l'application.

Ces détonations. qui se répétaient assez souvent, il y a vingt ans, sont devenues tellement rares aujourd'hui, qu'elles sont pour ainsi dire inconnues des fabricants. Je ne sais si on peut expliquer le fait, car la seule modification notable qu'on ait introduite dans la marche de l'opération, consiste en une décantation préliminaire, qu'on fait éprouver au soufre destiné à la distillation. Celle-ci a pour objet apparent de rendre le soufre assez pur pour qu'on ne soit pas obligé de vider le résidu à chaque distillation. Les ouvriers chargés de nettoyer la chaudière, restant exposés à l'action de l'acide sulfureux pendant quelques minutes, se trouvent très incommodés. On a même imaginé un système d'alimentation qui mérite d'être connu. La fumée du combustible placée sous la chaudière de distillation, au lieu de monter directement dans la cheminée, va circuler autour d'une grande chaudière ouverte où l'on place le soufre brut. Celui-ci se liquéfie, et les matières étrangères qu'il contient se déposent. Du fond de la chaudière de distillation, part un tuyau qui vient traverser la chaudière de décantation dans toute sa hauteur. La portion du tuyau qui traverse ainsi la masse de soufre à décanter, est munie de tubulures à soupapes placées à différentes hauteurs, qui permettent de faire arrriver dans la chaudière à distillation toutes les portions dn soufre décanté, successivement. Cette disposition permet, comme on voit, de fabriquer plus vite, puisque le soufre peut toujours être maintenu bouillant dans les chaudières; elle économise une grande quantité de combustibles, et enfin elle rend les nettoyages de chaudière bien plus rares. Les chaudières de distillation durent en outre plus longtemps, étant moins encrassées et prenant par suite une température moins élevée et plus uniforme.

Quant à l'influence de la décantation, préalable sur les détonations, voici comment on pourrait s'en rendre compte :

le soufre brut soumis à la distillation dégage une assez grande quantité d'acide hydrosulfurique, ainsi qu'une matière huileuse analogue au naphte; il laisse pour résidu de la silice, du sulfure de fer, du carbonate de chaux et une sorte de bitume. Il n'est pas improbable que la présence de l'acide hydrosulfurique et de la vapeur huileuse dans les chambres ait contribué pour beaucoup aux détonations. La décantation qu'on fait éprouver aujourd'hui au soufre aurait, outre les avantages déjà signalés, celui de débarrasser le soufre brut de l'huile qui, en passant à l'état de vapeur, ou en se décomposant de manière à former de l'acide hydrosulfurique, contribue à rendre l'atmosphère des chambres détonante.

Le dépôt gris que laisse la décantation possède un éclat métallique; il est connu sous le nom de *crasse de soufre;* il est si loin d'être débarrassé de tout le soufre, qu'on s'en est servi pendant quelque temps pour la fabrication de l'acide sulfurique. Les distillateurs ne pouvant plus le vendre pour cet usage, en ont maintenant des masses énormes dont ils ne tirent aucun parti, sans doute à cause de la présence du bitume, qui gêne pour toutes les industries où on voudrait l'appliquer.

Quoi qu'il en soit de la cause qui a rendu les détonations moins fréquentes, nous indiquerons les époques de l'opération où elles sont à craindre, en supposant que l'on distille du soufre non décanté, tout en recommandant d'effectuer cette décantation avant la distillation.

Dans les deux opérations que nous allons décrire, on effectue une véritable distillation, mais la température du récipient ne doit pas atteindre 107° c. lorsqu'on veut se procurer du soufre en fleurs, et doit au contraire dépasser un peu ce terme, si l'on veut obtenir du soufre liquide.

Supposons qu'on ait pour objet la fabrication des fleurs de soufre. La chaudière étant chargée, les portes lutées avec de la terre et les soupapes jouant librement, on peut commencer le feu. Le soufre brut contenant de l'eau en quantité plus

ou moins grande, celle-ci se volatilise à 100°, et l'on entend une espèce d'ébullition. Ce bruit cesse bientôt ; à 107° le soufre se liquéfie, et lorsqu'il est parvenu à 150°, sa surface, exposée au contact de l'air s'enflamme. Mais bientôt cette combustion s'arrête, l'air en contact avec le soufre se trouvant dépouillé d'une partie considérable de son oxygène et chargé d'une quantité proportionnelle d'acide sulfureux. Au moment où le soufre s'enflamme, les soupapes sont soulevées et des vapeurs acides se précipitent hors de la chambre avec plus ou moins de rapidité. On peut alors augmenter le feu et le pousser jusqu'à ce que le soufre entre en ébullition. A partir de cette époque, il faut maintenir un feu doux, afin que la vapeur de soufre n'afflue pas en quantité trop considérable dans la chambre, et que sa condensation sur les parois soit subite. On reconnaît que la température est assez élevée en observant celle de la plaque de fonte qui ferme l'ouverture placée au-dessus de la chaudière. Elle doit être assez chaude pour enflammer les fragments de soufre qu'on y place. On s'aperçoit que l'opération est terminée, lorsqu'en plongeant une baguette de fer dans la chaudière, au moyen d'un trou pratiqué à la porte de fonte, elle sort sans conserver l'empreinte du soufre liquide. Il reste un résidu qu'on enlève avec une cuiller de fer, après avoir déluté la plaque. On remet une nouvelle dose de soufre et on replace la plaque. C'est là le moment critique pour les détonations; car l'atmosphère de la chambre se compose de vapeur de soufre, d'acide hydro-sulfurique, de vapeur huileuse, d'acide sulfureux, d'azote, et d'une quantité variable d'oxygène. Si, pendant la décharge, il ne rentrait pas d'air, ce mélange renfermerait probablement trop peu d'oxigène pour être détonant; mais dès qu'on enlève la plaque, l'air extérieur se précipite dans la chambre; de telle sorte qu'en recommençant la distillation, les phénomènes d'inflammation du soufre se renouvelleront et pourront devenir très dangereux. Un registre, qui fermerait la communication entre la chambre et l'air extérieur pendant la décharge, pourrait donc être utile. Les mêmes phénomènes, les mêmes observations se représenteront dans les opérations suivantes.

Mais il est impossible que la chaleur latente de la vapeur de soufre cédée aux parois de la chambre, au moment de la précipitation, n'élève pas leur température. Tout l'art consiste à conduire l'opération de telle manière que cet accroissement ne soit pas assez rapide pour porter les murs à 107° c. On réalise cette condition, en interrompant le travail et en laissant ainsi aux parois le temps de se refroidir, soit par le rayonnement, soit par le contact de l'air extérieur. Malgré cette précaution, les parties voisines de la chaudière offrent souvent du soufre fondu; les parois de la chambre elle-même présentent aussi du soufre en petits grains sablonneux, quelquefois même des cristaux de soufre. Il semble qu'on rendrait cette opération plus régulière et plus rapide en augmentant les moyens de refroidissement. On pourrait, par exemple, faire traverser les chambres par des tuyaux de fonte, qui seraient remplis d'eau froide lentement renouvelée, ce qui permettrait peut-être de réduire la dimension des chambres et de rendre la distillation plus rapide.

Le coulage du soufre s'opère d'une manière fort simple; on débouche le conduit extérieur de la chambre, on fond le soufre qui l'obstrue, et le soufre liquide arrive dans les moules. Quand on distille du soufre brut, on a soin de ne pas extraire tout celui que renferme la chambre parce que le bain est recouvert d'une couche d'eau imprégnée d'acide sulfureux et sulfurique, qui ont attaqué les plaques de fonte, ce qui donne au liquide une couleur noirâtre. Les dernières portions de soufre seraient plus ou moins salies et exigeraient une nouvelle distillation. Comme cette proportion de soufre impur reste constante, quelle que soit la dose du liquide acide, il vaut mieux dans ce cas ne couler à sec que le moins souvent possible.

Dans la plupart des fabriques de soufre distillé on a l'habitude maintenant de placer dans la chambre une certaine quantité de soufre simplement décanté, qui se fond aux dépens de la chaleur latente des vapeurs de la portion qu'on distille. Le soufre distillé du commerce est donc réellement un mélange de soufre distillé et de soufre décanté.

Le soufre s'extrait encore de quelques sulfures métalliques; en ce cas, la première opération qui doit donner le soufre brut s'exécute d'une manière différente. Observons d'abord que, dans plusieurs opérations métallurgiques fondées sur le traitement des sulfures, on commence par se débarrasser d'une partie du soufre que ceux-ci contiennent. Tel est le cas pour le traitement du sulfure double de fer et de cuivre dans l'exploitation du cuivre; tel est encore le cas pour la fabrication du sulfate de fer, au moyen du sulfure de fer natif. La séparation du soufre des sulfures de cuivre est tellement liée avec l'exploitation du métal, et si peu productive en soufre, qu'elle se trouvera mieux placée dans la partie de cet ouvrage où nous nous occuperons de l'extraction du cuivre lui-même.

Il n'en est pas ainsi du traitement du persulfure du fer; on peut l'exploiter avec avantage pour le soufre, tout en liant cette opération avec la fabrication du sulfate de fer. Pour bien comprendre cette exploitation, il suffira de dire ici que le persulfure de fer est très abondant en beaucoup de lieux, et qu'il est composé de manière que, si on lui enlevait la moitié de son soufre, le fer et le soufre se trouveraient alors dans des proportions telles que si le métal était transformé en protoxide et le soufre en acide sulfurique, il en résulterait du sulfate neutre de protoxide de fer. Or le persulfure de fer natif contient 54 pour 0/0 de soufre; il peut donc en perdre 27 pour 0/0 sans que la fabrication du sulfate en soit contrariée. L'action de la chaleur suffit pour dégager de la combinaison, sinon la totalité, du moins une partie de cet excès de soufre. Nous verrons par la suite que le soufre séparé par la chaleur fait justement les 2/5 de celui que contient le persulfure de fer, c'est-à-dire à peu près 21 ou 22 pour 0/0 de persulfure de fer. Malheureusement on ne peut arriver, même à ce terme, qu'en employant une chaleur capable de fondre le sulfure de fer qui constitue le résidu; circonstance qu'il faut éviter avec soin, car on serait obligé de détruire les appareils de distillation pour le retirer.

L'expérience prouve qu'en se contentant d'extraire 13 à

14 pour 0/0 de soufre, le résidu reste pulvérulent, et par conséquent facile à retirer des appareils.

Ceci posé, l'opération deviendra facile à entendre.

Le procédé qu'on y applique est connu depuis longtemps : il est employé en Saxe et en Bohême d'une manière assez générale; mais en France il n'a pris qu'un développement très restreint et n'y est même en usage que depuis peu d'années. Son importation est due à M. Dartigues, l'un de nos plus habiles manufacturiers.

En Saxe et en Bohême on dispose en travers, dans un fourneau de galère, des tuyaux en terre ouverts aux deux bouts et débordant légèrement l'épaisseur du fourneau. Ces tuyaux sont plus étroits d'un côté, et on les incline dans le fourneau avec une pente d'un pouce, de manière que ce côté soit le plus bas. On place intérieurement au bout le plus étroit et le plus incliné une étoile en terre qui empêche le minerai de descendre, et dont les vides laissent la place nécessaire à l'écoulement du soufre ou au passage de sa vapeur. A cette extrémité, s'adapte ensuite un tuyau de terre qui sert à conduire le soufre dans un récipient contenant de l'eau, où il se condense. Ce récipient est en bois, il est recouvert d'une plaque en plomb percée d'un trou pour donner passage à l'air dilaté. Ces dispositions faites, on charge le persulfure de fer par l'ouverture large, on ferme celle-ci avec une plaque en terre, on lute les jointures et on procède à la distillation. Par la disposition de l'appareil le soufre peut s'écouler, de sorte qu'une haute température n'est pas nécessaire dans toute l'étendue du tuyau, mais aussi le produit peut se trouver souillé de quelques impuretés.

Chaque fourneau est muni de douze ou vingt-quatre tuyaux. Chacun d'eux reçoit 12,5 kilogr. de minerai, et la distillation dure huit heures.

Dans un fourneau à vingt-quatre tuyaux, on distille donc 63 quint. métr. de minerai par semaine, et l'on retire 8,5 quintaux métriques de soufre. C'est environ 14 pour 0/0, comme nous l'avons déjà dit plus haut.

M. Dartigues, dans sa fabrique située aux environs de Namur, n'a fait d'autre modification à ce procédé qu'en ce qu'il emploie des tuyaux cylindriques et qu'il les place horizontalement. Le travail se dirige de la même manière, du reste. Il charge 25 kilogr. de matière à chaque fois et dans chaque tuyau. Ceux-ci sont au nombre de vingt-quatre dans le même fourneau. La distillation est terminée au bout de six heures. Comme M. Dartigues charge deux fois plus de matière et que la distillation dure moins, il peut traiter 168 quint, métr. par semaine et retirer 22 à 23 quint. métr. de soufre; il retire aussi 13 à 14 p. 0/0 de soufre seulement, et toujours par les motifs précédemment exposés.

On voit que dans toutes ces opérations le soufre retiré fait à peu près le quart de celui que la pyrite contenait. Cette circonstance semble indiquer que le résidu est une combinaison à proportions déterminées, et telle que le persulfure, étant formé d'un atome de fer et de deux atomes de soufre, ce résidu consisterait en deux atomes de fer et trois atomes de soufre; d'où il suit que ce serait le sulfure correspondant à l'oxide rouge de fer; d'où il suit encore qu'en péroxidant le fer et acidifiant le soufre, il pourrait en resulter du sulfate neutre de peroxide de fer. Nous verrons plus tard comment il se fait que ce résidu par son exposition à l'air donne néanmoins du sulfate de protoxide de fer en abondance.

L'extraction du soufre par le procédé que nous venons d'examiner est facile. Cependant comme il est nécessaire pour qu'elle se fasse avec profit, qu'on puisse se procurer des tuyaux de terre de bonne qualité, du combustible à bas prix et du persulfure de fer en abondance, son application se trouve fort restreinte. Il est peu de pays où le prix du soufre soit assez élevé pour qu'on puisse songer à établir une fabrication de ce genre, si l'on n'est favorisé par les circonstances que nous indiquons. Mais partout où l'on trouve réunis le charbon de terre, une bonne argile et de la houille, l'exploitation doit être avantageuse, même dans les moments où le commerce maritime est libre et où les arrivages de soufre se font avec facilité.

On conçoit que le soufre ainsi préparé pourrait être pur dès la première opération. Dans le cas contraire, il faudrait le soumettre à une nouvelle distillation qui se ferait alors dans l'appareil de M. Michel, précédemment décrit.

SULFATE DE CUIVRE.

Le *sulfate de cuivre* (vitriol bleu, vitriol de Chypre, couperose bleue) se rencontre dans la nature à l'état de croûtes, ou en masses compactes, réniformes, ou bien en dissolution dans les *eaux de cémentation*. Il cristallise en beaux prismes bleus triclinoédriques, qui se dissolvent dans deux parties d'eau bouillante et 4 parties d'eau froide, mais qui sont insolubles dans l'alcool. Le sulfate de cuivre cristallisé se compose pour 100 parties de 32,14 parties d'acide sulfurique, de 31,79 d'oxyde de cuivre et de 36,07 d'eau; sa formule est $CuSO^4 + 5H^2O$.

Préparation du sulfate de cuivre. — On prépare le sulfate de cuivre chimiquement pur en chauffant du cuivre métallique avec de l'acide sulfurique concentré : le cuivre est oxydé aux dépens d'une partie de l'acide sulfurique, tandis que de l'acide sulfureux se dégage ($Cu + 2H^2SO^4 = Cu\,SO^4 + 2H^2O + SO^2$). La préparation de l'acide sulfureux est souvent la raison principale pour laquelle on se sert de cette méthode d'extraction du sulfate de cuivre. Si le cuivre (le plus convenable à employer dans ce cas, est le cuivre cémenté divisé) est d'abord transformé en oxyde, sur une aire de grillage, on économise la moitié de l'acide sulfurique. Pour préparer en grand le sulfate de cuivre, 1° on évapore à cristallisation les eaux de cémentation qui se rencontrent dans la nature; 2° dans un fourneau à réverbère on chauffe des plaques de cuivre jusqu'au point d'ébullition du soufre, on ferme le fourneau et l'on y projette du soufre. Le soufre se combine avec le cuivre et forme du sulfure de cuivre (Cu^2S) que l'on oxyde dans un fourneau à réverbère à une

température peu élevée ($Cu^2S + 5O = CuSO^4 + CuO$); la masse grillée est introduite dans une chaudière et l'on ajoute autant d'acide sulfurique qu'il en faut pour saturer tout l'oxyde de cuivre. On décante la solution claire pour la séparer du résidu insoluble et on laisse cristalliser. On peut obtenir du sulfate de cuivre, 3° en traitant par l'*acide sulfurique* la matte de concentration qui contient environ 60 p. 0/0 de cuivre; dans ce but on grille plusieurs fois la matte, on la verse dans une caisse et on la *lessive avec de l'eau.* La dissolution est évaporée dans des vases de plomb et abandonnée à cristallisation dans des vases de cuivre. Dans l'eau mère séparée des cristaux par décantation, on précipite le cuivre par le fer métallique, parce que le sulfate de cuivre préparé avec ce liquide contiendrait du fer. Le sulfate de cuivre ainsi obtenu est le meilleur marché. Il contient environ 3 p. 0/0 de sulfate de fer et quelquefois, si les mattes de cuivre renfermaient du nickel, du sulfate de nickel. Souvent aussi on prépare le sulfate de cuivre avec des déchets de cuivre, des cendres de cuivre, des battitures de cuivre que l'on chauffe dans un fourneau à réverbère jusqu'à oxydation complète, et l'on dissout ensuite l'oxyde formé dans de l'acide sulfurique étendu. 4° A Marseille on transforme la malachite en sulfate de cuivre en la dissolvant dans l'acide sulfurique. 5° Depuis quelque temps on prépare en Norwége (d'après le procédé de Sinding) du sulfate de cuivre à l'aide du fer sulfuré cuprifère : on grille ce minéral, on épuise avec de l'eau le produit du grillage, on précipite le cuivre de la dissolution au moyen de l'*hydrogène sulfuré* et, après avoir desséché le sulfure de cuivre, on le transforme en sulfate de cuivre, en le grillant avec précaution dans un fourneau à réverbère. 6° On obtient le sulfate de cuivre en grande quantité comme produit accessoire de l'*affinage des métaux précieux* (séparation de l'or et de l'argent). Dans cette operation, on traite l'argent aurifère avec de l'acide sulfurique, et il se forme du sulfate d'argent, tandis que l'or reste non dissous. La dissolution de sulfate d'argent est mélangée avec du cuivre métallique ; il se dissout une molécule de ce dernier dans l'acide sulfurique,

tandis que de l'argent métallique est précipité ($Ag^2SO^4 + Cu = Cu\ SO^4 + 2\ Ag$.) Le sulfate de cuivre préparé de cette manière est tout à fait pur. 7° On obtient aussi du sulfate de cuivre comme produit secondaire, lors de l'extraction hydrométallurgique de l'argent d'après le procédé de Ziervogel. Le sulfate de cuivre préparé avec les déchets des usines à cuivre est débarrassé du protoxyde de fer qu'il renferme à l'aide d'un chauffage dans un fourneau à réverbère jusqu'à décomposition commençante ; le protoxyde de fer est alors transformé en peroxyde qui demeure insoluble lorsqu'on dissout la masse. D'après un autre procédé indiqué par Bacco, on dissout dans l'eau le sulfate de cuivre à purifier et l'on mélange la solution avec du carbonate de cuivre, qui précipite le fer, aussi bien celui qui est à l'état de protoxyde que celui qui se trouve sous forme de peroxyde, tandis qu'une quantité correspondante d'oxyde de cuivre entre en dissolution. Après un contact suffisant, on filtre pour séparer la solution de sulfate de cuivre pur du précipité.

Vitriol double. — Sous le nom de *vitriol double* ou de *vitriol mixte* on désigne un composé cristallisé formé d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer. On distingue trois variétés de ce sel, la première, le *vitriol de Salzbourg (Doppel-Adler, aigle double)*, contient 76 p. 100 de sulfate de protoxyde de fer, la deuxième (*Admonter)*, 83 p. 100, et la troisième (*Doppel-Admonter*) 80 p. 100. On trouve aussi quelquefois, dans le vitriol mixte, du sulfate de zinc (vitriol blanc). Le vitriol double est actuellement moins fréquemment employé.

Vert-de-gris.

Le *vert-de-gris* ou *acétate de cuivre* se rencontre dans le commerce sous forme de *vert-de-gris neutre* ou *cristallisé* et sous forme de *vert-de-gris basique.* Le *vert-de-gris neutre* ou *cristallisé* est de l'acétate neutre de cuivre $(C^2H^3O)^2\}Cu\}O^2 + H^2O$; il fut d'abord employé exclusivement par les Hollandais,

qui le désignaient sous le nom de *vert-de-gris distillé*, afin de dérouter les autres fabriques. Le *vert-de-gris basique* ou *bleu* est préparé en grand principalement dans les environs de Montpellier ; on abandonne à lui-même le marc de raisins dans des tonneaux ou dans de grands pots de terre ; le sucre contenu dans le marc se transforme sous l'influence du ferment (qui se trouve à côté du sucre) en alcool, et celui-ci se change à son tour en acide acétique. Pendant ces réactions la température s'élève beaucoup. Si, au bout de 3 ou 4 jours, il se dégage une odeur de vinaigre bien évidente, on dispose par couches dans des pots de terre le marc et des lames de cuivre que l'on a auparavant enduites avec une solution de vert-de-gris et que l'on a ensuite fait sécher. Ces pots recouverts avec des paillaissons sont placés dans une cave dont la température s'élève à 10 ou 12°. Lorsqu'il s'est formé à la surface des lames de cuivre une couche suffisamment épaisse de vert-de-gris, on la racle, on délaye le vert-de-gris avec de l'eau dans un tonneau ; on introduit la bouillie dans un sac de cuir et on lui donne par compression la forme quadrangulaire. Les lames dépouillées de vert-de-gris sont de nouveau employées jusqu'à ce qu'elles soient complètement dissoutes. Ce vert-de-gris est bleu et il est nommé *vert-de-gris bleu* ou *français ;* il a pour formule $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Cu\end{matrix}\right\}O^2,CuH^2O^2 + 5H^2O^2$.

On obtient encore le vert-de-gris d'une autre manière ; ainsi par exemple, à Grenoble, on humecte des plaques de cuivre avec du vinaigre et on les expose dans un lieu chaud, ou bien on dispose par couches des plaques de cuivre et des morceaux de flanelle trempés dans le vinaigre ; ce vert de gris a une couleur *verte* et il a pour formule $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Cu\end{matrix}\right\}O^2,2CuH^2O^2$. — Le *vert-de-gris neutre* s'obtient : 1° en dissolvant le sel basique dans l'acide acétique ; 2° en décomposant le sulfate de cuivre par l'acétate neutre de plomb $CuSO^4 + \left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Pb\end{matrix}\right\}O^2 = PbSO^4 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O)^2\\ Cu\end{matrix}\right\}O^2$. D'après la première méthode, on dissout le vert-de-gris basique dans quatre parties de vinaigre distillé ou de vinaigre de bois en chauf-

fant les substances dans une chaudière de cuivre, on décante le liquide clair et l'on évapore jusqu'à l'apparition d'une croûte saline, après quoi on le verse dans un vase de bois, où le vert-de-gris neutre se dépose sur des baguettes de bois que l'on y a disposées. D'après le deuxième procédé, on mélange les dissolutions, on décante le liquide afin de le séparer du sulfate de plomb précipité et, en ajoutant un peu d'acide acétique, on évapore à cristallisation. Au lieu de l'acétate neutre de plomb, on emploie aussi pour la décomposition du sulfate de cuivre l'acétate de calcium et depuis quelque temps l'acétate de baryum. Dans le commerce, le vert-de-gris neutre se rencontre en *grappes*, qui consistent en prismes vert foncé, opaques et solubles dans 13,4 parties d'eau froide, 5 parties d'eau bouillante et 14 d'alcool bouillant.

SULFATE DE FER.

Lorsque le fer est exposé à l'air, sa surface se ternit promptement, et il se change peu à peu en une poudre d'un jaune brun, connue sous le nom de *rouille*. Cet effet a lieu plus rapidement si l'atmosphère est humide; il est dû à la combinaison graduelle du fer avec l'oxygène de l'atmosphère, pour lequel il a une très grande affinité. Les oxydes de fer sont au nombre de deux, et peut-être de trois; mais ce dernier oxyde, qui est *violet*, peut n'être qu'une combinaison de *protoxyde* qui est *noir*, et de *peroxyde* qui est *rouge*. La rouille n'est autre chose que le peroxyde combiné avec le gaz acide carbonique.

La tendance qu'a le protoxyde, qui ne peut exister dans l'air atmosphérique qu'en combinaison avec les acides, à absorber l'oxygène, le fait employer pour desoxygéner plusieurs corps et notamment l'indigo. Il est à remarquer que dans presque toutes les teintures, on n'emploie le fer qu'à l'état de protoxyde, et que cependant il passe à l'état de peroxyde dans les diverses opérations qu'il subit ensuite.

Le *protoxyde*, connu sous le nom d'*ethiops martial*, s'obtient, soit en mettant en digestion, dans l'eau, de la limaille de fer en excès, soit par la combustion du fil-de-fer dans l'oxygène, soit par addition d'ammoniaque pure à une dissolution de protosulfate de fer (couperose verte) et séchant le précipité à l'abri du contact de l'air; il est d'une couleur noire, devenant blanche par son union dans l'hydrate, et toujours attirable par l'aimant, mais plus faiblement que le fer.

Le *peroxyde* de fer existe abondamment dans la nature, dans les mines de fer rouge. Connu sous le nom de *colcotar de vitriol* ou de couperose complètement calcinée, on l'obtient dans les arts par la calcination du fer à vaisseaux ouverts. A l'état anhydre (sans eau), sa couleur est d'un beau rouge-brun, mais elle vire au jaune rougeâtre dès qu'il passe à l'état anhydre, ou de combinaison avec l'eau. C'est dans ce dernier état qu'on l'emploie pour teinture en chamois sur coton; et on peut lui enlever de l'oxygène soit par un sulfure alcalin, soit par un hydrochlorate d'étain, dans les rongeants destinés pour les rouilles, ce qui en augmente la solubilité.

Le teinturier devra conserver le protoxyde de fer et ses sels, dans des flacons bien fermés et pleins autant que possible, afin d'éviter qu'ils ne passent à l'état de peroxyde. Le peroxyde, qu'il est impossible de remplacer par d'autres substances en teinture, forme la base de tous les mordants ferrugineux, du bleu de Prusse et d'un grand nombre de combinaisons tinctoriales.

Les *sels de fer*, d'un usage habituel, sont les sulfate, nitrate, acétate, sur lesquels nous allons donner les détails chimiques qui nous semblent importants à connaître pour le teinturier, et qui le mettront d'ailleurs à même de se diriger dans l'emploi de tous les autres sels de fer.

Le *protosulfate de fer* (*couperose verte, vitriol vert*), que l'on rencontre dans le commerce sous forme de cristaux irréguliers, d'une couleur vert-bouteille, se distingue en quatre sortes : 1° celle de fabrique; 2° celle de fabrique et de

refonte; 3° celle naturelle; 4° sulfate de fer naturel de refonte. Les sulfates de fer de refonte s'obtiennent en dissolvant celui de fabrique ou naturel, pour le purifier par une nouvelle cristallisation.

Ce sel se prépare par deux procédés différents, soit en traitant le fer par l'acide sulfurique étendu d'eau, soit en exposant les pyrites à l'air humide. Par le premier procédé, on met de la tournure de fer ou du fil-de-fer bien pur dans un matras, et l'on verse dessus peu à peu de l'acide sulfurique étendu de huit à dix fois son poids d'eau, en telle quantité que tout le fer ne puisse point être attaqué. Lorsque l'effervescence est presque arrêtée, on fait bouillir la liqueur avec l'excès de fer qu'elle contient, afin d'avoir le sulfate le moins acide possible; on la concentre convenablement, puis on la décante dans un flacon et on la laisse refroidir sans le contact de l'air.

En grand, on sature par le fer les liqueurs acides qui proviennent de l'épuration des huiles de colza. Cette saturation a lieu dans de grandes chaudières en cuivre; lorsqu'elle est terminée, on concentre les liqueurs jusqu'à 34 degrés, puis on les met à cristalliser dans de grands cuviers. Après huit à dix jours, on décante les eaux-mères, et les cristaux sont détachés, puis mis à égoutter. Les eaux-mères sont de nouveau mises à évaporer, afin d'en obtenir de nouveaux cristaux.

Pour préparer le sulfate de fer de refonte, il faut dissoudre ces cristaux dans de l'eau, laisser reposer pour faciliter la précipitation des matières étrangères et mettre à cristalliser de nouveau.

Le deuxième procédé de préparation de sulfate de fer peut s'exécuter partout où l'on trouve du sulfure de fer. Après avoir extrait ce sulfure du sein de la terre, où il est ordinairement en couches minces, à une profondeur de 10, 20, 30, 50 mètres, on l'expose à l'air, en tas qui sont plus ou moins longs et plus ou moins larges, et dont l'épaisseur est d'environ 1 mètre; quelquefois on les arrose légèrement.

Peu à peu le sulfure de fer absorbe l'oxygène de l'air, et passe à l'état de sulfate, qui vient s'effleurir à la surface du tas, et qui est très reconnaissable à sa saveur styptique; mais à mesure que le soufre se brûle, une portion d'acide sulfurique se combine avec l'alumine qui fait partie du sulfure employé, d'où il suit qu'il se forme tout à la fois du sulfate d'alumine et du sulfate de fer. Au bout d'un an environ, on lessive la matière, on dissout ainsi le sulfate d'alumine et le sulfate de fer, et l'on concentre convenablement la liqueur dans des chaudières de plomb; le sulfate de fer cristallise presque tout entier, tandis que le sulfate d'alumine, qui est déliquescent, reste dans les eaux-mères. On décante les eaux-mères, on lave le sulfate de fer avec une petite quantité d'eau, on le fait sécher et égoutter.

On prépare aussi du sulfate de fer avec des eaux minérales, qui tiennent en dissolution du cuivre, qu'on précipite par le fer; on fait ensuite cristalliser cette dissolution, qui contient un peu de cuivre. Monnet, dans son *Traité de la vitriolisation*, annonce que, pour obtenir des sulfates de fer, excempts de cuivre et d'alun, il faut avoir soin de tenir, dans la chaudière qui sert à l'évaporation, des fragments de fer, car, dit-il, le fer peu oxydé a la propriété de précipiter le cuivre et la base de l'alun. Cette précaution est toujours bonne à prendre pour les sulfates de fer de refonte, et il paraît que c'était ainsi que s'était établie la supériorité du vitriol d'Angleterre. Chaptal l'avait indiquée, et, même de son temps, cette précaution assurait déjà la bonté des produits de plusieurs manufactures de France. Il n'y a que le zinc qui ne pourrait pas être précipité; mais il se trouve très rarement, et seulement en petite quantité dans le sulfate de fer.

Le sulfate de fer est d'une couleur verte, il cristalise en prismes rhomboïdaux transparents. Sa saveur est très forte et styptique, il rougit le tournesol. Il est très soluble dans l'eau; à la température ordinaire, il faut le double de son poids et seulement les trois quarts au degré de l'ébullition. Par son exposition à l'air, il devient opaque et se recouvre

d'une couche jaunâtre, effet produit par l'absorption de l'oxygène, qui transforme une partie du protosulfate en persulfate; cet effet a lieu avec plus d'activité lorsque le sulfate se trouve en solution dans l'eau. Exposé au feu, le sulfate de fer fond, se boursouffle et devient blanc en perdant son eau de cristallisation; si la température est continuée, l'acide sulfurique se dégage, et il reste une poudre rouge, connue sous le nom de colcotar, oxyde rouge de fer. Si cette opération a lieu dans une cornue, il se dégage d'abord une eau légèrement acide et ensuite un acide fumant, connu sous le nom d'acide sulfurique de Nordhausen, dont nous avons parlé en traitant de l'acide sulfurique.

Le sulfate de fer que l'on rencontre dans le commerce est souvent impur; parmi les substances qui peuvent l'altérer, nous citerons le cuivre, l'alumine et l'excès d'acide sulfurique, que l'on y ajoute pour qu'il puisse conserver longtemps sa couleur verte. Le cuivre est nuisible dans les cuves et le bleu faïence, par la propriété qu'il a de réoxygéner l'indigo. On peut s'assurer de sa présence : 1° en mettant dans une solution de sulfate une lame de fer décapée, et, l'y laissant séjourner quelque temps, elle se couvrira d'une couche de cuivre si le sel en contient; 2° en précipitant la solution du sulfate par l'ammoniaque en léger excès, la liqueur surnageante sera bleue si le sel contient du cuivre. Quand la présence du cuivre sera ainsi reconnue, le teinturier devra purifier le sulfate ainsi que nous l'avons indiqué pour le sulfate de refonte, ou le mettre en réserve pour les nuances auxquelles le cuivre n'est pas nuisible.

Le protosulfate de fer entre dans la composition des teintures en noir et en gris; il est employé pour monter les cuves d'indigo; il sert à la préparation de l'acétate de fer par double décomposition. On l'emploie pour préparer le bleu de Prusse et l'encre.

Le cuivre qui se trouve présent dans plusieurs espèces de sulfates de fer, n'est pas nuisible aux teintures noires, pour lesquelles on fait principalement emploi de ce sulfate; mais pour d'autres usages, il convient d'en séparer le cuivre : on

y parvient aisément, même sans refonte et cristallisations successives, en tenant, pendant quelques heures, dans la dissolution froide du sulfate de fer, des lames de fer sur lesquelles se précipite le cuivre. Il est probable, au reste, que l'alun est plus nuisible au noir que le cuivre; car lorsqu'on fait bouillir une étoffe noire avec de l'alun, il en détruit la couleur en la dissolvant.

Toutes les dissolutions du fer par les acides forment avec l'oxyde noir une combinaison plus intime qu'avec l'oxyde rouge; ils présentent aussi des différences qui dépendent de l'énergie de l'acide, ainsi l'acide hydrochlorique dissout plus facilement le fer très oxydé que les autres; il est vrai que si cet acide contient un excès de chlore, une partie de l'acide forme, ainsi que la observé Fourcroy, du chlore, et il y a lieu de conjecturer que l'hydrochlorate de fer très oxydé, serait moins propre aux teintures noires que le sulfate, parce qu'il retiendrait avec plus de force l'oxyde qui doit entrer dans la formation des molécules noires.

Nitrate de fer. — Le *protonitrate* peut s'obtenir en dissolvant du fer dans de l'acide nitrique à 25 degrés (1,210 poids spécifique). Il faut que cette dissolution se fasse lentement : à cet effet, dans un vase en grès, on met environ 5 kilogr. d'acide nitrique, on place le vase dans un lieu frais, et l'on y met une forte barre de fer, la dissolution s'opère lentement, et, si elle a lieu avec trop d'activité, on doit la retirer; il est essentiel d'éviter que la température de l'acide ne s'élève, car alors on obtiendrait un pernitrate. Lorsque l'acide est saturé, on trouve au fond du vase des cristaux blancs. Ces cristaux affectent la forme de prismes rhomboïdaux, ayant quelque ressemblance avec le protosulfate de fer; ils sont blancs verdâtres, transparents, leur saveur est astringente très prononcée. Ils rougissent les couleurs bleues végétales; par leur exposition à l'air, ils fondent, absorbent l'oxygène de l'air, et passent à l'état de pernitrate.

Le *pernitrate de fer* s'obtient en dissolvant rapidement du fer dans de l'acide nitrique à 34 degrés (1.3046 poids spécifique). Il se dégage une grande quantité de gaz nitreux, ce

qui nécessite de faire cette opération dans un courant d'air, afin de n'être pas incommodé par la vapeur nitreuse qui est très dangereuse à respirer. Lorque l'acide n'exerce plus d'action sur le métal, on doit retirer celui-ci, car en le laissant séjourner, une portion du fer continue à se dissoudre, et l'on obtient une masse brune formée de sous-pernitrate de fer qui est insoluble.

Si l'on veut obtenir des cristaux de pernitrate, on fait dissoudre lentement le fer dans l'acide nitrique à 34 degrés, en plaçant le vase dans un lieu frais. Lorsque la dissolution est à peu près complète, il se forme des cristaux qui affectent la forme de prismes droits à quatre pans et à bases carrées; quelquefois ils ont six pans. La saveur de ce sel est astringente et acide, il est blanc et devient promptement brun par son exposition à l'air. Le pernitrate liquide est d'une couleur brune, et ainsi préparé, sa densité est de 55 degrés (1.618 poids spécifique). C'est dans cet état qu'il est employé dans les diverses opérations de teinture.

Acétates de fer. — Le proto-acétate (*acétate ferreux*) s'obtient en dissolvant dans de l'acide acétique à 8 degrés de la tournure de fer, et facilitant l'action par la chaleur. Lorsque la saturation se trouve terminée, on évapore les liqueurs assez rapidement jusqu'à 60 degrés, en abandonnant la solution dans un endroit frais. Il se dépose des cristaux prismatiques agglomérés sous la forme des houppes; ils sont d'un blanc-verdâtre et passent au brun en absorbant l'oxygène de l'air. Leur saveur est douceâtre et styptique; ils sont très solubles dans l'eau.

PYROLIGNITE DE FER

Le *pérocétate de fer*, ou *acétate ferrique*, s'obtient facilement en laissant le proto-acétate en contact avec l'air; il est d'une couleur brune; évaporé à siccité, il se prend sous la forme de gelée. L'acétate de fer employé dans les ateliers

de teinture est désigné sous le nom de *pyrolignite de fer*. On l'obtient en dissolvant du fer dans de l'acide pyroligneux brut. Ce produit que l'on tire du commerce est souvent impur; il contient quelquefois des eaux-mères de sulfate de fer. Le nitrate de baryte y produit un précipité abondant lorsque ce sel s'y trouve mélangé. Afin d'avoir ce produit bien saturé, on est dans l'habitude de le mettre dans des tonneaux remplis de ferraille, et on le laisse séjourner pendant un mois ou deux. Ce point est très important, car le noir fourni par le pyrolignite de fer acide est toujours brun. On doit également éviter d'employer celui qui contient une grande quantité de goudron : les nuances que l'on obtient sont toujours ternes. Le pyroglinite doit être d'une couleur brune foncée, transparente et porter de 14 à 16 degrés.

On prépare encore un acétate de fer en décomposant le sulfate de fer par l'acétate de plomb. Si l'on veut obtenir un acétate pur, on doit, pour 100 parties de protosulfate de fer, employer 136 parties d'acétate de plomb. Il est rare d'employer un acétate semblable; celui dont on se sert pour former la rouille est fait à parties égales, et en général les acétates de fer de commerce contiennent tous plus ou moins de sulfate de fer. On obtient encore l'acétate de fer par double décomposition, en substituant l'acétate de chaux à l'acétate de plomb, dont les proportions varient suivant son degré de pureté. Dans celles que nous établissons, nous le supposerons à l'état de pureté. Ainsi, pour obtenir un acétate de fer exempt de sulfate et d'acétate de chaux, on prendra pour 100 de sulfate de fer, 95 d'acétate de chaux. Du reste, il est facile dans la pratique de s'assurer du point de saturation, en essayant alternativement la liqueur précipitée par le sulfate de fer et l'acétate de chaux qui ne doivent pas la troubler. Dans le cas où l'un ou l'autre de ces deux sels la troublerait, il faudrait alors ajouter plus ou moins de sulfate ou d'acétate. Il serait même préférable qu'il existât plutôt du sulfate de fer que de l'acétate de chaux en excès, ce dernier corps étant nuisible dans les opérations de teinture. Nous observerons également que l'on substitue à l'acétate de

plomb, pour la préparation de l'acétate de fer impur, le pyrolignite de plomb dont le prix est inférieur; le résultat obtenu est exactement le même. Les doses de ce sel sont les mêmes que celles de l'acétate de plomb.

L'acétate de fer est principalement employé pour les noirs sur coton, les gris, une infinité de nuances composées, et en général pour les couleurs noires sur coton et sur lin, par les mêmes raisons qui font choisir l'acétate d'alumine; mais on n'a pas besoin de recourir à un procédé si dispendieux. L'acide acétique dissout immédiatement le fer; et pour que celui-ci soit dans l'état le plus oxydé, on tient pendant très longtemps des fragments de fer dans du bon vinaigre; cependant il ne faut pas négliger, dès que la dissolution est achevée, de décanter la liqueur et de la tenir dans un vase où elle puisse avoir le contact de l'air, et où elle passe à l'état très oxydé.

Pour les teintures noires ordinaires, où l'on n'a pas besoin d'une dissolution aussi concentrée, on ne se sert pas de vinaigre; mais on forme souvent un acide à moindre frais avec différentes substances végétales, par exemple avec l'écorce du bouleau. On donne le nom de *tonne au noir* au vase où s'exécute cette opération, et cet objet serait mieux rempli en ayant soin de tenir la dissolution qui s'est faite, hors du contact du fer.

Lorsque dans la fabrication des toiles peintes, on se sert des dissolutions de fer, pour obtenir, par exemple, la couleur appelée *jaune de rouille*, on peut employer l'acétate peu oxydé, formé par la décomposition de l'acétate de plomb par le sulfate de fer. Le sel avec excès d'oxyde qui se forme sur la toile, a une couleur jaune agréable qui, par le contact des alcalis, passe au gris, puis, s'oxydant à l'air, devient rouge. Les nuances de jaune que l'on peut donner au coton, par le moyen du fer, prouvent que ce n'est pas l'oxyde de fer seul qui sert à colorer dans cette circonstance; c'est toujours à un acide que l'oxyde de fer doit cette couleur.

Il ne faut pas négliger de prendre en considération les

changements de couleur qui résultent des différentes oxydations du fer dans les teintures où l'on en fait usage pour d'autres couleurs que pour le noir. C'est pour cela que Chaptal recommande de prendre toutes les précautions convenables, afin que cette oxydation se fasse uniformément pendant l'opération même, et pour que l'étoffe y soit exposée d'une manière égale.

Le teinturier enfin ne doit jamais oublier que le fer, même celui qui se rencontre dans les eaux, altère les nuances de la garance, au point qu'il est souvent impossible d'en obtenir du rose.

DE L'ÉTAIN.

La connaissance et la mise en œuvre de l'étain, presqu'à l'enfance des Sociétés asiatiques, les plus anciennes du monde, n'ont rien qui doive surprendre. Il est très abondant, sous forme d'oxyde, en Perse, en Chine, et dans les Indes, et il se trouve, comme l'or, dans les terrains d'alluvion dont l'exploitation est très facile. De plus, le traitement du minerai n'offre pour ainsi dire aucune difficulté, puisqu'il suffit de le chauffer avec du charbon dans un petit fourneau grossier pour obtenir promptement un culot métallique. Enfin, il faut si peu de chaleur (228°) pour fondre celui-ci que lorsqu'il est en cet état on peut le couler sur du papier ou du linge sans brûler ces matières organiques.

Cette facilité d'extraction et de travail explique très bien comment il se fait que les Espagnols, en pénétrant au Mexique, trouvèrent le même métal dans les mains des indigènes, sous forme de monnaie, ce qui implique l'ancienneté de son usage.

Longtemps avant l'ère chrétienne, les navigateurs phéniciens et carthaginois, après avoir traversé le détroit de Cadès (Cadix), allaient s'approvisionner d'étain, de cuivre et de

plomb aux îles Cassidérides, situées dans l'Atlantique, à l'angle sud-ouest de la Grande-Bretagne, et qui ne sont autres que les îles Sorlingues (en anglais *Scilly*) de nos jours, en face du comté de Cornouailles.

L'anecdote suivante racontée par Strabon, montre que les Phéniciens tiraient un grand bénéfice du commerce de l'étain et des autres métaux avec les habitants de Sorlingues et de Cornouailles et voulaient en conserver le monopole.

Dans les temps les plus anciens, dit le géographe d'Amasia, les Phéniciens étaient les seuls qui faisaient le commerce de ces îles, qu'ils avaient soin de cacher aux autres. Ils furent une fois suivis par un vaisseau romain qui voulait découvrir où ils allaient; le capitaine, s'en apercevant, fit donner son bâtiment dans les bas-fonds, où les Romains qui le suivaient furent pris, et d'où le Phénicien s'échappa en faisant jeter à la mer une partie de sa cargaison. Ses concitoyens furent si satisfaits de sa conduite, qu'ils lui firent payer des dommages par le trésor public.

Après la destruction de Carthage par les Romains, ce furent les Phocéens de Marseille qui s'emparèrent de ce commerce, et ils transportaient l'étain anglais à Narbonne qui devint ainsi l'entrepôt général de cette marchandise.

L'Espagne, sous la domination romaine, fournissait aussi à l'Europe et à l'Afrique des quantités assez considérables d'étain.

Aujourd'hui, ce métal provient surtout des anciennes mines de Devon et de Cornouailles, qui semblent inépuisables, de celles de la Bohême et de la Saxe, qui ont commencé à être exploitées vers le milieu du treizième siècle, du Mexique, et enfin des mines de la Malaisie, c'est-à-dire de la presqu'île de Malacca, qui paraissent les plus étendues et les plus riches du monde. Ce fut seulement au commencement du siècle dernier qu'on découvrit, par hasard, les gisements de Banca, les plus productifs qu'on ait encore trouvés. C'est par la voie des Pays-Bas que l'Europe et

même l'Amérique reçoivent la plus grande partie de l'étain provenant de la Malaisie.

Les chiffres suivants nous donneront une idée de la production relative des mines d'étain de ces divers pays :

Des mines de l'Angleterre on retire annuellement	1,404,200	k. de métal.
Des mines d'Allemagne	420,000	—
Des mines de la presqu'île et de l'archipel malais	3,450,000	—

Etat naturel. — Le minerai qui constitue toutes ces mines est un des oxydes de l'étain, celui que les chimistes nomment *acide stannique*, SnO^2, et les minéralogistes *cassitérite*, qui rappelle le nom grec de ce métal, *cassiteros*. Il se montre en filons ou en amas puissants dans des roches graphitoïdes, ou sous forme de grains, de morceaux roulés dans des sables d'alluvion : c'est sous ce dernier état qu'il est le plus pur; l'étain de la Malaisie ou des Indes, comme on l'appelle, appartient à cette catégorie.

La France ne possède que de faibles gîtes de ce minéral dans la Loire-Inférieure, le Morbian, la Creuse et la Haute-Vienne. Tous ont été exploités dans des temps fort reculés; de nos jours les seuls qui le soient encore sont ceux de Piriac à l'embouchure de la Vilaine et de la Loire, sur le rivage même de l'Océan et ceux de Vautry, près de Limoges; mais leur production est insignifiante : aussi est-ce de l'étranger que la France tire annuellement les 3 ou 4 millions de kilogrammes d'étain dont elle a besoin.

Extraction. — L'extraction du métal de son minérai est assez simple, surtout quand celui-ci provient des terrains d'alluvion. On trie, on bocarde les grains et cailloux roulés, on lave ensuite la poudre sur des tables ou dans de grandes auges pour enlever les matières terreuses, puis on la mêle avec du charbon de bois et on la jette dans un fourneau d'une forme spéciale, dit *fourneau à manche*, parce qu'il est alimenté par un soufflet (*mancha*. en langue catalane). Ce fourneau

est un cylindre vertical en fonte, revêtu d'argile, de 3 mètres de hauteur, dans lequel une machine soufflante lance de l'air par une tuyère.

L'oxyde d'étain est réduit par l'oxyde de carbone qui se forme dans le bas du fourneau, et l'étain métallique liquéfié coule avec les scories fluidifiées dans un premier bassin, placé à l'extérieur. On enlève de temps en temps les scories qui montent à la surface du bain, et quand celui-ci remplit complétement le bassin, on débouche le trou de coulée pour que le métal passe dans un second bassin, dit *de réception.*

Là, l'étain laisse déposer les métaux étrangers (fer, cuivre), moins fusibles; on réduit les dernières traces d'oxyde et on isole les crasses encore interposées, en plongeant dans le bain, au moyen d'un châssis de fer, des morceaux de charbon mouillé, ou des fragments de bois vert; l'eau qui se dégage en vapeur, ou les gaz provenant de la carbonisation du bois, agitent toutes les parties métalliques et entraînent à la surface les matières étrangères. Enfin, on enlève les crasses et on coule l'étain dans des moules pour le livrer au commerce.

Lorsque le minerai provient des filons, on le soumet, avant son traitement par le charbon, à un grillage dans un fourneau à réverbère pour brûler et vaporiser l'arsenic, et décomposer les sulfures de fer et de cuivre qui l'accompagnent toujours; on jette la matière encore rouge dans des cuves pleines d'eau pour dissoudre les sulfates de fer et le cuivre formés pendant le grillage. L'oxyde d'étain se dépose, en mélange avec des oxydes de fer et de cuivre; mais comme ces derniers sont bien plus légers, on les sépare en majeure partie par des lavages sur des tables.

Impureté de l'étain. — Purification. — L'étain obtenu dans ce dernier cas est généralement allié à de petites quantités d'autres métaux, tels que fer, cuivre, plomb, antimoine, zinc, bismuth, et il renferme en outre plus ou moins d'arsenic. Ce sont surtout les étains d'Allemagne et du Mexique qui sont les plus impurs.

Deux procédés sont employés en grand pour purifier ce métal. L'un d'eux, connu sous le nom de *liquation*, consiste à placer le métal impur sur la sole inclinée d'un four à réverbère à une température un peu supérieure à celle qui est nécessaire à la fusion de l'étain. La plus grande partie de celui-ci s'écoule hors du four, tandis qu'il reste sur la sole, comme étant moins fusible, un alliage d'étain et de tous les métaux étrangers.

L'autre procédé d'affinage consiste à fondre le métal impur dans un four où l'air n'a qu'un accès limité. Dans ces conditions, les métaux étrangers s'oxydent de préférence avec une partie de l'étain, tandis que la majeure partie de ce dernier se maintient à l'état métallique; on enlève les crasses de la surface du bain avant de le diriger dans les moules.

Essais de l'étain commercial. — Les marchands jugent de la qualité de l'étain en le fondant à une douce chaleur et en examinant l'aspect de sa surface au moment où la solidification a lieu.

L'étain le plus pur est le plus blanc, le plus brillant et celui qui présente le moins d'indices de cristallisation.

Si la surface du métal figé est d'un blanc mat et offre des ramifications cristallines, il est allié à des métaux étrangers.

Il n'y a qu'un seul moyen d'avoir de l'étain absolument pur, c'est de réduire par le charbon dans un creuset brasqué l'acide stannique préparé artificiellement.

Variétés commerciales. — Voici les diverses espèces d'étain du commerce, avec leurs caractères spéciaux, leurs modes d'emballage et leur destination.

1° *Etain anglais.* — Vient du comté de Cornouailles. Comprend quatre variétés :

A. Etain anglais ordinaire. — Arrive sous diverses marques; la plus anciennement connue est celle du *mouton.* — Dur, d'une assez grande pureté, assez facile à fondre et à

travailler, d'un blanc mat, quand il est coulé depuis peu.

Emballage. — Blocs de 150 à 170 kil. — Lingots de 30 à 40 kil. — Baguettes de la grosseur du doigt, longues de 48 à 49 centimètres, et du poids de 122 à 152 grammes. Sous cette dernière forme, il est mis en barils d'environ 200 kilogr.

Emploi. — Poterie d'étain. Etamage de fer-blanc. Boutons de troupe. Alliages.

B. Etain anglais raffiné. — D'un blanc plus pur que le précédent, plus souple, plus flexible, plus fusible, ayant un demi-brillant dont on tire parti pour l'emploi qu'on en fait.

Emballage. - - Comme le premier.

Emploi. — Etamage des ustensiles de cuisine et du fer-blanc demi-brillant.

C. Etain grain. — Brillant supérieur aux précédents; possède toutes les qualités du métal au plus haut degré de pureté.

Emballage. — Comme les précédents, en blocs et en lingots.

Emploi. — Teinture, fabrication des couleurs, étamage du fer-blanc brillant et des glaces.

D. Etain grain en larmes. — Supérieur au précédent; d'une pureté parfaite; présente l'apparence d'une cristallisation brillante et régulière.

Emballage. — Barils de divers poids.

Emploi. — Opérations les plus délicates, et surtout la teinture.

2° *Etain Banca.* — De l'île de Banca, dans la mer des Indes. Deux variétés :

A. Etain Banca brillant. — Doux, souple, ductible, élastique, ployant, facile à fondre et à laminer, d'une très grande pureté et d'un blanc bleuâtre éclatant.

Emballage. — Saumons d'environ 30 kilogr.

Emploi. — Etamage du fer-blanc brillant et des glaces. Teinture et produits chimiques.

B. Etain Banca terne. — Couleur terne qui indique la présence d'un métal étranger.

Emballage. — Comme le premier.

Emploi — Peu employé à cause de son infériorité.

3° *Etain Malacca.* — De la presqu'île de Malacca. Rare dans le commerce. Le premier de tous les étains. Très brillant, doux, souple, flexible, ductile, léger et d'une pureté parfaite.

Emballage. — Blocs de forme carrée avec les quatre angles retroussés, pesant de 500 gr. à 1 kilogr. et appelés *chapeaux.* Barils de divers poids.

Emploi. — Propre à tous les usages, plus particulièrement à la teinture et à l'étamage des glaces.

4° *Etain du Mexique.* — Un des moins estimés. Gris noirâtre, dur, sec, cassant, non ductile et allié à plusieurs métaux étrangers.

Il y en a de deux qualités : l'*étain brillant* et l'*étain terne.*

Emballage. — Arrive par la voie de Bordeaux en blocs de 25 kilogr.

Emploi. — Différents usages métalliques. Raffiné, il peut remplacer l'étain anglais ordinaire.

5° *Etain d'Allemagne.* — Vient de la Bohême, de la Saxe. C'est le plus inférieur de tous, en raison de la plus grande proportion de métaux étrangers.

Il a les mêmes caractères que celui du Mexique.

Emballage. — En blocs et en saumons de divers poids.

Emploi. — Alliages. Peu employé à cause de son infériorité.

Caractères distinctifs. — L'étain est un métal blanc, qui se rapproche de l'argent par son aspect et son éclat, mais il

se ternit très promptement à l'air par une oxydation superficielle.

Il communique aux doigts une odeur particulière.

Quand il est en baguettes, on le ploie aisément, mais alors il fait entendre un craquement qu'on appelle le *cri de l'étain*, et qui est d'autant plus fort que le métal est plus pur; ce bruit est dû au brisement des cristaux rudimentaires que renferme la masse.

Ce caractère n'appartient pas uniquement à l'étain; le zinc pur et même le zinc du commerce le possèdent également, d'après M. Boutigny; il en est de même du cadmium coulé en petits lingots, d'après Lassaigne, et du bismuth, d'après Chaudet.

Il est mou et très malléable; on peut le réduire par le battage en feuilles excessivement minces.

Lorsqu'on le maintient en fusion dans un têt au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou, se couvre d'une pellicule grisâtre qui consiste en protoxyde, SnO, et qui se renouvelle à mesure qu'on l'enlève; en continuant à chauffer, cet oxyde absorbe une nouvelle dose d'oxygène et se change en une poudre blanchâtre qui est du boxyde ou acide stannique SnO^2.

C'est cet acide, ainsi produit, qu'on appelle vulgairement *potée* et qu'on fait servir à la fabrication des émaux; on s'en servait jadis pour polir les glaces.

Habituellement on ajoutait un peu de plomb à l'étain qu'on voulait convertir en *potée*, de sorte que celle-ci était alors un *stannate* d'oxyde de plomb. L'addition du plomb rend l'oxydation de l'étain beaucoup plus prompte, probablement à cause de l'affinité des deux oxydes; et en effet, lorsqu'on chauffe au rouge un alliage de ces deux métaux, il s'enflamme et continue à brûler tout seul; il se fait alors un *stannate* d'oxyde de plomb.

Il n'est aucun de vous qui n'ait regardé ces ouvriers nomades, ces *rafistoleurs* ou *étameurs* qui, au coin des rues,

refondent les vieilles cuillers d'étain, et qui ne les ait vus enlever avec soin, de la surface du métal fondu, cette pellicule grisâtre qu'ils appellent la *crasse*. Plus ils chauffent, plus ils en obtiennent, et plus, par conséquent, ils rajoutent d'étain à celui qu'on leur a donné. C'est là un double bénéfice pour eux, car cette *crasse*, qu'ils ont l'air de dédaigner, leur fournit de l'étain pur, lorsqu'ils la calcinent avec du charbon; ce qu'ils ne manquent pas de faire, quand ils ne sont plus sous les yeux du public.

L'étain est un des métaux les plus fusibles, car on peut le couler, dans son état de fusion, sur du papier ou du linge, sans brûler ces matières organiques.

En raison de sa mollesse, on ne peut le réduire en poudre par la percussion. Pour l'avoir dans cet état, on le fond, on le coule dans une boîte sphérique, dite *boîte à savonnette*, et on l'agite vivement jusqu'à ce qu'il soit solidifié; on passe ensuite au tamis pour séparer les grenailles de la poudre fine. Aux Indes, on coule le métal fondu dans un bambou traversé, dans tous les sens et dans toute sa longueur, par un grand nombre de chevilles, et on imprime au bambou un mouvement rapide de va-et-vient. On obtient ainsi une poudre impalpable qui sert à faire, sur le bois, des dessins auxquels on donne un vif éclat métallique, à l'aide d'un brunissoir en bois dur.

Le meilleur procédé, toutefois, pour avoir de l'étain très divisé, c'est de le précipiter de ses dissolutions salines à l'aide de lames de zinc; il est alors en poussière noire et sans éclat; on l'applique sur le papier, et, par un lustrage, on obtient ce que l'on appelle le *papier étamé*.

L'étain est à peine attaqué par l'acide sulfurique, mais l'acide azotique du commerce agit sur lui avec une si grande violence, même à froid, que les alchimistes disaient que l'eau-forte *dévore* ce métal. Il se trouve converti en une poudre blanche insoluble, qui est un hydrate d'acide stannique, $5(SnO^2,2HO)$, que l'on désigne sous le nom d'*acide métastannique*. Il y a toujours dans ce cas formation d'une

certaine quantité d'ammoniaque. Ce qu'il y a de curieux, c'est que l'acide azotique monohydraté n'a aucune action sur le métal; mais aussitôt que l'on y ajoute quelques gouttes d'eau, l'attaque se produit avec une grande énergie.

L'étain se dissout très bien dans les dissolutions alcalines concentrées et bouillantes, en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène et à la formation de *stannates* solubles, par suite de la décomposition de l'eau. Il se dissout également bien, par suite de la même cause, dans les solutions concentrées de sel ammoniac, d'alun, de sulfate de potasse, etc.

Chlorures d'étain.

De même qu'il y a deux oxydes de l'étain, un protoxyde SnO et un oxacide SnO^2, dont il vient d'être question, de même aussi il y a deux chlorures, ainsi composées :

	Protochlorure.	Bi ou Perchlorure.
Etain,	62,39	45,34
Chlore,	37,61	54,66
Symbole,	SnCl	$SnCl^2$.

Ces chlorures, en raison de leur emploi fréquent dans la teinture et l'impression des tissus, méritent de nous arrêter pendant quelques instants.

Sel d'étain. — Le *protochlorure* s'obtient en traitant l'étain en grenailles par l'acide chlorhydrique concentré. On opère dans des vases de grès que l'on chauffe au bain de sable; l'étain doit toujours être en excès. La réaction est très vive; il se dégage avec effervescence du gaz hydrogène dont l'odeur est fétide. Lorsque l'acide est saturé, on décante la dissolution que l'on concentre à 60 ou 66°; elle se prend en masse cristalline par le refroidissement. C'est là le *sel d'étain* du commerce.

On pourrait l'avoir en octaèdres volumineux bien réguliers contenant deux équivalents d'eau : SnCl,2HO; mais les teinturiers et les indienneurs ne voulant employer que celui qui est en petites aiguilles brillantes, on est obligé de

concentrer assez les liqueurs pour avoir une cristallisation en masse.

Ce composé, blanc, d'une saveur astringente très forte, d'une odeur caractéristique qu'on a comparé à celle du poisson pourri, a une réaction très acide au tournesol. Il faut le conserver à l'abri de l'air; car autrement il jaunit, il absorbe de l'oxygène, de l'humidité, et donne naissance alors à un mélange d'acide stannique, de bichlorure d'étain et d'acide chlorhydrique.

Sa dissolution aqueuse s'altère encore plus vite, aussi ne doit-on la faire qu'au moment de s'en servir. Il faut toujours aciduler l'eau dans laquelle on veut le dissoudre, car l'eau pure le décompose en partie, en précipitant une poudre d'un blanc jaunâtre, qui est un oxychlorure : $SnCl + SnO$.

Le caractère essentiel de ce composé, c'est d'enlever l'oxygène et le chlore à tous les corps qui en sont saturés. Voilà pourquoi il joue un rôle si important dans les laboratoires et dans les ateliers des indienneurs. Son action réductrice s'exerce même à froid; en voici la preuve :

On projette une certaine quantité de ce composé dans de l'acide azotique concentré; immédiatement on voit apparaître des torrents de vapeurs rutilantes.

On verse quelque peu de sa dissolution dans cette liqueur d'un rouge intense qui contient du permanganate de potasse; aussitôt la couleur disparaît, parce que l'acide permanganique rouge redescend à l'état de protoxyde de manganèse incolore.

Les composés ferrugineux forment, comme on le sait, des taches de rouille très persistantes sur le linge; imbibez les endroits tachés avec une faible dissolution de sel d'étain acidulée, et la couleur jaune brunâtre disparaîtra comme par enchantement.

En raison de son avidité pour l'oxygène, la dissolution du sel d'étain est devenu un agent important entre les mains des imprimeurs sur tissus qui l'emploient comme *rongeant*

sur les fonds produits par les peroxydes de fer et de manganèse. Ceux-ci, ramenés par ce sel à un moindre degré d'oxydation, peuvent se dissoudre dans le rongeant, et c'est pour parvenir à ce but qu'on ajoute toujours à celui-ci de l'acide chlorhydrique.

Voilà comment, dans les ateliers, on produit des dessins blancs sur les fonds *solitaires* et *chamois* obtenus au moyen des sels de manganèse et de fer; et lorsqu'on veut avoir ces dessins colorés, on ajoute au rongeant des décoctions, soit de fernambouc, de campêche, de graines de Perse, soit du bleu de Prusse ou du sous-chromate de plomb, qui colorent les parties rongées par le sel d'étain en rouge, en rose, en violet, en jaune, en bleu ou en orange.

On voit de nouveau par ces faits, tout ce qu'il y a de beau dans l'art de l'indienneur, art tout chimique qui reproduit en grand les expériences délicates du laboratoire.

Dans toutes les réactions précédentes, le protochlorure d'étain se trouve converti en bichlorure et en acide stannique, $SnCl^2$ et SnO^2, d'où l'on voit qu'une partie de l'étain de ce protochlorure s'empare de l'oxygène des oxydes ou des acides avec lesquels il est en contact, tandis que le chlore, d'abord uni à cette portion d'étain, se porte sur la seconde portion de protochlorure et la change alors en bichlorure :

$$2\,Fe^2O^3 + 2\,SnCl = 4\,FeO + SnO^2 + SnCl^2.$$

C'est par suite de cette tendance qu'a l'étain à se saturer de chlore, qu'on voit le protochlorure de ce métal, versé dans une solution de bichlorure de mercure, ramener d'abord celui-ci à l'état de protochlorure qui apparaît en poudre blanche, puis réduire ce dernier en mercure coulant. Cette réduction se produit presque instantanément, ainsi que vous allez le voir, en versant une petite quantité de bichlorure de mercure dans un excès de protochlorure d'étain dissous.

Mais là ne se bornent pas les applications du chlorure d'étain. C'est encore un mordant très précieux, notamment

pour les couleurs violacées, dont il rehausse beaucoup l'éclat.. Il sert aussi à modifier la nuance de quelques autres. On en fait un grand usage pour le rosage du rouge des Indes. Il entre, en outre, dans la préparation du bleu et du vert d'application solide. Enfin, seul ou avec le concours de l'acide sulfurique ou d'un alcali, on l'emploi pour préparer les toiles destinées à recevoir l'impression des couleurs qui se fixent à la vapeur.

On l'a indiqué, dès 1835, comme un excellent réactif pour reconnaître dans l'acide chlorhydrique du commerce l'acide sulfureux qui s'y trouve souvent en proportions notables. Voici comment on opère : On met dans un verre 16 grammes environ de l'acide à essayer; on y ajoute 8 à 12 grammes de sel d'étain bien blanc et non altéré par l'air; on remue avec un tube, et l'on verse sur le tout deux ou trois fois autant d'eau distillée, en agitant. Pour peu qu'il y ait de l'acide sulfureux, on voit, immédiatement après l'addition du sel d'étain, l'acide chlorhydrique se troubler, devenir jaune, puis, dès qu'on a ajouté l'eau, on sent l'odeur de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur prend une teinte brune en déposant une poudre de même couleur, qui est du sulfure d'étain. On reconnaît par ce moyen moins d'un centième d'acide sulfureux. Il est essentiel de ne pas ajouter l'eau avant le sel d'étain.

Je dirai ici, puisque l'occasion s'en présente, qu'on prive l'acide chlorhydrique de l'acide sulfureux, en y faisant passer un peu de chlore gazeux. Celui-ci, en s'emparant de l'hydrogène de l'eau, met en liberté son oxygène, qui convertit l'acide sulfureux en acide sulfurique, dont la présence a beaucoup moins d'inconvénients.

Le *bi* ou *perchlorure* prend naissance quand on traite l'étain par l'eau régale qui l'attaque avec violence. Mais ordinairement, dans les fabriques, on le prépare en faisant passer un courant de chlore en excès dans une dissolution de protochlorure, ou mieux dans les eaux-mères de ce sel qui refusent de cristalliser. Quand la liqueur ne colore plus la dissolution d'or, on cesse le dégagement du chlore, on la

concentre jusqu'à la densité convenable pour son emploi, ou jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse par le refroidissement.

C'est alors un hydrate à 3 ou 5 équivalents d'eau, $SnCl^2$, 3HO ou $SnCl^2$,5HO, d'un blanc grisâtre, en morceaux amorphes et compactes, qu'on vend sous les noms d'*oxymuriate d'étain*, de *composition* ou de *mordant d'étain*.

Oxymuriate d'étain. — Il est déliquescent; il rougit fortement le tournesol; sa saveur est très caustique, son odeur moins prononcée que celle du protochlorure.

Sa dissolution aqueuse, d'abord limpide, transparente et incolore, se trouble bientôt à l'air, jaunit et laisse déposer des flocons d'acide stannique. Elle devient souvent gélatineuse.

Elle se distingue de celle du protochlorure, en ce qu'elle n'agit pas comme désoxydant sur les sels métalliques. Elle précipite en jaune par l'hydrogène sulfuré, et non en brun comme celle du protochlorure.

L'oxymuriate d'étain joue un rôle important, comme *mordant*, dans la teinture des laines en rouge écarlate et dans celle du coton en rouge de Brésil, de Sainte-Marthe, de Nicaragua, en jaune de quercitron. Il sert aussi pour les couleurs d'application et les *couleurs-vapeur*.

Dans ces derniers cas, on lui substitue souvent ce qu'on appelle dans les fabriques le *sel d'étain pour rose* ou *pink-salt*. C'est un chlorure double, qu'on prépare en dissolvant dans l'eau un équivalent de chlorure de potassium ou de sodium, ou de sel ammoniac avec un équivalent de bichlorure d'étain. La liqueur, évaporée convenablement, laisse déposer de très beaux cristaux octaédriques ou prismatiques.

Ces chlorures doubles sont désignées par les chimistes sous le nom de *chlorostannates*.

Le bichlorure d'étain anhydre, qu'un chimiste allemand du seizième siècle, Libavius, a fait connaître, est sous la

forme d'un liquide très mobile, incolore, qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches en absorbant la vapeur aqueuse : de là le nom de *liqueur fumante de Libavius* qu'on lui donnait autrefois.

On le préparait d'abord en faisant réagir un amalgame d'étain sur le bichlorure de mercure à l'aide de la chaleur. Mais on préfère aujourd'hui faire passer un courant de chlore sec sur de l'étain en grenaille placé dans une cornue de verre tubulée qu'on chauffe légèrement.

Lorsqu'on verse de l'eau dans la bichlorure anhydre, il se précipite aussitôt une poudre blanche, qui est de l'*acide stannique*, mais dans un état moléculaire différent de celui qu'offre l'acide obtenu par la réaction de l'acide azotique sur l'étain. Sa formule est en effet : SnO^2, HO.

Pour distinguer ces deux variétés isomériques du même composé, on conserve à la première le nom d'*acide stannique*, et on donne à la seconde celui d'*acide métastannique*. Celui-ci, plus stable, se distingue par son insolubilité dans les acides étendus, et par sa faible capacité de saturation. Tous deux, d'ailleurs, quand ils sont secs et purs, contiennent les mêmes proportions d'oxygène et de métal, soit : 21,39 du premier et 78,61 du second.

Stannates employés dans l'industrie.

Plusieurs stannates ou métastannates sont utilisés dans l'industrie. Ainsi, les teinturiers de l'Angleterre et de l'Allemagne font usage, depuis plusieurs années, du *stannate de soude* comme *mordant* pour la teinture des fils et des tissus de coton, en rose et rouge de Brésil, lilas et violet de campêche, etc. On obtient ce sel en projetant de l'étain dans un mélange de soude caustique et de nitrate de soude chauffé vivement. Le métal passe à l'état d'acide métastannique au moyen de l'oxygène de l'acide azotique. — Ce sel est blanc, de saveur alcaline; il est très soluble dans l'eau, plus à froid qu'à chaud; aussi sa dissolution se trouble-

t-elle par l'ébullition. Il peut cristalliser en tables hexagonales.

Les fabricants de faïence de l'Angleterre emploient, depuis longtemps, sous le nom de *pink-colour*, une couleur rose qui donne, par impression sous vernis, ces ornements délicats et d'un rouge rosé agréable qu'on remarque sur les faïences fines. Nous savons, grâce à M. Malaguti, que cette couleur est un stannate de chrome. On la prépare en mélangeant 100 parties d'acide stannique, 34 de craie, et 3 à 4 parties de chromate de potasse, auxquels on ajoute 5 parties de silice et 1 partie d'alumine. On fait un mélange bien intime, qu'on expose à la température du rouge clair pendant quelques heures. La masse est d'un rouge très sale, mais elle devient d'un beau rose en la lavant avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique.

En supprimant la craie, et calcinant à la température d'un four à porcelaine, on obtient une laque minérale d'une belle couleur violette et fort stable, qui peut être appliquée non seulement à la coloration des poteries et des papiers peints, mais aussi à la peinture à l'huile et à l'aquarelle. M. Leykauft la prépare en précipitant le bichlorure d'étain par le chromate neutre de potasse, laissant sécher le précipité sur une toile et chauffant la masse jaune-brunâtre et translucide jusqu'au rouge. Cette laque fournit sur les poteries depuis le rose tendre jusqu'au violet le plus sombre.

Nous traiterons la composition d'étain, ou *composition pour écarlate*, en nous occupant de la teinture à la cochenille.

PLOMB.

(Pb = 207; densité = 11,37.)

Etat naturel du plomb. — Le plomb est connu depuis les temps les plus anciens. Dans la nature on ne le rencontre que très rarement à l'état natif, mais souvent com-

biné avec le soufre sous forme de *galène* (plomb sulfuré, PbS) et de *bournomite* (antimoine sulfuré plombo-cuprifère). Ce dernier minerai de plomb est formé de 41,77 de plomb, 12,76 de cuivre, 26,01 d'antimoine et 17,46 de soufre ($3Cu^2S$, Sb^2S_3 + 2[3PbS, Sb^2S]), et il est traité pour plomb et pour cuivre. Il se trouve en outre sous forme de *plomb carbonaté* (cérussite, plomb blanc, $PbCO^3$), de *plomb phosphaté* (pyromorphite, plomb vert, $3[Ph^2O^5,3PbO]$ $+PbCl^2$); de *plomb arséniaté* (mimétésite, $3[As^2O^5,3PbO]$ $+ PbCl^2$); *plomb sulfaté* (anglésite; $PbSO^4$), de *plomb molybdaté* (plomb jaune; $PbMoO^4$) et de *plomb chromaté* (crocoïte, plomb rouge; $PbCrO^4$).

Extraction du plomb. — On extrait ordinairement le plomb de la *galène*. Celle-ci (qui renferme 86,57 de plomb et 13,43 de soufre et toujours un peu d'argent) est de couleur gris de plomb et elle possède un éclat tout à fait métallique; elle cristallise en cubes, elle est cassante et possède un poids spécifique de 7,75. Outre qu'elle est employée pour l'extraction du plomb, elle sert aussi, réduite en poudre fine (alquifoux), pour vernir la poterie commune, pour la préparation du blanc de plomb de *Pattinson*, pour polir les objets de bijouterie et comme sable à poudrer. La galène s'emploie aussi depuis quelque temps pour la préparation du platine pur avec les minerais de ce métal.

L'extraction s'effectue soit à l'aide de la *méthode par précipitation*, soit à l'aide de la *méthode par grillage*.

Extraction du plomb par précipitation. — L'extraction du plomb de la *galène par la méthode par précipitation* repose sur la manière dont se comporte le fer métallique en présence du sulfure de plomb. Si l'on chauffe du sulfure de plomb avec du fer métallique, il se forme du sulfure de fer et du plomb métallique ($PbS + Fe = FeS + Pb$.) Dans la méthode par précipitation la galène préalablement débarrassée de la gangue par fusion ou par lévigation est mélangée avec la grenaille de fer, — que l'on obtient en versant dans de l'eau de la fonte en fusion, — et fondue dans un fourneau à cuve. On obtient du *plomb métallique* et une *matte plom-*

beuse; celle-ci est essentiellement formée de sulfure de fer, de sulfure de plomb et d'un peu de sulfure de cuivre. A la place du fer métallique, on emploie également, pour produire la séparation du plomb de la galène, des minerais de fer, des scories d'affinage, etc., qui par leur oxygène agissent aussi comme désulfurants.

Extraction du plomb par grillage. — L'extraction du plomb de la *galène par grillage dans un fourneau à réverbère* est basée sur la manière dont se comportent l'oxyde de plomb et le sulfate de plomb en présence de la galène. Par l'action de l'oxygène de l'air atmosphérique une partie de la galène est transformée en oxyde de plomb et en acide sulfureux, et il se produit en même temps du sulfate de plomb. Le soufre de la galène qui n'a pas été décomposé est oxydé et éliminé par l'oxygène du sulfate de plomb et de l'oxyde de plomb pur ($3PbO + PbS = 4Pb + SO^2 + O$; $PbSO^4 + PbS = 2Pb + 2SO^2$). Si lors de l'extraction du plomb par grillage il y a un excès de galène, il se forme un sous sulfure de plomb (Pb^2S), duquel s'échappe (ressue) du plomb métallique en même temps que le résidu devient plus sulfuré ($2Pb^2S = 2PbS + 2Pb$).

Le procédé anglais d'extraction du plomb est basé sur cette méthode qui porte le nom de *méthode par grillage et par ressuage* et qui nécessite l'emploi d'un *four à réverbère avec une sole munie d'une excavation.* La sole, qui est formée avec des scories, repose sur un mur massif. La surface de celui-ci offre une inclinaison générale dirigée vers le côté où s'opère la coulée. Là se trouve l'ouverture de coulée, et dans la partie la plus basse de celle-ci le trou de coulée, par lequel sort le plomb pour arriver dans le creuset extérieur. Le four est muni de six portes, dont trois se trouvent sur le côté où s'effectue la coulée, et un nombre égal sur le côté postérieur. Les minerais à traiter sont introduits dans le four à l'aide d'une ouverture en forme d'entonnoir et qui peut être fermée. Ordinairement on introduit à la fois 800 kilogr. de schlich, que l'on traite dans l'espace de 6 à 7 heures. Le poids de la houille employée est égal à la moi-

tié environ du poids du minerai. Le minerai est répandu uniformément à la surface de la sole. On ferme ensuite les portes du fourneau, afin que celui-ci s'échauffe. Au bout de deux heures on les ouvre, jusqu'à ce que la vapeur qui remplit le four ait disparue, on les ferme de nouveau et l'on produit un feu vif. Plus tard on ouvre les portes pour la deuxième fois et l'on brasse le minerai avec un ringard que l'on introduit successivement par les différentes ouvertures. La masse devient maintenant pâteuse et le plomb s'écoule de tous côtés. On continue le brassage pendant environ une heure et la masse commence à devenir demi-liquide. On favorise cette tendance à devenir liquide en ajoutant du spath fluor. Aussitôt qu'elle est complétement liquide, on laisse écouler la couche supérieure de la scorie. On solidifie cette scorie en l'arrosant avec de l'eau. On la désigne sous le nom de scorie blanche; elle est de couleur blanche ou gris clair, elle a un aspect semblable à celui de l'émail et elle contient souvent jusqu'à 22 p. 0/0 de sulfate de plomb. Par la porte moyenne on projette ensuite de la houille menue, afin de solidifier les scories difficilement fusibles et encore riches restées sur le métal. Enfin on débouche le trou de coulée et le plomb s'écoule dans le creuset extérieur.

Oxyde de plomb. — L'*oxyde de plomb* PbO est employé dans l'industrie sous deux formes différentes, le *massicot* et la *litharge.*

Le *massicot* (oxyde jaune de plomb) est une poudre jaune ayant souvent un reflet rougeâtre que l'on obtient soit en chauffant du carbonate ou de l'azotate de plomb, soit en calcinant du plomb au contact de l'air. Avant la connaissance du chromate de plomb, le massicot était employé comme couleur jaune. A la chaleur rouge cet oxyde fond facilement en une masse vitreuse (*cristal*), qui dans la plupart des cas est un mélange de plomb fondu et de silicate de plomb. La *litharge* est de l'oxyde de plomb fondu cristallisé et on l'obtient comme produit métallurgique lors de l'extraction par coupellation de l'argent du plomb riche pro-

venant du pattinsonage. Elle contient toujours des quantités plus ou moins grandes d'oxyde de cuivre, un peu d'oxyde d'antimoine, ainsi que de petites quantités d'oxydes d'argent, enfin quelquefois du plomb métallique (*Wittstein* y aurait trouvé 1,25 — 3,10 de plomb). Par digestion avec une solution de carbonate d'ammonium on peut la débarrasser de l'oxyde de cuivre qui s'y trouve melangé. L'oxyde de plomb absorbe l'acide carbonique de l'air, à l'état fondu il se combine facilement avec la silice et les silicates et il forme avec ces derniers des verres facilement fusibles. Il se dissout dans l'acide acétique, dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique très étendu, ainsi que dans les lessives bouillantes de potasse et de soude. Il est insoluble dans les carbonates d'ammonium, de potassium et de sodium. On l'emploie dans la fabrication du verre pour la préparation du cristal, du flint-glass et du strass, pour le vernissage des poteries, et comme fondant dans la peinture sur porcelaine et sur verre; il sert aussi pour la préparation du vernis à l'huile de lin et à l'huile d'œillette, de l'emplâtre de plomb (oléate de plomb), du mastic, du minium, et de l'acétade de plomb. On emploie, pour préparer le stannate de sodium, une dissolution d'oxyde de plomb dans la soude (plombate de soude); ce liquide sert en outre pour teindre en noir la corne (notamment dans la fabrication des peignes, afin de donner à la corne ordinaire l'aspect de la corne de buffle ou quelquefois l'aspect de l'écaille), et les poils (dans ce but on ne l'emploie qu'en dissolution très étendue), ainsi que dans la métallo-chromie pour briser la surface du laiton et du bronze.

Minium. — Le *minium* est une combinaison de protoxyde et de peroxyde de plomb (Pb^3O^4). On prépare le minium en chauffant en présence de l'air (comme par exemple à Villach), du protoxyde de plomb dans un fourneau. Le fourneau employé dans ce but est un four à réverbère dont la sole est pavée avec des briques; sur cette sole on place l'oxyde de plomb et dans le foyer le combustible, dont la flamme passe au-dessus de la sole et se dirige dans la cheminée. Le courant d'air ne doit être que très faible, parce que sans cela l'oxyde

de plomb se fondrait et transformerait en litharge, qui ne peut être changée en minium. Pendant le chauffage on brasse continuellement. On fabrique fréquemment le minium avec de l'oxyde de plomb qui a été préparé avec du plomb métallique dans le même fourneau à réverbère ; c'est ce qui a lieu dans la fabrique de Bigahlia à Venise, de Roard à Clichy, et dans l'usine à plomb de Shrewsbury, où dans les parties chaudes du fourneau on transforme le plomb en massicot, et dans les parties moins chaudes, ce dernier en minium. Le minium le plus pur s'obtient en chauffant au rouge du carbonate de plomb dans un fourneau à réverbère; il porte le nom de *rouge de Paris*. Depuis quelque temps on prépare aussi le minium (d'après le procédé de Burton), en chauffant du sulfate de plomb avec du salpêtre du Chili et du carbonate de sodium et en lessivant avec de l'eau la masse chauffée; le minium reste, tandis que le sulfate et l'azotate de sodium se dissolvent.

On se sert du minium pour la fabrication du cristal, pour la préparation de mastics pour les tubes de verre, les tuyaux de conduite de vapeur et pour boucher les joints des couvercles des chaudières; il sert aussi comme matière colorante, comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à l'huile.

Peroxyde de plomb. — En traitant le minium par l'acide azotique, on obtient le *peroxyde de plomb* PbO^2 sous forme d'une poudre brune dont la fabrication des allumettes emploie de grandes quantités, bien que pour cet usage on préfère le peroxyde de plomb préparé par voie humide avec l'acétate neutre de plomb et le chlorure de chaux. — Ce que dans les fabriques d'allumettes on nomme *minium oxydé* est un mélange évaporé à sec d'acide azotique et de minium, et qui est formé d'azotate de plomb, de peroxyde de plomb et de minium non décomposé.

Acétate de plomb. — L'*acétate neutre de plomb* ou le *sucre de plomb* $\left(\begin{matrix}(C^2H^3O^2 \\ Pb\end{matrix}\right\} O^2 + 3H^2O\Big)$ se compose pour 100 parties de :

58,71 d'oxyde de plomb,
27,08 d'acide acétique,
14,21 d'eau;

il cristallise en prismes à 4 pans qui se dissolvent dans 1,66 partie d'eau et 8 parties d'alcool; lorsqu'on le chauffe, il se décompose en carbonate de plomb qui reste et en acétone qui se volatilise. Il forme avec l'acide sulfurique du sulfate de plomb et de l'acide acétique. Pour le préparer, on traite avec du vinaigre distillé ou du vinaigre de bois de la litharge ou mieux encore du massicot contenu dans des chaudières de plomb ou de cuivre étamé, on évapore le liquide clarifié et on le laisse cristalliser dans des capsules de porcelaine ou dans des caisses de bois. Avec 100 parties de litharge on obtient 150 parties d'acétate de plomb. On emploie ce sel dans la teinture pour la préparation de l'acétate d'aluminium (*mordant de rouge*), des vernis, des matières colorantes, notamment du plomb et du jaune de chrome. Il sera question de l'*acétate tribasique de plomb* (extrait de saturne) à propos de la fabrication du blanc de plomb.

Céruse. — La *céruse* (*blanc de plomb, carbonate de plomb basique* de la formule $2PbCO^3 + PbH^2O^2$) se prépare suivant différentes méthodes. On distingue les *méthodes hollandaise, française* et *anglaise.*

Méthode hollandaise. — La méthode hollandaise est basée sur la propriété qu'offre le plomb métallique de se transformer en carbonate de plomb lorsque à une température convenable il se trouve en contact avec des vapeurs de vinaigre de l'acide carbonique et de l'oxygène. Les moyens à l'aide desquels on peut, d'après cette méthode, fabriquer la céruse sont différents. En Hollande et en Belgique, ainsi que dans quelques fabriques allemandes, le plomb en lames minces enroulées en spirale est placé dans des pots vernissés à l'intérieur, au fonds desquels se trouve du vinaigre ordinaire mélangé avec de la levure de bière; les pots sont couverts avec des plaques de plomb et rangés par couches dans du fumier de cheval. Un bain de fumier ainsi disposé est désigné sous le nom de *Looge.* Sous l'influence de la fermentation

qui prend naissance dans le fumier de cheval la température s'élève, le vinaigre se volatilise et avec l'aide de l'oxygène de l'air donne lieu à la formation d'acétate basique de plomb $\left(\begin{matrix}(C^2H^3O)^2 \\ Pb\end{matrix}\right\} O^2, 3PbH^2O^2\right)$ est transformée en céruse et en acétate neutre de plomb par l'acide carbonique produit dans le fumier en fermentation. Dans la plupart des fabriques de l'Allemagne et de l'Autriche notamment (par exemple à Klagenfurt et Wolfsberg en Carinthie) on n'emploie plus du tout le fumier. On pourrait appeler cette méthode la méthode *allemande* ou *autrichienne*. A la place des pots on se sert de *chambres chauffées* où se trouvent disposées suivant la longueur, plusieurs séries de lattes placées les unes au-dessus des autres et sur lesquelles on dépose des plaques de plomb pliées en forme de toit. Le fond des chambres est recouvert d'une couche de tan, de fruits, de lie de vin, de matières en putréfaction, etc., à travers lesquels filtre lentement du vinaigre. La disposition rationnelle est la suivante : le fond de la chambre est une cuve couverte avec des planches percées de trous et dans laquelle se trouve du vinaigre chauffé. Les vapeurs de vinaigre pénètrent dans la chambre en traversant les trous des planches. Dans tous ces cas la lame de plomb est peu à peu transformée en céruse de la surface à l'intérieur. Ce produit brut est débarrassé par des lavages de l'acétate de plomb qu'il renferme et par lévigation du plomb métallique non attaqué, et c'est seulement alors qu'il est livré au commerce comme de la céruse pure. Une modification du procédé hollandais maintenant usitée en Angleterre est la suivante : dans les compartiments d'une caisse de bois chauffée par le fond avec de la vapeur à environ 35° on place le plomb finement granulé ou humecté avec 1 ou 1,5 0/0 de vinaigre : dans la boîte on fait arriver un courant d'acide carbonique et une quantité de vapeur suffisante pour maintenir bien humide le plomb et l'atmosphère intérieure. Au bout de 10 à 14 jours la transformation est complète. La céruse brute est comme à l'ordinaire lavée et soumise à la lévigation.

Méthode anglaise. — Dans la méthode anglaise, le plomb

est fondu dans une chaudière, de laquelle il s'écoule sur la sole d'un grand fourneau à réverbère qui reçoit continuellement de l'air d'une soufflerie. Le plomb se divise, il offre à l'air une grande surface et il coule dans une rigole dont les parois latérales sont percées de petites ouvertures, à travers lesquelles passe la litharge, tandis que le plomb, plus lourd, reste au fond de la rigole. La litharge finement divisée que l'on obtient de cette manière est humectée avec 1/100 de son poids d'acétate neutre de plomb en solution dans l'eau et ensuite introduite dans des auges horizontales qui sont fermées supérieurement et qui communiquent entre elles. Maintenant on fait passer à travers la litharge un courant d'acide carbonique impur, que l'on produit en brûlant du coke dans un fourneau à réverbère. Les souffleries qui alimentent le fourneau à réverbère donnent lieu à une pression suffisante pour pousser le gaz jusqu'à la litharge à travers des tubes qui sont refroidis avec de l'eau froide. Des rables qui sont mus avec une machine à vapeur agitent continuellement l'oxyde, ce qui favorise sa combinaison avec l'acide carbonique. La céruse obtenue de cette manière couvre très bien et elle est préférée par les Anglais à celle obtenue par la voie humide.

Méthode française. — La méthode française ou méthode de Thénard et Roard est de beaucoup le procédé le plus usité pour la fabrication de la céruse. Comme c'est aussi la plus rationnelle, nous nous y arrêterons un peu plus longuement. La méthode consiste à dissoudre de la litharge dans l'acide acétique (vinaigre de bois rectifié), afin de produire une solution d'acétate tribasique de plomb (extrait de Saturne) $\left(\begin{matrix}(C^2H^3O)^2 \\ Pb\end{matrix}\right\} O^2 + 2PbH^2O^2\right)$. En dirigeant à travers cette solution un courant de gaz acide carbonique, deux molécules d'oxyde de plomb sont précipitées sous forme de céruse, tandis que de l'acétate neutre de plomb reste en dissolution. En faisant digérer de nouveau la solution qui reste avec de la litharge, il se forme de nouveau de l'acétate tribasique de plomb, duquel on précipite encore par l'acide carbonique

deux molécules d'oxyde de plomb sous forme de céruse.

A Clichy, près Paris, on prépare la céruse dans des appareils en décomposant l'acétate tribasique de plomb par l'acide carbonique.

Le *sulfate de plomb* ($PbSO^4$), qui se forme en grande proportion dans différentes opérations chimiques (par exemple, dans la préparation de l'acétate d'aluminium avec l'alun et l'acétate de plomb, ou dans la préparation de l'acide acétique avec l'acétate neutre de plomb et l'acide sulfurique), constitue un produit accessoire sans valeur que jusqu'à présent on n'a pu, à cause de sa réduction difficile, transformer avec avantage en plomb métallique et qui ne couvre pas suffisamment pour être employé à la place de la céruse. Depuis quelque temps en a commencé en France à transformer le sulfate de plomb en céruse au moyen des carbonates alcalins. On se sert dans ce but de carbonate d'ammonium ou de carbonate de sodium. Payen recommande cette méthode pour les localités où l'on peut se procurer de grandes quantités de sulfate de plomb.

Composés chromiques.

Fer chromé. — Le *fer chromé* constitue la matière première employée pour la préparation du chromate de plomb et de tous les composés chromiques. Le fer chromé se compose essentiellement de protoxyde de fer et d'oxyde de chrome (FeO,Cr^2O^3, ou Cr^2FeO^2), c'est par conséquent un fer magnétique dans lequel le peroxyde de fer est remplacé par son isomorphe le sesquioxyde de chrome. De même une partie du sesquioxyde de chrome se trouve fréquemment remplacée par de l'alumine et du peroxyde de fer, et une partie du protoxyde de fer par de la magnésie et du protoxyde de chrome. Il a une couleur qui varie du gris de fer au noir de jais. La valeur du fer chromé dépend de sa richesse en sesquioxyde de chrome. D'après les analyses de Clouet (1869) il contient en moyenne :

Fer chromé de Baltimore 45 0/0 d'oxyde de chrome,

Fer chromé de Norwége	40	0/0	d'oxyde de chrome.
— de France	37 à 51	—	—
— d'Asie Mneure	53	—	—
— de Hongrie	31	—	—
— de l'Oural	49,5	—	—
— de Californie	42,2	—	—

Chromate de potassium. — *a.* Le *chromate neutre*, ou *chromate jaune de potassium* $\left.\begin{matrix}CrO^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$ ou K^2CrO^4 se prépare en fondant sur la sole d'un fourneau à réverbère du fer chromé réduit en poudre et lévigué mélangé avec du carbonate de potassium et du salpêtre. Par l'oxygène du salpêtre le sesquioxyde de chrome et le protoxyde de fer sont plus fortement oxydés, le premier se transforme en acide chromique. De la masse broyée on extrait par ébullition avec de l'eau le chromate de potassium formé, le carbonate de potassium non décomposé et un peu d'aluminate et de silicate de potassium. On décompose la dissolution avec du vinaigre de bois, qui précipite l'alumine et la silice, et ensuite on évapore jusqu'à l'apparition d'une pellicule. Le chromate neutre de potassium cristallise en prismes opaques de couleur jaune-citron, qui se dissolvent facilement dans l'eau, mais sont insolubles dans l'alcool et se transforment avec une grande facilité en chromate acide de potassium. Les acides sulfurique et azotique opèrent immédiatement cette transformation.

b. Le *chromate acide* ou le *chromate rouge de potassium* $K^2Cr^2O^7$, cristallise en prismes anhydres de couleur aurore, qui se dissolvent dans 10 parties d'eau. La solution a une réaction fortement acide. Chauffé fortement, il dégage de l'oxygène, et il reste du sesquioxyde de chrome et du chromate neutre de potassium. On prépare ce sel en traitant la combinaison neutre avec de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique. On doit préférer l'acide azotique parce que alors on obtient, outre le chromate de potassium, le salpêtre facile à utiliser qui reste dans l'eau-mère, après que le chromate de potassium a été séparé par cristallisation.

Comme l'avait déjà fait autrefois Stromeyer, Jacquelain a dans ces derniers temps recommandé le sel de calcium comme point de départ pour la préparation des chromates; il propose de chauffer au rouge avec de la craie le fer chromé en renouvelant fréquemment les surfaces, de suspendre dans l'eau bouillante la masse réduite en poudre fine et, en agitant continuellement, d'ajouter de l'acide sulfurique jusqu'à réaction faiblement acide. Le sel de calcium, qui après le chauffage au rouge était du protochromate de potassium, est, après le traitement par l'eau et l'acide sulfurique, du bichromate de potassium. Outre cette combinaison la solution contient encore un peu de sulfate de fer qui est précipité avec de la craie. La liqueur ne contient plus maintenant que du bichromate de calcium et un peu de sulfate de calcium. Le bichromate de potassium peut être préparé simplement avec ce sel : dans ce but on fait agir une solution de carbonate de potassium sur le bichromate de calcium, et il se forme du carbonate de calcium, et l'on évapore à cristallisation la solution du bichromate de potassium. Tilghmann propose de chauffer au rouge dans un fourneau à réverbère pendant 18-20 heures du fer chromé pulvérisé mélangé avec 2 parties de chaux et 2 parties de sulfate de potassium. Une autre méthode indiquée par le même consiste à chauffer au rouge du fer chromé avec de la poudre de feldspath et de la chaux. D'après Swindells, il faut mélanger du fer chromé avec son poids de chlorure de potassium ou de sodium et chauffer le mélange dans un fourneau à réverbère presque jusqu'au rouge-blanc et en ayant soin, pendant tout le temps de l'opération, d'amener à la surface du mélange de la vapeur d'eau fortement chauffée. Il se produit du chromate de sodium ou de potassium. Le perfectionnement le plus important dans la préparation du chromate de potassium consiste dans le remplacement du salpêtre par le carbonate de potassium et l'emploi d'un fourneau qui permet à l'air atmosphérique d'arriver au contact du mélange, de telle sorte que l'oxydation du fer chromé se produit aux dépens de l'oxygène atmosphérique; il faut aussi ne pas oublier l'addition de la chaux, ce qui non seulement économise

l'alcali, mais encore facilite beaucoup l'oxydation, parce que la masse prend une consistance pâteuse, et elle peut alors être facilement brassée. Cette dernière circonstance n'est pas sans importance, car si l'on emploi l'alcali seul, le mélange fond en un liquide clair, au fond duquel descend le fer chromé, et alors l'air ne peut pas faire ressentir son action sur ce dernier.

Usages du chromate de potassium. — Avant l'année 1820 le chromate de potassium n'était employé que pour la préparation du chromate de plomb. Le chromate de potassium était autrefois préparé par un procédé dispendieux, qui consistait à calciner le fer chromé avec du salpêtre. En 1820 *Köchlin* essaya pour la première fois de se servir du bichromate de potassium comme rongeant sur le rouge de Turquie, ce qui donna une grande impulsion à l'emploi de ce sel. Il reçut ensuite d'autres applications industrielles, notamment dans la teinture, et parmi lesquelles nous mentionnerons spécialement la production du jaune de chrome et de l'orange de chrome dans l'impression des tissus, du noir de chrome avec le bois de Campêche, l'oxydation du cachou et du bleu de Berlin, l'impression à l'enlevage pour produire du blanc sur fond bleu d'indigo, le blanchiment de l'huile de palme et des graisses analogues, la préparation de certaines matières fulminantes dans la fabrication des allumettes et des amorces, la préparation du chromate de protoxyde de mercure et de l'oxyde de chrome pour la peinture sur porcelaine et la décoration des poteries et, dans ces derniers temps, la fabrication du *vert d'émeraude* ou *vert de Guignet,* qui est fréquemment employé comme couleur fixée à l'albumine dans l'impression des tissus. On emploie aussi de grandes quantités de chromate de potassium dans l'industrie des couleurs de goudron pour la fabrication du violet d'aniline. Depuis quelque temps on se sert également du chromate de potassium pour la préparation du gaz chlore, quelquefois aussi pour débarrasser l'eau-de-vie de l'huile de pommes de terre et pour purifier le vinaigre préparé avec de l'acide pyroligneux. L'emploi du bichromate pour les usages qui

viennent d'être indiqués est d'une si grande importance que la préparation de ce sel constitue une branche importante d'industrie. Dans ces dernières années on a cherché à remplacer dans l'impression des tissus le bichromate de potassium par le *bichromate d'ammonium.*

Chromates de plomb. — On distingue trois combinaisons différentes de l'acide chromique avec l'oxyde de plomb, le chromate neutre de plomb (jaune de chrome), le chromate de plomb basique (rouge de chrome), et un mélange du chromate neutre avec le chromate basique (orange de chrome).

Jaune de chrome. — Le *chromate neutre de plomb* ou *jaune de chrome* $PbCrO^4$ se prépare de deux manières différentes, soit en précipitant le chromate de potassium par l'acétate de plomb, soit avec le sulfate et le chlorure de plomb. Suivant la première méthode, on prépare d'abord une solution de plomb, et dans ce but on se sert de petites cuves de bois qui sont disposées en amphithéâtre. On remplit les cuves avec du plomb granulé, on ferme les robinets et l'on verse du vinaigre dans la cuve la plus élevée. Au bout de 10 minutes environ on ouvre le robinet et on laisse écouler le liquide dans la deuxième cuve et de là dans la troisième et dans la quatrième. Le vinaigre se rend dans la cuve destinée à le recueillir, sans s'être emparé d'une quantité de plomb considérable. Par cette première opération le plomb ne doit être qu'humecté et préparé à l'oxydation. Les cuves restent sans vinaigre jusqu'à ce que le plomb se soit recouvert d'une pellicule blanc bleuâtre. La cuve supérieure reçoit alors sa charge de vinaigre; au bout d'une demi-heure à une heure, on fait écouler le vinaigre dans la deuxième cuve, etc., jusqu'à ce que la solution de plomb saturée contenant de l'acétate basique de plomb arrive dans la cuve inférieure. Pour la fabrication du jaune de chrome on mélange la solution avec autant d'acide acétique qu'il en faut pour que la liqueur commence à avoir une réaction acide, et ensuite on verse le liquide pour le faire clarifier dans une grande cuve. Dans une grande cuve on conserve une dissolu-

tion de 25 kilog. de bichromate de potassium dans 500 litres d'eau. Dans la solution de chrome on verse de la solution de plomb tant qu'il se produit un précipité, on lave celui-ci et, si l'on veut préparer le jaune de chrome ordinaire, on le mélange avec du plâtre, du spath pesant ou même du blanc permanent (sulfate de baryum artificiel), et enfin on le dessèche. D'après Liebig, on prépare le jaune de chrome avec le sulfate de plomb que l'on obtient en grande quantité dans l'impression des indiennes, et dans ce but on met ce sel en digestion avec une dissolution chaude de chromate jaune de potassium; suivant la quantité du sulfate de plomb qui s'est transformé en chromate, il se produit des couleurs jaunes plus ou moins claires.

D'après Habich, il existe deux combinaisons doubles de chromate et de sulfate de plomb qui correspondent aux formules $PbSO^4 + PbCrO^4$ et $2PbSO^4 + PbCrO^4$. La première se forme lorsqu'on mélange une solution de chromate rouge de potassium avec la quantité d'acide sulfurique qui lui correspond et que l'on précipite le mélange avec une solution de plomb. La deuxième combinaison se forme lorsqu'on augmente du double la proportion de l'acide sulfurique. Elle ne montre pas à l'état humide cette augmentation de volume que l'on observe dans la première, mais elle constitue après la dessication une couleur vive presque jaune-soufre à cassure brillante. D'après Anthon, on obtient un beau jaune de chrome en faisant digérer 100 parties de chromate de plomb fraîchement précipité avec une solution de 47 parties de chromate de potassium.

Rouge et orange de chrome. — Le *chromate de plomb basique* ou *rouge de chrome* (vermillon de chrome, vermillon autrichien), $PbCrO^4 + PbH^2O^2$ est une couleur rouge qui depuis quelque temps est beaucoup employée dans la peinture en bâtiments, et elle se prépare avec le chromate neutre de plomb auquel on enlève la moitié de son acide chromique à l'aide de la potasse, soit par fusion avec du salpêtre, soit avec une lessive de potasse. D'après Liebig et Wöhler, pour obtenir le rouge de chrome, on fond au rouge très faible du

salpêtre (le mieux est d'employer un mélange à parties égales d'azotate de potassium et d'azotate de sodium) et l'on y introduit peu à peu par petites portions du jaune de chrome pur. On enlève avec de l'eau la masse contenue dans le creuset, et, après l'avoir bien lavée, on dessèche le rouge de chrome qui s'est séparé. Le rouge de chrome ainsi obtenu a une magnifique couleur rouge-vermillon et il est formé de particules cristallines très brillantes. D'après Dulong, on prépare le rouge de chrome en précipitant de l'acétate de plomb avec une solution de chromate de potassium, à laquelle on a ajouté de la potasse. Tous les rouges de chrome, depuis le rouge-vermillon le plus foncé jusqu'au rouge-minium mat, ne se distinguent les uns des autres que par la grosseur des cristaux qui forment la poudre colorée. Si l'on prend des rouges de chrome ayant les nuances les plus différentes de manière à obtenir des poudres fines et homogènes, on obtient des produits ayant tous la même nuance, et la couleur brillante rivalisant avec le vermillon est disparue. Par conséquent, si l'on doit préparer un rouge de chrome très foncé, il faut favoriser la formation des cristaux et surtout éviter de troubler la cristallisation par l'agitation, etc. On rencontre dans le commerce sous le nom d'*orange de chrome* et avec différentes nuances des mélanges de chromate neutre et de chromate basique de plomb. Pour obtenir ces matières colorantes, on précipite l'acétate basique de plomb (extrait de Saturne) avec du chromate de potassium, on fait bouillir le jaune de chrome avec un lait de chaux, ou enfin on traite le jaune de chrome avec une quantité de potasse insuffisante pour le transformer en rouge de chrome. Anthon recommande pour la préparation d'orange de chrome de traiter 100 parties de jaune de chrome avec 55 parties de carbonate de potassium ou 12-18 parties de chaux caustique réduite en lait de chaux.

Oxyde de chrome. — On prépare de différentes manières l'*oxyde de chrome* Cr^2O^5, qui, sous le nom de *vert de chrome*, est fréquemment employé pour colorer le verre et dans la peinture sur porcelaine et sur verre. A l'état anhydre on

l'emploie pour enduire les cuirs à rasoir et comme couleur indestructible et inimitable pour la confection de certains billets de banque. On obtient l'oxyde de chrome le plus beau et celui qui au point de vue industriel répond à toutes les exigences en chauffant au rouge du chromate de protoxyde de mercure ($2Hg^2CrO^4 = Cr\ O^4 + 50 + 4Hg$). Malheureusement ce mode de préparation est trop compliqué et trop coûteux pour être employé en grand. Lasseigne propose de chauffer au rouge des quantités égales de chromate neutre de potassium et de soufre et d'épuiser la masse avec de l'eau ($2KCrO^4 + 2S = KS + KSO^4 + Cr^2O^3$). D'après Wöhler, on mélange du chromate neutre de potassium avec du chlolure d'ammonium, on calcine et on lessive avec de l'eau, qui laisse l'oxyde de chrome. On obtient encore de l'oxyde de chrome en calcinant un mélange de bichromate de potassium et de charbon et en enlevant avec de l'eau le carbonate de potassium formé. L'*hydrate d'oxyde de chrome* (ayant la composition représentée par la formule $Cr^4H^6O^9$, soit pur, soit combiné avec l'acide borique ou phosphorique), se rencontre depuis quelque temps dans le commerce sous forme d'une belle couleur verte et comme succédané du vert de Schweinfurt; on le désigne sous les noms de *vert d'émeraude*, de *Mittler*, de *Pannetier*, *d'Arnaudon*, de *Mathieu-Plessy*. Le *vert de Guignet* se compose pour 100 parties de

76,25 d'oxyde de chrome,
11,71 d'acide borique
et 12,04 d'eau.

D'après Scheurer-Kestner, la présence de l'acide borique dans le *vert de Guignet* est simplement accidentelle et non nécessaire.

Chlorure de chrome. — Le *chlorure de chrome*, Cr^2Cl^6, préparé en décomposant le sulfure de chrome par le chlore, est une masse brillante, micacée, cristallisant en lamelles violettes, qui peut être employée comme matière colorante, principalement dans la fabrication des papiers de couleurs.

ZINC.

(Zn = 65,2; densité = 7,1 à 7,3.)

Etat naturel du zinc. — Le zinc ne se rencontre jamais à l'état natif, mais on le trouve combiné avec le soufre sous forme de la *blende* (ZnS) avec 67 0/0 de zinc et quelquefois de petites quantités d'indium, et avec l'oxygène sous forme de *zinc carbonaté* (*calamine*, *smitsonith*, $SnCO_3$) avec 52 0/0 de zinc et de *zinc silicaté* (*calamine ordinaire;* combinaison de silicate de zinc avec de l'eau) avec 53,8 0/0 de zinc. On le trouve en outre sous forme de *zinc oxydé rouge* (oxyde de zinc coloré en rougeâtre par de l'oxyde de manganèse), sous forme de *gahnite* $AlZnO^4$ et dans quelques cuivres gris.

Extraction du zinc. — Les procédés en usage pour l'extraction du zinc de ses minerais consistent essentiellement à traiter les minerais grillés (la calamine calcinée ou grillée) dans un fourneau à cuve ou dans un fourneau à moufles, dans lequel on introduit un mélange de minerai, de fondant et de combustible; la combustion y est entretenue au moyen d'une soufflerie. Le minerai, le fondant et le combustible sont employés en proportion telle, que le zinc contenu dans le minerai peut être réduit et volatilisé, tandis que les autres éléments forment une scorie avec le fondant. Le combustible est en quantité telle que non seulement il suffit pour la réduction complète, mais encore qu'il se trouve en grand excès, afin qu'avant le moulage, il ne puisse pas se produire un gaz oxydant comme l'acide carbonique. La qualité du fondant doit être telle que lors de la formation de la scorie il ne puisse dans aucun cas se former une substance oxydante. Si par exemple la qualité du minerai exige l'usage de la chaux comme fondant, on emploie celle-ci calcinée et non à l'état de carbonate. Il est préférable de faire arriver dans le fourneau de l'air desséché. Les produits du traitement sont :

1° des vapeurs de zinc qui se condensent dans des canaux refroidis; 2° les gaz produits par la combustion, qui sont employés pour chauffer la chaudière à vapeur de la machine soufflante, pour calciner la chaux employée comme fondant, pour fondre le zinc brut distillé et pour dessécher et griller les minerais; 3° les matières non volatiles (scories, mattes, métaux réduits).

Propriétés du zinc. — Le zinc a une couleur blanc-gris, tirant sur le bleuâtre, sa structure est généralement cristalline feuilletée, quelquefois très finement feuilletée; sa cassure offre un vif éclat métallique. La couleur, la structure et l'éclat se modifient de diverses manières, suivant que le zinc est allié avec des proportions plus ou moins considérables d'autres métaux. D'après Bolley, le zinc moulé près de son point de fusion a, après un refroidissement rapide, un poids spécifique de 7,178, qui après un refroidissement lent est égal à 7,145; lorsque le métal a été moulé à la chaleur rouge, son poids spécifiqne est de 7,109, s'il s'est refroidi rapidement, et 7,120, s'il s'est refroidi lentement. Sous l'influence du martelage et du laminage, le poids spécifique s'élève jusqu'à 7,2 et même à 7,3. Un pied cube (= 27 déc. cub.) de zinc pèse par conséquent 180-197 kilogr. Le zinc est un peu plus dur que l'argent, mais moins dur que le cuivre : il se laisse difficilement travailler avec la lime, parce que le métal bouche très promptement les entailles de l'instrument : il peut être facilement limé avec la râpe. A l'état pur il a presque l'éclat de l'argent. On peut le ranger parmi les métaux cassants et il ne possède qu'une faible ténacité absolue (celle-ci s'élève par pouce carré seulement à environ 1,250 kilogr. pour le zinc coulé, tandis que pour le fil de fer et la tôle elle est égale à 8,350-9,900 kilogr.). Il résiste au contraire à la compression avec une grande force. Le zinc dans un état de pureté complète est même à la température ordinaire un peu malléable et il peut être transformé en lames minces sans se fendre. Mais cette malléabilité disparaît dès qu'il renferme une petite quantité de métaux étrangers, de telle sorte que le zinc qui n'est pas complètement

pur se rompt sous le marteau. Le zinc fond à 412°. Au rouge blanc commençant (à 1040°, d'après Deville et Troost), il se volatilise et à l'abri de l'air il peut être distillé. A 500° il s'enflamme et, en brûlant avec une flamme verdâtre bien éclairante, il donne naissance à de l'oxyde de zinc non volatil (*blanc de zinc*). Sous l'influence de la chaleur le zinc se dilate très fortement, et de tous les métaux employés dans les arts c'est le zinc qui offre la dilitabilité la plus grande (de 0° à 100° le zinc augmente de 1/340 de son volume, et lorsqu'il est martelé de 1/322); c'est pour cela que le zinc fondu se rétracte très fortement lorsqu'il se solidifie. Lorsqu'on coule le zinc, les moules de fonte doivent être chauffées fortement et la température du zinc fondu ne doit pas être très élevée, afin que la solidification s'effectue doucement et par une différence de température aussi faible que possible. La dilitabilité maxima du zinc est entre 100 et 150° et le zinc dont la pureté est altérée par d'autres métaux peut même se dilater à cette température. Cette propriété du zinc d'être dilatable à une température un peu plus élevée que celle du point d'ébullition de l'eau et de se maintenir dilaté même à la température ordinaire, a pour l'industrie une valeur inappréciable. Au-dessus de 150° la maléabilité diminue, à 200° le métal est si cassant qu'il peut être réduit en poudre. Le zinc s'oxyde en présence de la vapeur d'eau surchauffée ($H^2O + Zn = ZnO + H^2$); cette propriété est mise à profit pour enlever au plomb le zinc qu'il renferme. A l'air humide le zinc se recouvre d'une pellicule d'oxyde, qui empêche les parties sous-jacentes de s'oxyder. A cause de sa facile oxydabilité en présence de l'eau et des acides, il ne convient pas pour la confection des ustensiles de cuisine et des vases pour conserver le lait. Les métaux qui altèrent la pureté du zinc du commerce sont le fer et le plomb. Lorsque le zinc renferme 0,5 0/0 de plomb, il devient malléable : c'est pour cela que l'on ajoute quelquefois une petite quantité de plomb au métal destiné à la fabrication des feuilles de zinc. Pour le zinc qui doit être employé à la fabrication du laiton une proportion de plomb ne s'élevant qu'à 0,25 0/0 est extrêmement nuisible, parce que la présence de ce dernier métal

diminue beaucoup la ténacité du laiton. Une proportion de fer s'élevant a 0,3 0/0 (la présence de ce métal tient ordinairement à ce que le zinc est refondu dans des chaudières de fer) est sans influence sur la malléabilité du zinc. Mais une plus grande quantité de fer rend le zinc aigre et cassant. En général le *zinc de calamine* est plus pur que le *zinc de blende.* Le résidu noir, qui reste lorsqu'on dissout le zinc dans les acides et que l'on considérait autrefois comme du carbure de zinc, est formé par du fer, du plomb et du charbon. Lorsque le zinc est en contact avec le fer, il préserve ce dernier contre l'oxydation (fer galvanisé). Le zinc précipite un grand nombre d'autres métaux de leurs dissolutions, notamment le cuivre, l'argent, le plomb, le cadmium, l'arsenic, etc. La solubilité du zinc dans les acides étendus est d'autant plus grande qu'il renferme une plus grande quantité de métaux étrangers. Le zinc du commerce peut être séparé par des distillations répétées de la plus grande partie des métaux étrangers, surtout si l'on met de côté les premières portions qui passent à la distillation et qui consistent en zinc cadmifère, et si l'on ne pousse pas la distillation jusqu'à la volatilisation de tout le zinc.

Usages du zinc. — Le zinc est employé sous forme de feuilles pour couvrir les toits, pour fabriquer des vases, des gouttières et des tubes ; il sert dans l'imprimerie, ainsi que pour faire des plaques et des cylindres pour appareils galvaniques, pour préparer des alliages (laiton) ; on l'emploie comme élément des batteries galvaniques, ainsi que pour séparer l'argent du plomb, pour préparer l'hydrogène, avec l'eau et l'acide sulfurique ou chlorhydrique ($H\,SO_4 + Zn = ZnSO^4 + H^2$), pour protéger le fer, pour recouvrir les fils télégraphiques et surtout pour le zingage du fil de fer, des chaînes et de la tôle, pour la préparation du sulfate de zinc, du blanc de zinc, etc. Une des applications du zinc est l'emploi de ce métal pour la fabrication des objets coulés, à la place du bronze, de la fonte et même de la pierre taillée. Depuis quelque temps, on prépare des cartouches avec du zinc.

La production du zinc (1870) est représentée approximativement par les chiffres suivants :

Silésie,	39,000,000 kilogr.
Sociétés rhénanes,	11,000,000 —
Vieille-Montagne,	35,200,000 —
Autres sociétés belg.,	9,500,000 —
Espagne,	1,500,000 —
Angleterre,	7,500,000 —
France,	500,000 —
Autriche,	2,000,000 —
Pologne,	1,500,000 —
	137,700,000 kilogr.

Préparation de zinc.

Blanc de zinc. — Le *blanc de zinc* (oxyde de zinc, ZnO), qui maintenant est fréquemment employé comme succédané du plomb, se prépare en chauffant au contact de l'air du zinc de Silésie ou de Belgique. Dans ce but, on introduit le zinc dans des cornues en terre à creusets de verrerie, qui ressemblent beaucoup à celles employées dans les fabriques de gaz; elles sont munies d'une ouverture par laquelle on les charge et qui donne issue aux vapeurs de zinc. Les cornues sont disposées au nombre de 8 à 18 sur deux rangs adossés dans un fourneau à réverbère. Lorsque la température des cornues est élevée au rouge blanc, on introduit 1 ou 2 saumons de zinc dans chacune d'elles. Le métal se transforme en vapeurs qui se dégagent par l'orifice de la cornue et qui aussitôt après leur sortie de ce vase rencontrent un courant d'air chauffé à 300°, qui brûle le métal et le change en oxyde de zinc. L'oxyde de zinc peu cohérent qui a pris naissance est entraîné par le courant d'air et transporté dans des chambres où il se dépose peu à peu. Le blanc de zinc ainsi obtenu est de couleur blanche et il peut immédiatement sans être moulu ou soumis à la lévigation être broyé avec le vernis. On obtient aussi de l'oxyde de zinc (et en même temps il se dégage de l'hydrogène) en traitant le zinc par la vapeur

d'eau surchauffée. Le blanc de zinc revient un peu plus cher que le blanc de plomb, mais il couvre mieux, car 10 parties en poids de blanc de zinc couvrent la même surface que 13 parties en poids de blanc de plomb. En outre la peinture au blanc de zinc offre sur celle au blanc de plomb l'avantage de conserver sa couleur blanche même au contact des vapeurs d'hydrogène sulfuré. En ajoutant au blanc de zinc différentes couleurs métalliques on peut lui communiquer la couleur que l'on désire; ainsi on obtient du vert avec du vert de *Rimmann*, du bleu avec de l'outremer, du jaune citron avec du sulfure de cadmium et du chromate de zinc, du jaune orange avec du sulfure d'antimoine, du noir avec du noir de fumée.

Sulfate de zinc. — Le *sulfate de zinc*, nommé aussi vitriol blanc ou couperose blanche ($SZnO^4 + 7H^2O$), constitue un produit naturel provenant de la décomposition de la blende; il se prépare aussi artificiellement avec la blende et il est un produit accessoire de la préparation de l'hydrogène. Il se rencontre en morceaux blancs, qui ont un goût métallique astringent et qui sont employés dans la préparation des vernis avec les huiles siccatives, dans l'argenture au feu, dans l'impression des indiennes et pour désinfecter les cloaques. Lorsqu'on chauffe le sulfate de zinc, il se décompose en oxyde de zinc, en acide sulfureux et en oxygène (méthode nouvelle et pratique pour la préparation de l'oxygène en grand).

Chromate de zinc — Le *chromate de zinc*, obtenu en précipitant le sulfate de zinc par le chromate de potassium, est un corps d'un beau jaune qui est employé dans l'impression des indiennes, parce qu'il se dissout dans l'ammoniaque et qu'après la volatilisation de cette base il se sépare sous forme d'une poudre insoluble. Depuis quelque temps on rencontre aussi dans le commerce sous le nom de *jaune de zinc*, une combinaison basique d'oxyde de zinc avec l'acide chromique.

Chlorure de zinc. — On prépare le chlorure de zinc $ZnCl^2$

en dissolvant du zinc métallique dans l'acide chlorhydrique. On l'obtient aussi, et de la manière la plus avantageuse, comme produit accessoire dans les fabriques de carbonate de sodium et d'acide sulfurique : dans ce but, on se sert de l'acide chlorhydrique qui se trouve en excès et que souvent on a de la peine à utiliser : on fait agir cet acide encore chaud sur de la blende moulue et l'on emploie pour la fabrication de l'acide sulfurique l'hydrogène sulfuré qui se dégage, après l'avoir transformé par combustion en acide sulfureux et en eau. La solution obtenue est évaporée à consistance sirupeuse. On obtient le chlorure de zinc anhydre en chauffant un mélange de sulfate de zinc et de sel marin ($ZnSO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + ZnCl^2$), et le chlorure de zinc se sublime. A cause de la propriété que possède le chlorure de modifier plus ou moins certaines substances organiques par soustraction d'eau, on peut dans beaucoup de cas employer une solution concentrée de chlorure de zinc à la place de l'acide sulfurique anglais. Ainsi, par exemple, le chlorure de zinc peut remplacer l'acide sulfurique dans l'épuration de l'huile à brûler, parce que le chlorure de zinc n'attaque que les impuretés et non l'huile elle-même.

Comme les matières colorantes de la garance ne sont pas altérées par le chlorure de zinc, tandis que les fibres ligneuses sont décomposées par ce corps, il est très probable que l'on pourrait transformer la garance en garancine aussi bien par le chlorure de zinc que par l'acide sulfurique. Il est à peine utile de mentionner que le chlorure de zinc ne peut pas être employé comme succédané de l'acide sulfurique, dans les cas où ce dernier agit en se combinant avec les substances, comme, par exemple, dans la préparation de la solution d'indigo, ou bien encore lorsqu'il est employé pour décomposer des sels, par exemple pour séparer l'acide stéarique du sel de chaux. Dans ces derniers temps le chlorure de zinc a été aussi employé à la place de l'acide sulfurique dans la saponification des graisses pour séparer l'acide stéarique; on s'en sert également dans la préparation du papier parchemin et de l'éther. On a employé avec beaucoup d'avantage le

chlorure de zinc pour la conservation du bois, et notamment des traverses de chemins de fer; on s'en sert en outre (d'après les indications de Varrentropp et de Rostaing), pour décomposer le chlorure de chaux, pour blanchir la pâte du papier et pour coller celui-ci. En Angleterre on l'emploie beaucoup comme désinfectant sous le nom de *Sir William Burnett's Fluid* ou de *Drew's Desinfectant.* Le *sel à souder* est une combinaison de chlorure de zinc et de sel ammoniac ($ZnCl^2 + 2AzH^4Cl$); on l'obtient en dissolution (*eau à souder*) en dissolvant 90 gram. de zinc dans de l'acide chlorhydrique concentré et en ajoutant 90 grammes de sel ammoniac.

L'*oxychlorure de zinc* (chlorure de zinc basique), préparé en mélangeant avec du chlorure de zinc liquide (ou avec du chlorure de fer ou de manganèse) du blanc de zinc, a été indiqué dans ces derniers temps par Sorel comme substance plastique (ciment métallique, ciment pour les dents).

ARSENIC.

La substance à laquelle on donne le nom d'*arsenic*, dans le langage vulgaire, n'est pas le métalloïde pur des chimistes, mais bien un de ses composés oxygénés, celui qu'ils appellent *acide arsénieux.* L'Arabe Geber en a parlé le premier au neuvième siècle, comme d'une matière subtile, analogue au soufre par sa nature et pouvant, comme ce dernier, s'unir aux métaux. Le célèbre Albert-le-Grand en décrivit, pour la première fois, la préparation dans le milieu du treizième siècle; mais c'est le Suédois Georges Brandt, directeur du laboratoire de Stockholm, qui, en 1733, a révélé les propriétés caractéristiques de l'arsenic, et c'est un autre Suédois, J. Brouwel, qui le classa parmi les métaux, en se fondant principalement sur l'aspect extérieur, l'éclat et la densité de ce corps. C'est également ce dernier chimiste qui

reconnut que l'arsenic, comme le soufre, se trouve dans presque tous les minerais métalliques.

Le nom de l'arsenic vient du mot grec *arsenicon*, qui signifie littéralement *mâle*. Dans la philosophie ancienne, le monde minéral comprenait deux principes : le principe mâle ou actif et le principe femelle ou passif; celui-ci était le cuivre. L'*arsenicon* des anciens était à proprement parler le sulfure d'arsenic des modernes.

Etat naturel. — C'est, en effet, un des corps simples les plus répandus, car il accompagne la plupart des minerais métalliques, soit à l'état natif, soit à l'état d'acide, de sulfure, soit à celui d'alliages ou d'*arséniures*. Il est surtout très abondant, sous ces diverses formes, dans les dépôts métallifères de la Saxe, de la Bohême, de la Hongrie, du Hartz, de la Souabe. On trouve de l'arsenic natif, en gros mamelons, à Sainte-Marie-aux-Mines, en France.

Pur, il est en morceaux, en lames ou en aiguilles, qui ont l'aspect de l'acier; mais bientôt leur surface se ternit au contact de l'air et devient d'un noir grisâtre, par suite d'un commencement d'oxydation; aussi pour leur conserver le brillant métallique, on est obligé de les renfermer dans des flacons remplis d'eau distillée bouillie. On peut leur rendre ce brillant en les lavant avec une dissolution de chlore.

Ce qu'on appelle dans le commerce *poudre aux mouches*, et fort improprement dit *mine de cobalt*, est de l'arsenic natif noirâtre et pulvérisé, dont on fait un fréquent usage, surtout dans les campagnes, pour détruire les mouches. On en met un peu avec de l'eau dans une assiette. Une petite quantité de cette poudre, en absorbant l'oxygène de l'air contenu dans l'eau, se transforme en acide arsénieux, qui se dissout et rend ainsi l'eau vénéneuse. Les mouches empoisonnées par ce breuvage ne font aucun mal aux oiseaux qui les mangent.

Caractères distinctifs. — L'arsenic a une densité qui varie entre 5,17 à 5,18. Il commence à se volatiliser vers

180 degrés, mais ce n'est qu'à 300 degrés environ qu'il se réduit complètement en vapeurs incolores, fort lourdes, sans fondre préalablement; il passe donc, sans intermédiaire, de l'état solide à l'état gazeux, à moins qu'il ne soit plus soumis à une pression supérieure à celle de l'atmosphère.

Lorsqu'on le projette sur des charbons ardents, il brûle avec une flamme blanche, répand des vapeurs épaisses d'acide arsénieux, et exhale en même temps une forte odeur d'ail. Ce dernier caractère est tellement prononcé, qu'il peut servir à faire reconnaître la présence des plus petites quantités de ce corps pur ou mélangé de matières étrangères.

Quand on le projette dans le chlore gazeux, à la température ordinaire, il s'y embrase vivement, en produisant du *chlorure d'arsenic*, dont les vapeurs sont très dangereuses à respirer.

Sulfures d'arsenic. — Il y a deux sulfures d'arsenic dont on fait beaucoup usage dans les arts. L'un est jaune, et nommé habituellement *orpin* et *orpiment*. L'autre est rouge et communément appelé *réalgar*, *rubine d'arsenic*. Ces sulfures étaient connus des anciens, qui parlent souvent de l'*orpiment*, de la *sandaraque*, que les Grecs nommaient aussi *arsenicon*. Théophraste est l'auteur le plus ancien qui en fasse mention.

On trouve le *sulfure jaune* dans les filons d'argent, de plomb et de cobalt, des terrains cristallisés de la Hongrie, de la Transylvanie, de la Valachie, de l'Anatolie et dans le reste de l'Orient. On le tire surtout, pour les besoins du commerce, de Perse et de Chine.

L'*orpin de Perse*, qui est le plus estimé, est expédié en barils du poids de 200 kilogr. environ. Il est le plus souvent en petites masses composées de lames tendres et flexibles, très faciles à séparer, et d'un jaune doré très éclatant et nacré. Sa poudre est d'un jaune d'or magnifique. Il est plus ou moins mêlé de morceaux d'un rouge vif de réalgar; d'autres paraissent d'une couleur grise au dehors, et sont à l'intérieur d'un noir ardoisé.

L'*Orpin de Chine* vient en caisses carrées, recouvertes de jonc ou de toile, pesant environ 60 kilogr. Il est en morceaux compactes, amorphes, d'un jaune entièrement orangé, présentant quelquefois des taches verdâtres ; leur cassure est écailleuse.

Le *sulfure rouge* se trouve aussi dans les gîtes argentifères, plombifères et colbatifères de la Saxe, de la Bohême, de la Transylvanie. On le voit au Saint-Gothard dans la chaux carbonatée. Il se montre enfin en cristaux au Vésuve, à l'Etna et dans les environs d'autres volcans, notamment dans l'île de Ximo, au Japon.

Ces deux sulfures d'arsenic ont à peu près les mêmes propriétés. Ils sont insipides, inodores, fusibles et volatils, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les lessives alcalines. Ils brûlent sur les charbons avec une légère flamme d'un bleu pâle en répandant une fumée blanche et une odeur mixte d'ail et d'acide sulfureux.

Sous le rapport de la composition, voici en quoi ces sulfures diffèrent :

	Orpiment.	Réaglar.
Arsenic,	60,98	70,17
Soufre,	39,02	29,83
	100,00	100,00

On emploie ces deux sulfures dans la peinture à l'huile; ils donnent de fort belles couleurs, mais malheureusement peu solides, et de plus ils décomposent un grand nombre de couleurs métalliques, avec lesquelles ils produisent des sulfures diversement colorés. L'orpiment mélangé au bleu de Prusse fournit une couleur verte assez jolie. Les peintres remplacent quelquefois l'orpiment par l'*arsenic de plomb*, qui est d'un jaune très riche, très solide et qui couvre parfaitement bien.

Les Turcs et les autres Orientaux font entrer les sulfures d'arsenic avec la chaux dans la composition d'un savon dépilatoire qu'ils nomment *rusma* et dont ils se servent

pour se rendre chauves sur le sommet de la tête, genre de beauté très recherché chez ces peuples. Les Romains employaient aussi les préparations arsenicales en frictions sur la peau pour faire tomber les poils.

Les Chinois façonnent les gros morceaux de *réalgar* en pagodes et autres vases élégants; ils en font des coupes où ils font séjourner du jus de citron ou du vinaigre, qu'ils boivent ensuite pour se purger, ce qui a fait dire à Haüy que ces peuples ont le privilége de boire leur guérison dans des coupes empoisonnées. En réalité, les sulfures d'arsenic naturels sont peu vénéneux. Frédéric Hoffmann, et plus récemment le docteur Regnault en ont fait prendre des doses considérables à des chiens sans leur causer la mort, ni même aucune sorte d'accident facheux.

Il n'en est pas de même des sulfures artificiels qu'on fabrique en Saxe et en Silésie en très grandes quantités. Ceux-ci sont de très violents poisons, parce qu'ils contiennent toujours de l'acide arsénieux en mélange,

L'*arsenic jaune* d'Allemagne ou *faux orpiment*, dont on n'importe pas moins de 300,000 kil. en France, est obtenu en sublimant, dans des vases de fonte, un mélange de 1 partie de fleur de soufre et 7 parties d'acide arsénieux. — Il est en masses jaunes, compactes, presque opaques, ayant l'éclat vitreux de l'acide arsénieux, et formées de couches superposées, dont la teinte varie depuis le rouge jusqu'au jaune clair. Cette différence de couleur provient de la combinaison plus ou moins intime du soufre et de l'arsenic.

Cet orpiment artificiel vient en barils de bois blanc du poids de 50 à 100 kilogr.

Ce n'est pas, à proprement parler, du sulfure d'arsenic, puisque Guibourt, en l'analysant, y a trouvé 94 0/0 d'acide arsénieux et 6 0/0 seulement de sulfure jaune. Il est certain qu'il se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante, à laquelle il communique tous les caractères d'une forte dissolution d'acide arsénieux.

C'est cet *orpiment artificiel* qu'on emploie dans les fabriques d'indiennes pour dissoudre l'indigo dans les cuves à froid, et pour faire certains bleus d'application. Braconnot l'a proposé, en 1819, pour teindre en jaune brillant la laine, la soie, le coton et le lin; mais ces tissus teints ne peuvent résister aux savons et aux alcalis, par conséquent ce mode de teinture ne peut servir que pour les tapisseries de prix, les velours et autres objets d'ameublement qu'on ne savonne ou ne lessive jamais.

Nous allons, au reste montrer avec quelle facilité on peut revêtir les fils ou tissus de brillantes couleurs jaunes avec l'orpiment. On fait dissoudre un peu de cette substance dans de l'ammoniaque caustique, et on trempe maintenant dans la dissolution incolore un écheveau de coton. Celui-ci en sort non coloré, mais bientôt, par sa simple exposition dans un courant d'air, il va acquérir, comme par enchantement une couleur plus ou moins foncée. Cela est uniquement dû à ce que l'ammoniaque, en s'évaporant, abandonne sur le tissu l'orpiment qu'elle tenait d'abord en dissolution, et qui, dès lors, reparaît avec sa couleur propre. Si on plonge l'écheveau teint, dans une eau légèrement caustique, il en ressortira dépouillé de couleur, parce que l'*orpiment* sera rentré en dissolution dans la liqueur alcaline.

Il y a quelques années, on a conseillé l'emploi de l'orpiment pour la peinture sur marbre; lorsqu'il est dissous dans l'ammoniaque, il pénètre rapidement le marbre sur lequel on l'applique et produit une couleur jaune qui se fonce d'autant plus qu'on l'expose d'avantage à l'air.

L'*arsenic rouge* d'Allemagne, ou *faux réalgar*, est préparé de toutes pièces en faisant fondre dans des chaudières de fonte 1 partie de soufre et 2 parties d'acide arsénieux, et coulant la matière dans des moules de tôle que l'on ferme aussitôt. Après le refroidissement on retire le sulfure, on le brise et on l'enferme dans des barils de bois blanc du poids de 25, 50 et 100 kilogr.

Il est en morceaux volumineux, très brillants à leur sur-

face et dans l'intérieur à cassure conchoïde, d'un rouge violacé et tirant sur le brun, un peu transparents dans leurs lames minces et n'offrant pas de couches superposées.

Ce réalgar artificiel contient, d'après Guibourt, un centième et demi d'acide arsénieux qu'on peut en extraire par l'eau bouillante.

Il est donc loin d'avoir les qualités vénéneuses de l'orpiment artificiel; mais il n'a pas non plus l'innocuité du réalgar naturel.

Les artificiers consomment beaucoup de réalgar artificiel pour composer le *feu indien blanc*, qui sert dans les théâtres à produire des feux d'un éclat extraordinaire. Ils mêlent, pour cela, 24 parties de salpêtre, 7 de soufre et 2 de réalgar. Une boîte de 25 millimètres de diamètre, remplie de ce mélange, allumée sur le bord de la mer, produisit une flamme qui fut aperçue à 20 myriamètres (40 lieues) en mer.

Depuis une trentaine d'années les mégissiers font un fréquent usage du même réalgar, sous le nom impropre d'*orpin*, pour le débourrage des peaux de moutons, après l'avoir mis en pâte avec de l'eau et de la chaux vive.

En 1827, Houtou de la Billardière a montré que, combiné à l'oxyde de plomb, ce sulfure permet d'obtenir en teinture une grande variété de couleurs très solides, telles que le jaune, le rouge orangé, le rouge brun, le brun, le noir et une foule de nuances intermédiaires entre ces couleurs.

MERCURE.

Voici un métal fort remarquable par ses propriétés physiques. C'est le seul qui soit liquide dans les circonstances ordinaires, et cette propriété le rend très précieux pour la construction des instruments de physique et de chimie, tels que thermomètre, baromètre, cuve à mercure. Sa couleur

blanche et sa grande mobilité lui firent donner par les anciens grecs le nom d'*hydrargyre*, ce qui veut dire *argent liquide* ou *coulant*. Les Romains l'appelèrent *Argent vif*, d'où l'on fit plus tard le *Vif-argent*.

C'est principalement sur ce métal que s'est exercé la patience des alchimistes. Le regardant comme un état imparfait de l'or et de l'argent, ils pensaient qu'il fallait peu de chose pour le convertir en l'un ou l'autre de ces métaux; aussi mirent-ils tout en œuvre pour opérer cette transformation. Ils professaient encore cette opinion, non moins erronée, que le mercure est le principe de tous les êtres. De là vint l'hypothèse du *principe mercuriel* ou de la *terre mercurielle*, qui se trouvait dans tous les corps pesants et volatils en même temps.

Les folles recherches des alchimistes, leurs nombreux travaux sur le mercure, n'ont pas été complètement inutiles. Ils firent connaître les principales propriétés de ce curieux métal, et la plupart de ses composés ont été découverts par eux.

Ce métal ne se trouve que sous un très petit nombre de formes dans la nature. On le connaît à l'état de liberté, puis en combinaison avec le soufre, le sélénium, le chlore et l'argent. Mais le bisulfure de mercure, HgS, est la seule espèce minérale qui soit un peu abondante; c'est la seule aussi qui soit exploitée. Elle est en masses d'une couleur rouge ou brunâtre, rarement en cristaux.

C'est plus particulièrement dans les parties inférieures des terrains de sédiment et près des dépôts de cristallisation qu'on la rencontre; elle est alors en filons plus ou moins puissants, comme à Almaden, près de Cordoue, en Espagne, à Izlana en Hongrie, en Transylvanie, au Mexique, au Pérou. Quelquefois, cependant, et c'est ainsi que cela arrive à Idria, près de Trieste, en Carniole, à Wolfstein et à Morsfield dans le Palatinat, sur la rive gauche du Rhin, elle est disséminée dans des couches de grès, de schiste ou de calcaire

compacte, appartenant à la partie supérieure des terrains de sédiment.

Les mines de mercure en exploitation sont peu nombreuses. Les plus célèbres et les plus productrices sont celles d'Almaden et d'Idria. La Chine et le Japon en renferment beaucoup, mais on n'a sur elles aucun renseignement certain.

Ces mines furent de bonne heure, en Chine, la source du seul métal liquide que nous connaissions. La découverte du soufre permit bientôt aux Chinois de préparer directement le *cinabre*, et ils le firent avec tant d'habileté que le *vermillon* exporté du Céleste Empire est encore aujourd'hui un produit des plus estimés.

On en a signalé dans ces derniers temps à San-José en Californie et en Toscane.

Le sulfure de mercure natif, qui constitue toutes ces mines, est connu sous le nom de *cinabre*. On trouve au milieu de ses masses du mercure natif en petits globules, mais en faible quantité.

Le mercure étant volatil et le cinabre pouvant être facilement décomposé par la chaleur, l'extraction de ce métal est fort simple. On grille le cinabre dans un four dont la sole est criblée de trous pour le passage de l'air.

Voici l'appareil employé aux mines d'Almaden. On met d'abord sur la voûte en briques du four de gros fragments de grès imprégnés de cinabre; sur ces fragments, on place le minerai le plus riche, et par-dessus celui-ci des briques composées du même minerai pulvérulent, de poussière mercurielle et d'argile. On met le feu aux fagots, que l'on emploie de préférence pour avoir une flamme claire. Le soufre est converti en acide sulfureux, et le mercure devenu libre, forme des vapeurs qui, au moyen des ouvertures placées dans le haut du four, se rendent dans six séries d'allonges en terre engagées les unes dans les autres, appelées *aludels*, et posées sur une terrasse aboutissant à une grande chambre

qui sert à la fois de condensateur et de récipient. La terrasse est inclinée des deux côtés vers son milieu, de manière à former une rigole dont l'objet est de recueillir et de verser dans des bassins de réception le mercure que les jointures des aludels, lutées simplement en terre, laissent échapper. Les vapeurs mercurielles se condensent dans la chambre, partie à l'état de mercure coulant, partie à l'état de fine poussière.

C'est cette poussière dont on fait des briquettes avec de l'argile et qu'on place dans le haut du four à chaque opération, qui dure de douze à treize heures. Le mercure recueilli est renfermé dans de grandes bouteilles en fer, fermées par un bouchon à vis de même métal. C'est ainsi qu'il est expédié, à dos d'âne ou de mulet, à Séville, d'où il est emporté en Amérique et dans les autres pays qui en font consommation.

L'extraction du mercure du cinabre d'Espagne se trouve indiquée dans les ouvrages de Pline, de Dioscoride, de Vitruve. Dioscoride, né à Anazarbe, en Cilicie, dans les premières années de l'ère chrétienne, contemporain de Pline, médecin dans les armées romaines, et qui le premier a écrit sur la matière médicale un livre d'après lequel on étudia pendant quinze siècles cette partie de la science, décrit ainsi cette opération :

« On place dans un creuset de terre une assiette de fer contenant du cinabre, puis on y adapte un chapiteau ou *ambic*, en le lutant tout autour; enfin on y allume du charbon au-dessus de cet appareil. Alors le mercure se sublime et vient s'attacher au chapiteau, où, par le refroidissement, il se condense et prend la forme qui le caractérise. »

Voici comment se répartit à peu près la production annuelle du mercure :

Mines d'Espagne,	2,500,000 kil.
— du Palatinat.	900,000
— d'Autriche,	500,000

Mines du Pérou,	200,000
— de Californie,	1,000,000
— de Toscane,	12,000

Ces mines situées dans la province de la Manche, sur une longueur de 2 myriamètres, depuis Chillon jusqu'au-delà d'Almadenejos, sont exploitées depuis une haute antiquité, puisque, suivant Pline, les Grecs en tiraient déjà du vermillon 700 ans avant notre ère, et qu'elles fournissaient aux Romains 10,000 livres de cinabre par an. Les mines de mercure d'Amérique sont aujourd'hui abandonnées. Dans le Mexique même, dont le sol si riche a offert à de Humboldt des indices de filons mercurifères, tout le vif-argent nécessaire à l'exploitation des mines d'or se tire d'Almaden. Au Pérou, on n'extrait presque plus rien des mines de Huanca-Vélica, dont parle Acosta, et que les sauvages indiens exploitaient à la façon romaine, dans le but de se procurer du vermillon pour se teindre le visage et le corps.

Les exhalaisons des mines de mercure sont si délétères, que les ouvriers y résistent à peine deux ou trois ans; aussi les mines du Frioul et de l'Autriche sont-elles exploitées par des criminels condamnés à ces travaux : elles sont à 200 mètres de profondeur, et la courte durée de l'existence de ces malheureux est rendue affreuse par le continuel dépérissement de leur santé.

Le mercure nous arrive d'Espagne en bouteilles de fer, bouchées à vis, contenant chacune de 30 à 40 kil. de métal. Celui d'Idria vient en poches doublées de peau de mouton, contenant 12, 15 et 20 kil. au plus. Les sacs, poches ou *bouillons* de cuir doublé de mouton, sont liés et renfermés dans des barils ou des caisses, dont les interstices sont remplis de son ou de sciure de bois.

Impureté du mercure du commerce. — Purification. — Le mercure du commerce renferme souvent des métaux étrangers, notamment du plomb, de l'étain, du zinc, et lorsque la proportion de ces métaux est un peu considérable, le mercure perd de sa liquidité, si bien qu'au lieu de se divi-

ser en petites gouttelettes sphériques lorsqu'on le jette sur une assiette, il forme des gouttes allongées, applaties et terminées par une traînée, ce qui fait dire aux marchands qu'il fait la *queue*. Dans cet état, le mercure ne pourrait évidemment servir à la construction des baromètres, des manomètres, des thermomètres, ni même à remplir les cuves où l'on manipule les gaz.

Pour le purifier, on le distille habituellement dans une de ces bouteilles en fer qui servent à son transport, dont le bouchon est remplacé par une allonge coudée en fer dont l'extrémité est entourée d'un linge qu'on fait plonger dans l'eau du récipient, afin de mieux condenser les vapeurs. Avant l'opération, on a soin de verser à la surface du métal une couche de sable de 1 à 2 centimètres d'épaisseur, pour arrêter les gouttelettes lancées mécaniquement et ne laisser passer que les vapeurs.

Mais quelque soin qu'on prenne, le mercure entraîne toujours avec lui dans sa vaporisation une certaine quantité de métaux étrangers qu'il contenait. Aussi est-il préférable de purifier le métal par voie humide. Le moyen le plus ordinaire, conseillé par Berzélius, consiste à verser à la surface du mercure impur une petite quantité d'acide azotique du commerce, étendu du double de son volume d'eau; on laisse en contact pendant vingt quatre heures, en agitant de temps en temps. Voici ce qui arrive : l'acide attaque le mercure, en formant de l'azotate de protoxyde; mais bientôt les métaux étrangers déplacent le mercure du sel et se dissolvent, moins l'étain, toutefois. On lave ensuite le mercure à grande eau. En remplaçant l'acide azotique par le perchlorure de fer, on transforme tous les métaux étrangers en chlorure, le perchlorure de fer étant ramené par eux à l'état de protochlorure.

Quand le mercure est sali par des poussières et par l'oxyde qui se forme sans cesse à sa surface, on le passe à travers une peau de chamois, ou bien on promène à sa surface un tube de verre qu'on roule sous les doigts, ou une feuille de

papier légèrement humide; les matières pulvérulentes s'attachent à ces corps et le mercure redevient brillant.

Caractères distinctifs. — Quoique le point d'ébullition du mercure ne soit qu'à + 350° du thermomètre à air, ce qui correspond à + 360° du thermomètre centigrade, ce métal émet des vapeurs sensibles à la température ordinaire, et même bien au-dessous de 0°. D'après M. Merget, professeur à la faculté des sciences de Lyon, ce phénomène est continu, et n'est même pas interrompu par la solidification de ce métal. On en a un exemple manifeste dans les gouttelettes de mercure qui se trouvent souvent au sommet des baromètres, et qui sont le résultat de la vapeur mercurielle qui est venu se condenser sur la surface interne du tube de verre.

Faraday, il y a près d'un demi-siècle, a d'ailleurs démontré directement cette évaporation spontanée du mercure, en suspendant une feuille d'or au-dessus d'une couche de ce métal dans un flacon fermé. Au bout de six semaines, la feuille d'or, qui avait été soigneusement garantie de tout contact direct avec le mercure, se trouvait pourtant amalgamée, c'est-à-dire blanchie par une certaine quantité de mercure qui n'avait pu y arriver qu'en passant à l'état de vapeur. C'est ce qui explique les effets funestes que les ouvriers éprouvent dans toutes les industries où l'on en fait usage. Ils sont pris, en peu de temps, d'un tremblement général et douloureux.

A la manufacture royale des glaces de Berlin, pendant un hiver fort rude, les ouvriers qui travaillaient dans une pièce où l'on étamait autrefois les glaces, firent du feu et élevèrent la température de l'air de cette pièce entre 26 et 32°. Au bout de quelques jours, tous éprouvèrent une forte salivation, phénomène qui les surprit beaucoup, puisqu'on n'apercevait pas de traces de mercure dans l'appartement, ni même aux environs. Après bien des recherches, ils soupçonnèrent enfin la véritable cause de l'incommodité qu'ils éprouvaient; ils firent lever le parquet de la pièce, et ils

virent alors environ 20 kilogrammes de ce métal, répandu sur différents points, où il était tombé peu à peu, pendant qu'on étamait les glaces. C'est le docteur Hermbstaed qui rapporte ce fait.

Le 11 mai 1803, les mines d'Idria furent incendiées. Sur les 1300 ouvriers qui y travaillaient, 900 furent saisis d'un tremblement continuel, qui les fatiguait surtout la nuit et les rendait incapables de toute occupation. Les 400 autres traînèrent, pendant le reste de leur vie, une santé chancelante et misérable. En 1810, le navire anglais *the Triumph*, de 74 canons, reçut à son bord une grande quantité de mercure. Le métal s'échappa des vessies et des barils qui le contenaient, et de là se répandit dans tout le bâtiment. Dans l'espace de trois semaines, 200 hommes furent affectés de salivation, d'ulcérations à la bouche et à la langue, accompagnées de paralysies partielles et de dérangement d'intestins. Tous les animaux, sans exception, qui étaient à bord, périrent sous la même influence.

M. Merget a tout récemment constaté que dans un grand atelier d'étamage de glaces, largement aéré et parfaitement disposé, l'atmosphère, depuis le plancher jusqu'au plafond, est en tout temps saturée de vapeurs mercurielles, et que les ouvriers, qui ne séjournent cependant que quatre heures par jour, ont la peau, la barbe, les cheveux et toutes les parties de leurs vêtements fortement imprégnés de mercure condensé, de sorte que, même en dehors de l'atelier, il restent sous l'influence des émanations délétères de ce métal.

Lorsqu'on plonge la main dans un bain de mercure, on ressent une forte impression de froid, non pas que sa température soit plus basse que celle des corps environnants, mais uniquement parce qu'étant très bon conducteur du calorique, il absorbe rapidement la chaleur de la main qu'il entoure de tous côtés. Quand le mercure est ramené à l'état solide par un froid de — 40°, l'effet qu'il produit sur la main est tel, qu'il semblerait qu'on tient un corps brûlant; la peau est désorganisée. Dans les hivers rigoureux de la

Sibérie, il est ordinairement solidifié. On peut l'avoir sous cette forme en le plaçant au centre d'une masse d'acide carbonique solide : il se congèle aussitôt ; il est alors, comme le plomb, tendre, facile à couper, malléable et sonore.

Le mercure n'éprouve qu'une très légère altération de la part de l'air, à la température ordinaire. Il se ternit et donne naissance à une très petite quantité d'oxyde qui forme, avec un excès de mercure qui s'y unit, cette poudre grisâtre qui s'attache au verre.

Lorsqu'on le triture pendant longtemps, lorsqu'on l'agite avec de l'air et de l'eau, ainsi que le faisait Boerhaave, en attachant, à l'aile d'un moulin, un flacon contenant une petite quantité de ce métal, il se réduit en une poussière noire, qu'on regardait autrefois comme du protoxyde, et qu'on appelait *éthiops per se*. On sait aujourd'hui que c'est du mercure simplement divisé, dont la couleur est due à la grande ténuité de ses particules. Il en est de même du mercure *éteint* par l'eau, les graisses, le miel, tous les corps visqueux, le soufre, le sable, le vert pilé, etc., corps qui n'ont d'autre action sur ce métal que de le diviser.

Oxyde de mercure. — Ce n'est qu'à un degré de chaleur voisin de celui auquel il entre en ébullition, qu'il absorbe bien l'oxygène gazeux. Il se convertit alors en petites paillettes rouges, que les alchimistes nommaient *précipité per se, précipité rouge*, et qu'ils obtenaient dans l'*Enfer de Boyle*, c'est-à-dire en tenant le mercure plusieurs jours sur le feu dans un matras dont le col très allongé ne donnait passage à l'air que par une ouverture capillaire. « Si la découverte de l'oxydation du mercure à l'air, dit Gay-Lussac, était encore à faire, elle ne serait probablement pas faite aujourd'hui. Les anciens avaient une qualité précieuse qui manque aux hommes de nos jours ; cette qualité était la persévérance. »

Cet oxyde rouge, HgO, bien connu de Geber, est nommé par les modernes *deuxtoxyde*, *bioxyde* ou *peroxyde de mercure*, *oxyde mercurique*, ne peut résister à la chaleur rouge ;

il abandonne son oxygène, et le mercure reprend l'état métallique. Il est légèrement soluble dans l'eau; les médecins l'emploient souvent pour tuer la vermine; il est la base des *pommades du Régent* et de *Desault*, du *baume de Saint-Yves*, si renommés pour le traitement des ophthalmies chroniques. C'est un poison violent à petites doses. Valli lui a reconnu la propriété d'arrêter la fermentation du vin.

On le prépare habituellement en décomposant par la chaleur l'azotate de mercure renfermé dans un matras en verre posé sur un bain de sable. On chauffe jusqu'à cessation de vapeurs rutilantes. Il reste une poudre cristalline d'un rouge-brun orangé.

Ce bioxyde de mercure nous offre un nouvel exemple de polymorphisme. Ainsi, quand on le chauffe au-dessus de + 400°, température à laquelle il se décompose, il prend une couleur d'un brun violacé, et l'aspect cristallisé en petites aiguilles. L'agitation au moyen d'une baguette de verre suffit pour changer cette nuance brune en un rouge-aurore fort beau, ton que l'on recherche dans ce produit. Enfin, lorsqu'au lieu de l'obtenir par l'oxydation directe du métal, on le précipite de ses dissolutions salines par la potasse ou la soude caustique, il est jaune et amorphe. Sous cette dernière forme, il paraît avoir des affinités plus énergiques.

Bisulfure de mercure. — Cinabre artificiel. — Quand on chauffe le mercure avec le soufre en vase clos, les deux corps se combinent et produisent une poudre noire violacée, connue sous le nom d'*éthiops minéral*, qui se sublime en petites aiguilles d'un rouge brun à la voûte des vases. C'est alors le *cinabre artificiel* ou *bisulfure de mercure*, HgS, dont les Hollandais ont conservé pendant des siècles la fabrication secrète; ce n'est qu'à la suite de l'invasion de leur pays par les armées françaises que leur monopole a cessé.

Cette fabrication est du reste assez simple; on y procède de la manière suivante : on mêle et on expose à un feu modéré dans une chaudière de fer plate et polie 75 de soufre et

540 de mercure; il en résulte une masse noire violacée, connue sous le nom d'*éthiops minéral*, qu'on broie et qu'on projette par portions dans de grands vaisseaux sublimatoires. Ceux-ci se composent de deux pièces : l'une, en terre, qui forme le fond du vase, c'est celle qui est chauffée; l'autre, en fonte, lutée sur la précédente, qui reçoit le produit sublimé. L'orifice de cette dernière se bouche avec une plaque de fonte; c'est par là qu'on introduit dans l'appareil, rouge de feu, l'*éthiops minéral*. Ce n'est qu'après trente-six heures de feu que le cinabre est entièrement sublimé en cristaux d'un rouge-brun, fortement accolés les uns aux autres, et formant des pains d'une épaisseur variable.

On le broie sous des meules avec de l'eau de pluie pendant très longtemps; on sépare ensuite par lévigation des poudres de diverses ténuités, qui offrent jusqu'à vingt-quatre nuances distinctes d'un rouge éclatant et qui sont connues dans le commerce sous le nom de *vermillon*. C'est Albert-le-Grand qui démontra le premier, par la synthèse, dans le cours du treizième siècle, que le *cinabre* naturel est un composé de soufre et de mercure, car il remarqua qu'en sublimant le mercure avec le soufre, on produit du *cinabre* sous forme d'une poudre rouge, brillante.

Dès 1687, G. Schulz indiquait qu'il était possible d'obtenir le même produit en poudre fine par la voie humide. C'est ce que l'on fait aujourd'hui, en suivant les procédés donnés par MM. Kirchhoff, de Saint-Pétersbourg, et Brunner, de Berne, et auxquels MM. Jacquelain et Wehrle ont apporté de légères modifications. Les *vermillons* produits de cette manière sont beaucoup plus éclatants que ceux qui résultent du broyage et de la lévigation du cinabre artificiel; ils rivalisent avec les vermillons qui viennent de la Chine.

Le procédé suivant, dû à M. Brunner, donne les meilleurs résultats :

On triture ensemble dans un mortier de porcelaine 300 de mercure et 114 de soufre jusqu'à ce que le métal soit *éteint*, c'est-à-dire tellement divisé qu'on n'aperçoive plus ses glo-

bules à la loupe. On verse par petites portions à la fois, sur l'*éthiops minéral* ainsi produit, 450 d'eau dans laquelle on a dissous 75 de potasse caustique : on agite continuellement et on maintient le tout, dans un vase de fer, à une température de 45°. Après huit heures environ d'exposition à cette chaleur limitée, pendant lesquelles on a renouvelé l'eau à mesure de son évaporation, la masse, d'abord noire, se colore en rouge brun, puis passe rapidement au rouge carmin. Lorsqu'elle a atteint la nuance convenable, on la lave à plusieurs eaux et on en sépare par décantation le mercure non combiné. On sèche à une basse température.

On ne fabrique pas moins de 12,000 kilogr. par an de cinabre et de vermillon dans le département de la Seine; c'est une valeur de 1,080,000 fr. Mais on reçoit aussi, en France, du vermillon de Chine et d'Allemagne.

Variétés commerciales du vermillon. — Voici les caractères essentiels des espèces commerciales :

I. Vermillon de Chine. — En poudre très fine, d'une belle couleur rouge-cerise.

Il est très pur, et c'est encore le plus beau et le plus estimé. Il est d'un prix bien plus élevé que les autres.

Emballage. — Arrive en caisses de 80 à 90 petits paquets carrés et ronds, dans des papiers noirs, lisses, qui pèsent chacun de 37 gr.,5 à 44 gr.

II. Vermillon d'Allemagne, d'Illyrie ou d'Empire. — Poudre d'un rouge moins vif que celui de la Chine; sa nuance tire à l'orange.

Emballage. — Vient des mines d'Idria, en barils contenant deux poches de peau, du poids de 14 kilogr. environ et scellés du cachet autrichien.

III. Vermillon de France. — Poudre d'une nuance rouge très riche et plus éclatante que celle des deux précédents. Il est livré à divers degrés d'intensité de couleur et de finesse; une échelle de numéros et de marques sert à distinguer les qualités.

Emballages. — Est expédié en poches qui contiennent net 14 kilogr.

Il n'est pas rare de rencontrer, dans le commerce, des vermillons falsifiés avec des matières rouges, et même blanches, de moindre valeur, telles que : minium, sous-chromate de plomb, réalgar, colcothar, brique, talc, sulfate de baryte, résine de sang dragon. Le bon vermillon ne doit laisser aucun résidu quand on le chauffe au rouge dans une cuiller de fer; sa nuance ne doit pas changer par le contact de l'acide azotique; enfin il ne doit colorer aucunement l'esprit-de-vin qu'on fait bouillir sur lui.

Les peintres font un grand usage de cette couleur minérale dont les tons riches ne sont pas malheureusement d'une longue durée, car ils passent peu à peu au noir sous l'influence des rayons solaires et des émanations sulfureuses. Les Grecs le connaissaient sous le nom de *miltos*, les Romains sous celui de *minium*, et l'employaient comme couleur et comme fard. Les médecins des deux nations le délayaient dans des huiles pour en faire des frictions sur la tête et sur le ventre. N'oubliez pas que c'est une matière très vénéneuse.

Sulfates et azotates de mercure. — Quand on traite le mercure par l'acide sulfurique ou l'acide azotique, on peut, à volonté, produire l'un ou l'autre de ces oxydes. Ainsi, en employant de l'acide faible, un excès de métal, et agissant à une température peu élevée, il se forme toujours du sulfate ou de l'azotate de protoxyde. Le premier est en poudre blanche, peu soluble dans l'eau. Le second cristallise en petites aiguilles blanches, d'une saveur âcre et très désagréable. Celui-ci, traité par l'eau chaude, se dédouble en azotate acide qui reste en dissolution, et en un azotate bibasique $= AzO^5,2Hg^2O + HO$, qui apparaît en une poudre d'un jaune brillant. C'est le *turbith nitreux* des anciennes pharmacopées.

Si l'on fait réagir l'acide sulfurique ou azotique sur le mercure à une température plus élevée, en opérant avec de

l'acide concentré et en excès, c'est alors du sulfate ou de l'azotate de peroxyde qui se produit. Le premier est encore en poudre blanche très peu soluble. Le second cristallise fort difficilement.

Il est quelquefois employé par les peintres sous le nom de *jaune minéral*, mais la nuance jaune-citron qu'il fournit n'est pas susceptible d'une longue conservation; toutefois, mélangé avec d'autres couleurs, il donne, dans certains cas, des résultats très satisfaisants. Ainsi, broyé avec du bleu de Prusse, il produit des verts magnifiques. Souvent, dans le commerce de la droguerie, on lui substitue du sous-sulfate de plomb, qu'on obtient en chauffant le sulfate neutre, provenant des fabriques d'indiennes, avec son poids de litharge; lorsque la matière est en fusion tranquille, on la coule sur une table de marbre, et on la pulvérise. On l'appelle *jaune paille minéral*. C'est une couleur assez belle, très solide, qui couvre bien; mais elle noircit par les émanations sulfureuses.

Les deux azotates de mercure ont des usages industriels. Ils servent pour le secrétage des poils de lièvre et de lapin destinés à la confection des chapeaux; leur solution est connue des ouvriers sous le nom d'*eau-forte des chapeliers*. Ils sont aussi très employés pour la dorure des métaux, pour reconnaître la pureté des huiles d'olive, et pour préparer plusieurs médicaments caustiques. Ce sont de violents poisons, aux plus petites doses. Leur dissolution fait naître sur la peau des taches brunes, qui ne disparaissent que par la chute de l'épiderme.

Caractères distinctifs des sels de mercure. — Les sels de mercure, à base de protoxyde et de bioxyde, ont plusieurs caractères communs. Ainsi :

1. Ils ont tous une saveur métallique très désagréable et presque tous provoquent la salivation.

2. Tous sont décomposés par une chaleur modérée. Quand on les calcine dans un petit tube avec du carbonate de soude légèrement humecté, ils donnent des vapeurs mercurielles qui se condensent sur les parois froides du tubes, sous la

forme d'un abondant sublimé gris; il suffit de frotter celui-ci avec une baguette de verre pour en réunir les particules excessivement tenues en globules plus visibles.

Lorsqu'on opère sur de trop petites quantités de matières, ces globules ne sont pas apparents; dans ce cas, on place à l'ouverture du tube de calcination un papier sensibilisé par l'azotate ammoniacal d'argent. Les moindres traces de vapeurs mercurielles, absolument insuffisantes pour donner un dépôt perceptible, sont nettement accusées par la teinte foncée que prend le papier. (Merget.)

3. Tous sont réduits à l'état métallique par l'acide sulfureux, le protochlorure d'étain et une lame de cuivre. La poudre grisâtre qui apparaît dans ce cas est du mercure très divisé.

Lorsqu'on dépose, sur une lame de cuivre décapé, une goutte d'une solution neutre ou légèrement acide d'un sel de mercure, qu'on lave, après quelques instants, la partie humectée, et qu'on frotte avec un bout de papier la tache grise qui reste, elle prend l'éclat métallique et la blancheur de l'argent. Si l'on chauffe la tache, elle disparaît par suite de la volatilisation du mercure.

Si les liqueurs essayées ne contiennent pas des proportions de sels de mercure assez notables, on n'obtient plus que des nuances d'un caractère trop indécis pour en rien conclure. Dans ces cas douteux, où l'œil ne discerne aucune trace d'amalgamation, si celle-ci s'est produite à un titre quelconque, il suffit d'appliquer la lame de cuivre sur le papier sensibilisé par l'azotate d'argent pour obtenir une coloration brune, caractéristique de la présence du mercure. On peut, de cette façon, démontrer la présence de ce métal dans des solutions au 1/100000. (Merget).

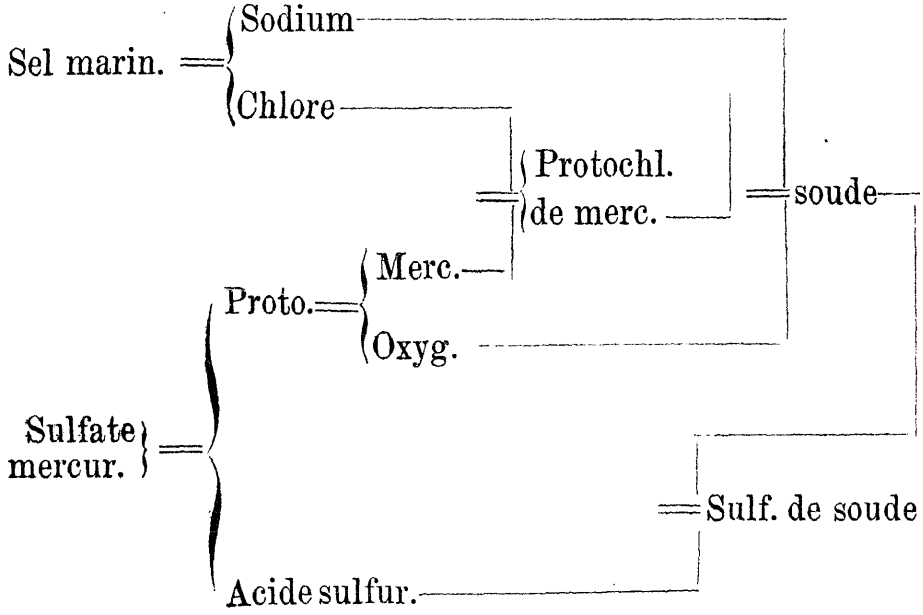
Voici maintenant les caractères différentiels des deux sortes de sels de mercure :

	Sels de protoxyde.	Sels de bioxyde.
Potasse ou soude	Préc. noir floconneux.	Préc. jaune orang.
Ammoniaque	id	— blanc.

	Sels de protoxyde.	Sels de bioxyde.
Chlore et acide chlorhydrique.	Préc. blanc, caillebotté, soluble dans un excès de chlore.	Pas de précipité.
Iodure de potassium.	— jaune-verdâtre, soluble dans un excès, mais avec dépôt de mercure métallique en poudre grise.	Précipité rouge-vermillon très beau, soluble dans un excès. La liqueur reste transparente
Perchlorure d'or.	— gris-noirâtre, d'or métallique.	Pas de précipité.

Chlorures de mercure. — Parmi les composés du mercure, les plus importants, et les plus anciennement connus, sont les deux chlorures dont la médecine tire un si grand parti.

1° Le *protochlorure*, que les alchimistes décorèrent d'une foule de noms plus ou moins ridicules, parmi lesquels on a encore conservé, pour l'usage vulgaire, ceux de *mercure doux* et de *calomélas*, est obtenu ordinairement par la calcination, dans un matras de verre placé au centre d'un bain de sable, d'un mélange de sel marin et de sulfate de protoxyde de mercure. Par suite de la double décomposition de ces deux substances, il se forme du sulfate de soude et du protochlorure de mercure, ainsi qu'on le voit par cette légende :



$$Hg^2O,SO^3 + NaCl = Hg^2Cl + NaO,SO^3.$$

Le protochlorure de mercure produit se sublime, à la voûte du matras, en belles aiguilles prismatiques, d'un blanc jaunâtre et très brillantes, qui se couchent les unes contre les autres, et forment une masse compacte qui se moule sur les parois du matras.

Ce composé, insipide et tout à fait insoluble dans l'eau, offre ce fait curieux, que sa poudre est d'un jaune-citron, c'est-à-dire d'une couleur plus foncée que ses cristaux. C'est là une anomalie, car, en général, la division des corps apporte une diminution dans leur coloration. Et ce qui n'est pas moins singulier, c'est que, lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique ou du chlore dans de l'azotate de protoxyde de mercure dissous, le précipité du protochlorure qui se forme au sein du liquide est d'une blancheur éclatante. On le désignait autrefois sous le nom de *précipité blanc.*

Il en est de même lorsqu'on fait arriver simultanément, dans le même espace, de la vapeur d'eau et du chlorure mercureux vaporisé; les vapeurs de ce dernier se déposent alors sous la forme d'une poudre fine et très blanche, parce que la vapeur aqueuse qui s'est interposée entre elles met un obstacle mécanique à ce qu'elles puissent se réunir en une masse cohérente. Ainsi obtenu, le protochlorure de mercure est très employé aujourd'hui sous le nom de *mercure doux à la vapeur.* C'est un Anglais, Josias Jewell, qui a indiqué, en 1810, ce mode de division, singulièrement perfectionné en 1822 par M. O. Henry, et, en 1842, par Soubeiran.

Le protochlorure de mercure est tellement insoluble qu'un gramme d'acide chlorhydrique, étendu de 50 litres d'eau, détermine un précipité très sensible dans une dissolution faible d'azotate de protoxyde de mercure.

2° *Bichlorure ou perchlorure.* — Lorsqu'on chauffe le sel marin avec du sulfate de bioxyde de mercure, dans un appareil semblable au précédent, ce n'est plus du protochlorure de mercure qu'on obtient, mais du *bi* ou *perchlorure de mercure* (chloride mercurique) :

$$HgO,SO^3 + NaCl = HgCl + NaO,SO^3.$$

Ce *perchlorure de mercure* est un poison redoutable, dont la découverte se perd dans la nuit des temps, et auquel les alchimistes firent jouer un grand rôle dans leurs recherches infructueuses de la pierre philosophale. L'Arabe Geber, dès le neuvième siècle, en indiqua la préparation. Un franciscain auvergnat du quatorzième siècle, Jean de Roquetaillade, en parle sous le nom d'*esprit blanc de mercure*, et le distingue déjà du *mercure blanc* ou protochlorure. Wallérius, au milieu du dix-huitième siècle, décrivait dix procédés différents pour l'obtenir. Jusqu'en 1793, les Hollandais conservèrent le monopole de sa fabrication. C'est Berthollet qui, le premier parmi les modernes, a établi d'une manière précise les différences chimiques qui existent entre les deux chlorures de mercure. Voici leur composition :

	Protochlorure.	Perchlorure.
Mercure,	84,94	73,82
Chlore,	15,06	26,18
	100,00	100,00
Formule,	Hg^2Cl	HgCl

Bien différent du protochlorure, le perchlorure de mercure est très soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, et il cristallise en aiguilles fines et déliées d'une grande blancheur. Obtenu par sublimation, il s'offre sous la même forme; il possède une saveur âpre et styptique très désagréable. Quelques centigrammes de sa poudre, introduits dans l'estomac, suffisent pour occasionner de vives douleurs, des nausées, des vomissements; il corrode très promptement les membranes avec lesquelles il est en contact, et détermine la mort, si son action n'est pas combattue par des moyens prompts et énergiques. C'est à cause de ces propriétés que les alchimistes le nommèrent *dragon* et *sublimé corrosif*.

MANGANÈSE.

La découverte de ce métal date de 1774, époque de la dissertation de Scheele sur le minéral alors appelé *manganèse*, et qu'il prouva être un oxyde métallique. On faisait d'ail-

leurs usage dans les arts des oxydes de sels de manganèse, avant d'avoir obtenu le métal pur qui est d'un blanc tirant sur le gris, semblable à la fonte de fer; il a un grand éclat, qu'il perd promptement par son exposition à l'air, et devient successivement gris, violet, brun et noir. Cette altération dans la couleur a lieu plus promptement encore quand on chauffe le métal avec le contact de l'air. L'eau le décompose avec énergie et rapidité.

Oxydes. — Suivant Davy, il n'existe que deux oxydes de manganèse, le protoxyde qui est olive et le peroxyde qui est noir. On ne fait usage que de ce dernier, et il importe au teinturier qui l'emploie à la production du chlore, de connaître les variétés qu'on en rencontre dans le commerce, parce qu'elles ne produisent pas toutes la même quantité de chlore. Voici le tableau rédigé par M. Dumas, d'après les analyses de M. Berthier, tel que le donne Julia Fontenelle dans son *Manuel du Blanchiment* : nous empruntons également à ce manuel le moyen chimique propre à reconnaître la quantité de chlore que peut fournir un poids donné de peroxyde de manganèse :

LOCALITÉS OU GISENT LES ESPÈCES DE MANGANÈSE EXAMINÉES	QUANTITÉ EMPLOYÉE	QUANTITÉ DE CHLORE PRODUITE	OBSERVATIONS
Manganèse pur	kil. 1	k. 0.7964	
De Crettnich, près Sarbruck		0.7525	
De Calveron (Aude) . . .		0.7658	Sans calcaire.
De Calveron (Id.)		0.5764	Avec calcaire.
De Périgueux		0.5179	
De Romanèche.		0.4692 à 0.5135	Celui dont on se sert le plus souvent contient 25 % de substances étrangères.
De Laveline (Vosges) . .		0.4648	
De Pesillo (Piémont) . .		0.4426	Noir sans calcaire.
De Pesillo (Id.)		0.3320	Noir avec calcaire.
De St-Marcel (Id.)		0.2789 à 0.3058	

N. B. Les peroxydes de manganèse de Calveron sans calcaire et celui de Crettnich s'approchent, comme on voit, du degré de pureté.

Essai. — Le peroxyde de manganèse, ou *suroxyde manganique*, comme on l'appelle quelquefois, pur, d'une pesan-

teur spécifique de 4°, se compose, suivant Davy, de 69 manganésium et 31 oxygène, tandis que l'oxyde olive est formé de 74 manganésium et 21 oxygène seulement. Ainsi, en admettant que le peroxyde noir se compose de :

Manganésium,	3gr. 5578
Oxygène,	2 0000
	5 5578

Cette quantité peut fournir 4gr.4265 de chlore, ou bien 1 lit.,3963 à 0°, sous la pression atmosphérique ordinaire de 76.

Ainsi, pour obtenir un litre de chlore, il faudrait 3gr.980 de cet oxyde de manganèse. Telle devra donc être la quantité de celui que l'on voudra essayer. On le réduira en poudre que l'on introduira dans un petit matras luté, fermé par un bouchon de liége, livrant passage à un tube recourbé et à un autre tube en S. Dès qu'on y aura versé l'acide hydrochlorique par ce dernier, on chauffera à une douce chaleur, et l'on recevra le chlore gazeux dans un flacon contenant un peu moins d'un litre de lait de chaux; vers la fin de l'opération, on augmente le feu, de manière à faire bouillir l'acide hydrochlorique, afin de faire passer le chlore des vaisseaux dans le lait de chaux. L'opération terminée, l'on ajoute au chlorure de chaux obtenu une quantité d'eau suffisante pour former un litre de liqueur, dont le titre chlorométrique indiquera la quantité exacte du chlore qu'il contient.

Nous devons faire ici une autre remarque dans l'intérêt du fabricant, c'est que la bonté du peroxyde de manganèse ne se calcule point seulement par la quantité de chlore qu'il produit, mais par celle d'acide hydrochlorique qu'il exige pour cette production. Il est en effet des manganèses qui contiennent depuis 10 jusqu'à 30 0/0 et même au-delà du carbonate de chaux, de baryte, etc., qui s'unissent à l'acide hydrochlorique et le saturent en pure perte pour la fabrication du chlore; ce qui, exigeant une plus grande quantité de cet acide, augmente les frais, qui ne peuvent être compensés que par l'achat à prix inférieur de ces peroxydes de manganèse.

Le proto-hydrochlorate d'étain a la propriété d'absorber une portion de l'oxygène du peroxyde de manganèse, ce qui le rend susceptible de se dissoudre dans l'acide hydrochlorique, et c'est sur cette propriété qu'est basé le rongeant sur les fonds solitaires, par l'oxyde de manganèse.

Les oxydes de manganèse, combinés avec les tissus de matière végétale, produisent, selon l'état de concentration, des nuances canelle, solitaire et brune.

Les *sels de manganèse* sont presque tous solubles dans l'eau, et leur dissolution dans ce liquide, traitée avec les alcalis fixes, dépose un précipité de couleur blanche ou rougeâtre qui passe très promptement au noir par son exposition à l'air. On se sert, le plus habituellement, en teinture, des sulfate, acétate et hydrochlorate de manganèse; le carbonate de manganèse ternit la nuance de l'oxyde dans l'impression des toiles peintes, lorsqu'il se forme accidentellement.

Le protosulfate de manganèse s'obtient en dissolvant du carbonate de manganèse dans l'acide sulfurique. Il cristallise en aiguilles soyeuses qui ne s'altèrent pas à l'air, quelquefois en prismes tetraèdres aplatis et en lames très larges entremêlées les unes avec les autres. La pesanteur spécifique de ces cristaux est de 1.834. On peut former le persulfate en distillant de l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse; en lavant le résidu avec de l'eau, on obtient une liqueur rouge-violâtre, qui tient en dissolution le persulfate de manganèse. Cette dissolution, qui cristallise difficilement, se prend en une gelée, mais évaporée à siccité, elle fournit des croûtes salines, minces, qui se précipitent successivement de la surface et qui sont difficilement déliquescentes.

Le sulfate de manganèse que l'on trouve dans le commerce est une poudre grossière, rosée et plus ou moins jaunâtre, suivant qu'elle contient plus ou moins de sulfate de fer. Ce sulfate est toujours impur et mêlé de sulfate de chaux. Il sert à préparer l'acétate de manganèse, et s'emploie pour teinture pour les couleurs solitaires sur coton.

L'acide acétique dissout très lentement le manganèse et son carbonate. La dissolution d'*acétate de manganèse* cristallise aisément en tables rhomboïdales. Les cristaux sont rougeâtres, transparents, et ils ne s'altèrent point à l'air. Leur saveur est astringente et métallique. Ils se dissolvent dans 3 fois 1/2 leur poids d'eau froide, ils sont également solubles dans l'alcool. On peut même former cet acétate en versant dans une solution de 100 parties de sulfate de manganèse, 156 parties d'acétate de plomb, ou, ce qui est bien meilleur marché, 110 parties d'acétate de chaux. On filtre ensuite pour séparer le sulfate de plomb ou de chaux qui s'est précipité; l'acétate de manganèse, ainsi obtenu par la chaux, est d'un assez bas prix pour remplacer avantageusement le sulfate et l'hydrochlorate de manganèse.

Le manganèse se dissout à la manière ordinaire dans l'acide hydrochlorique. Cette dissolution donne difficilement des cristaux d'*hydrochlorate de manganèse;* mais par l'évaporation, elle se change en une masse saline, déliquescente, qui est soluble dans l'alcool. En traitant le protoxyde ou le carbonate de manganèse par l'acide hydrochlorique, on obtient, à l'aide d'une évaporation lente, des cristaux prismatiques, en tables allongées à six faces, qui sont d'un rouge foncé et transparents. Leur saveur est caustique et laisse sur la langue une impression salée. Ils attirent promptement l'humidité de l'air. Chauffés, ils éprouvent la fusion aqueuse, perdent leur eau, et à une chaleur rouge, la plus grande partie de leur acide. L'eau et l'alcool dissolvent l'un et l'autre au-delà de leur poids de ce sel. La dissolution alcoolique brûle avec une flamme rouge. La pesanteur spécifique des cristaux est de 1.56.

L'hydrochlorate de manganèse, que l'on rencontre dans le commerce et qui s'obtient en saturant par la chaux le résidu de l'opération du chlore est très impur. On s'assure qu'il contient de l'hydrochlorate de chaux en versant dans la dissolution du sulfate de soude en léger excès, ce qui détermine au bout de quelque temps un précipité de sulfate de chaux. 100 parties en poids de ce précipité lavé et séché re-

présentent 175 parties d'hydrochlorate de chaux cristallisé. Si l'on ajoute au résidu de l'opération de chlore, mis dans une chaudière en fonte, un excès d'oxyde de manganèse et qu'on chauffe, en remuant, jusqu'au bouillon; si l'on retire le tout de la chaudière pour le mettre dans un vase de plomb, et qu'on y ajoute, en remuant, du carbonate de manganèse humide jusqu'à ce que la liqueur refuse d'en dissoudre, qu'on laisse déposer et qu'on filtre; que dans le liquide claire on verse 15 à 30 grammes de solution de sulfate de soude par litre, on obtiendra, en laissant déposer, une solution d'hydrochlorate de manganèse qui peut servir à tous les besoins de l'atelier, pour la teinture des étoffes avec le manganèse.

Le *carbonate de manganèse* se forme quelquefois accidentellement, dans l'emploi des autres sels de manganèse en teinture, et on l'obtient toujours aisément en mettant du carbonate de potasse ou de soude dans une dissolution de nitrate ou de sulfate de manganèse. Il se précipite en une poudre blanche, qui, en se desséchant, acquiert une légère nuance de jaune. Ce sel est insipide et inaltérable à l'air; il ne se dissout pas dans l'eau.

OUTREMER.

Parmi tous les ouvrages qui traitent l'*outremer*, nous avons trouvé que le *Traité des matières colorantes de M. Schutzenberger* donnait le plus de détails. Comme pour d'autres produits, nons donnons textuellement le travail de M. Schutzenberger et nous ne pouvons trop féliciter cet illustre savant d'avoir trouvé toutes les matières nécessaires pour traiter ce chapitre d'une manière aussi intéressante.

La belle matière colorante bleue connue dans le commerce sous le nom d'outremer artificiel est une des plus remar-

quables conquêtes que l'industrie doit à la chimie. Cette importante découverte date de 1826. Elle a eu pour résultat la création d'une branche de fabrication qui se développe d'année en année. Elle n'est pas due au hasard, mais elle fut la conséquence des recherches dirigées dans un but déterminé et appuyées sur des bases scientifiques solides. Depuis des siècles en effet on employait, mais dans la peinture fine seulement, une poudre d'un bleu pur magnifique, préparée en pulvérisant un minéral naturel extrêmement rare, le lazulite ou lapis lazuli, dont l'outremer actuellement en usage n'est que la reproduction artificielle.

Nous devons donc avant tout, faire l'histoire du produit naturel dont l'étude analytique a guidé les prévisions de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale et les recherches couronnées de succès des Guimet et des Gmelin.

Outremer naturel. — Synonymes (lazulite, lapis lazuli ou simplement lapis, zéolite bleue. Ne pas confondre avec le lazulite du Vésuve et celui de Weber ou de Klaproth). — On ne connaît pas encore les lieux précis d'où s'extrayait la quantité assez considérable de l'azulite importé annuellement en Europe. On cite assez vaguement l'Inde, la Perse et la Chine. On s'accorde généralement à indiquer la grande Bukharie, l'île de Haï-Nan, dans la mer de Chine, et surtout les environs du lac Baïkal en Sibérie (Laxmann), où il se trouve non en roche, mais en blocs roulés.

Le lazulite se rencontre aussi dans des filons accompagnant de la chaux carbonatée blanche; souvent aussi il est mélangé à de la pyrite de fer, au mica doré et argentin, au sulfate de chaux, au quartz, quelquefois au grenat et à une substance ressemblant au feldspath, dans laquelle plusieurs minéralogistes ont cru reconnaître le lazulite blanc.

D'après Patrin (témoignage d'un marchand qui avait visité l'exploitation de la Grande-Bukharie), le lazulite y est disséminé dans un granit gris, en petites masses qui ne dépassent pas le volume de la tête. Dans le commerce, la

roche plus ou moins riche en lazulite porte le nom de lapis, quoiqu'elle n'en contienne souvent que le tiers ou le quart de sa masse.

Le lazulite proprement dit, bleu, pur et isolé, et presque transparent sur les bords, il est fragile, et cependant sa dureté est égale à 5,5, il raye le verre; sa cassure est grenue, quelquefois lamelleuse et toujours cristalline. Il est rarement en cristaux nets. Ces derniers dérivent du système régulier et présentent la forme de dodécaèdre rhomboïdaux (collection de l'Ecole des mines), ou de prismes hexaèdres provenant non d'un cas de dimorphisme, mais de l'allongement des faces rhombes du dodécaèdre régulier. Sa densité est de 2,959 en cristaux et de 2,76 à 2,96 en poudre, selon sa pureté.

Au chalumeau il fond difficilement en un globule d'abord bleuâtre, mais devenant rapidement blanc; avec le borax il se dissout avec effervescence et donne un globule transparent. Grillé et jeté dans les acides minéraux, il y forme une gelée assez épaisse. La poudre du lazulite résiste à l'action d'une solution saturée d'alun et aussi à celle de l'acide acétique (vinaigre distillé). Ces deux caractères et surtout le dernier, établissent une distinction très nette entre l'outremer naturel et les produits artificiels bleus qui s'en rapprochent par leur composition.

La composition du lazulite outremer a été déterminée par Klaproth qui n'y a pas trouvé de soude, Margrave qui y a méconnu l'alumine, Clément et Désormes, Varrentrapp et Field.

L'analyse de Clément et Désormes est généralement considérée comme représentant la vraie composition du produit.

Le tableau suivant, qui donne les résultats obtenus par les divers expérimentateurs, prouve que ce minéral n'a pas une composition constante.

	KLAPROTH	GMELIN	CLÉMENT ET DÉSORMES	VARRENTRAPP
Silice.	46,00	49,00	36,80	45,40
Alumine	14,15	11,00	34,80	31,67
Soude	0	0	23,20	9,09
Potasse	0	8,00	0	0
Carbonate de chaux. .	28,00	0	3,1	0
Sulfate de chaux . . .	6,5	0	0	0
Chaux	0	16,00	0	3,52
Acide sulfurique . . .	0	2	0	5,89
Soufre	0	0	3,1	0,95
Fer	0	0	0	0,52
Sesquioxyde de fer . .	3,0	0	»	0
Chlore	0	0	»	0,42
Eau.	0	0	»	0,12
Perte.	2,0	10,00	»	»

L'analyse de Field conduit aux rapports suivants entre les éléments :

$$6[3SiO^3.NaO.Ac^2O^3],INaS.$$

Ancienne notation :

$$O=8;\ S=16 : Na=23;Si=21;\ Al=13,75.$$

Le plus beau lazulite est réservé pour la gravure, la bijouterie et la mosaïque de Florence. Celui qui est moins riche en couleur sert à la décoration des appartements de luxe. C'est surtout sous le rapport de la fabrication de l'outremer qu'on recherchait le lazulite. A cet effet la pierre est grillée, plongée encore chaude et à plusieurs reprises dans du vinaigre ou de l'alcool, puis pulvérisée. Le vinaigre est destiné à dissoudre la gangue calcaire. La poudre est pétrie à chaud avec un mastic composé de poix, de cire et d'huile de lin que l'on broie sous l'eau tiède. L'eau ne tarde pas à se colorer en bleu ; on décante, et l'outremer qui se dépose est de première qualité. On continue ainsi jusqu'à ce que l'eau ne fournisse plus après repos qu'une poudre gris de lin nommée cendre d'outremer. L'outremer de première qualité se vendait 125 fr. l'once. D'après les renseignements fournis au comité de chimie par M. Daniel Kœchlin, Schouch, l'outremer naturel a été employé pour l'impression des tissus avant la découverte de Guimet. Dès 1820, M. Blondin à la

Glacière avait fixé le bleu de lapis lazuli sur étoffes, avec le blanc d'œuf, procédé qui a reçu depuis une si grande extension.

Outremer artificiel. — Historique de sa découverte.

Les différentes phases de la découverte de l'outremer artificiel sont très nettement indiquées dans l'excellent rapport de M. Stas, publié à la suite de l'exposition universlle de 1855. J'aurai l'occasion d'emprunter à ce travail, ainsi qu'à celui de M. Hoffmann sur l'exposition de Londres en 1862, une foule de données utiles et intéressantes.

En 1814 Tassaert observa le premier la formation d'une matière bleue dans les fours à soude de la fabrique de Saint-Gobain. M. Kuhlmann, de Lille, reconnut plus tard la génération d'un composé analogue dans les fours à calcination du sulfate de soude. Vauquelin démontra par l'analyse et la comparaison des propriétés, l'identité de la substance de Tassaert et de l'azulite, et il fut ainsi conduit à entrevoir la possibilité de la synthèse de cette précieuse matière colorante.

En 1824, la Société pour l'encouragement de l'industrie nationale fonda un prix de 6,000 francs en faveur de celui qui découvrirait un procédé pratique pour préparer l'outremer artificiel à un prix ne dépassant pas 600 francs le kilogramme.

En janvier 1827, M. Guimet, ancien élève de l'Ecole polytechnique, annonça à l'Académie des sciences que le problème était résolu. Son procédé fut confié à deux membres de l'Académie et est resté secret même jusqu'à ce jour. Une importante fabrique, fondée sous les auspices et la direction de M. Guimet, eut pendant longtemps en France le monopole de cette préparation. Le prix de la matière colorante s'est rapidement abaissé de 600 francs qu'il était au début, à 30 fr. en 1831.

Peu de temps après la communication de M. Guimet, M. Christian Gmelin, professeur de chimie à Tubingue, ré-

clama la priorité de la découverte et publia un procédé. M. Mérimée, rapporteur, a reconnu la simultanéité des résultats obtenus par les deux chimistes, mais décerna le prix à M. Guimet, parce que seul il avait réalisé la partie pratique du concours.

Le docteur Leverkus établit, en 1834, une usine d'outremer à Wermelskirchen, près de Cologne; en 1838, MM. Leykauf et Heine en fondèrent une à Nuremberg. En France on vit également surgir des établissements de ce genre, mais les procédés y ont été importés d'Allemagne.

Des diverses variétés d'outremer au point de vue de leurs caractères physiques et chimiques.

L'outremer naturel est un produit constant par ses caractères physiques et chimiques. Sa couleur est toujours celle du bleu pur et il résiste toujours également bien à l'action de l'acide acétique ou d'une solution d'alun.

L'outremer artificiel ne peut être considéré comme complètement identique avec lui, car il est toujours décomposé par l'acide acétique et ne résiste pas indéfiniment à l'alun. Cependant, d'après Vauquelin, l'échantillon retiré par Tassaert des fours à soude se rapproche beaucoup sous ce rapport du composé naturel. La teinte du produit fabriqué peut ne pas être celle de la poudre de lazulite.

La comparaison des divers échantillons fabriqués par des procédés différents, comparaison qui a été faite sur une grande échelle lors des expositions universelles a montré qu'ils varient notablement, tant sous le rapport de la nuance que sous celui de la stabilité. On a aussi observé que ces deux facteurs ont entre eux une certaine relation.

Au point de vue de la couleur on divise les outremers en diverses espèces, qui sont :

1° Les outremers d'un bleu pur et foncé comme celui du lazulite.

2° Les outremers d'un bleu plus pâle et même légèrement teintés de vert avec un éclat remarquable.

3e Les outremers à reflet violacés ou rosés.

4° L'outremer vert qui n'a pas d'éclat.

Ce dernier se formant, nous le verrons plus loin, comme premier terme de fabrication, au moins dans certains procédés, on conçoit qu'en ménageant les actions qui font passer l'outremer vert à l'état d'outremer bleu, on puisse parvenir à produire toutes les nuances intermédiaires entre le vert et le bleu.

M. Roerh, de Clarenthal, près de Wiesbaden (Nassau), a exposé en 1855 trente-six échantillons offrant des teintes graduées entre le vert et le bleu pur.

Ces couleurs, suivant les nuances qu'elles possèdent, se comportent différemment quand on les soumet à l'essai usité pour apprécier leur richesse. En effet, lorsqu'on les mêle avec des corps blancs, elles ne donnent pas toutes les mêmes résultats au point de vue de la conservation de leurs couleurs propres et de leur richesse. Ainsi, tandis que les outremers bleus purs ou bleus verdâtres mélangés au blanc de zinc s'affaiblissent proportionnellement à la quantité de blanc ajouté, les violets et les violets rosés perdent presque entièrement leur teinte, même avec des quantités relativement restreintes d'oxyde. Ce phénomène singulier ne s'observe pas lorsqu'on remplace l'oxyde de zinc par du sulfate de baryte, du carbonate de baryte ou de chaux, du talc, le sulfate de chaux, l'albâtre pulvérisé. Ces substances incorporées à un outremer quelconque lui conservent sa teinte propre.

M. Barreswil a le premier indiqué ce mode d'essai.

L'ensemble des propriétés chimiques des outremers artificiels se rapproche beaucoup de celui du lazulite. Ainsi ils se comportent de même sous l'influence de la chaleur et des acides forts. Lorsqu'on verse sur l'outremer un excès d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et en même temps une odeur irritante qui provoque les larmes,

analogue à celle qu'on observe en décomposant un polysulfure alcalin par un excès d'acide fort. Le liquide qui reste est laiteux et gélatineux, il passe trouble à travers les filtres. Ce trouble est dû à du soufre libre ; il est plus considérable pour l'outremer bleu que pour l'outremer vert.

Aucun produit artificiel ne réalise, d'une manière absolue, la condition de résister à l'action d'une solution d'alun. Les uns sont décolorés au bout de très peu de temps, les autres exigent une demi-heure ou jusqu'à trois ou quatre heures, au maximum. Ceux qui résistent le moins, sont l'outremer vert, le bleu pur ou le bleu teinté de vert. Les violets ou violets rosés sont beaucoup plus stables. Dans ces conditions, l'outremer bleu violacé passe, avant de se décolorer, au bleu pur et au bleu teinté de vert, tandis que le rosé garde sa teinte propre jusqu'au moment de la décoloration complète. Tous les outremers associés à l'albumine et à l'huile sont stables sous l'influence de l'air, de la lumière et des alcalis.

Selon Breunlin, l'outremer est beaucoup plus facilement mouillé par l'eau, lorsqu'il a été préalablement traité par l'alcool étendu.

Composition des outremers. — Un grand nombre d'analyses d'outremers artificiels, bleus ou verts, ont été faites, non seulement pour déterminer la composition élémentaire du corps, mais surtout pour établir d'une manière définitive la formule rationnelle et la constitution de cet intéressant produit.

Les résultats obtenus présentent des divergences sensibles. Ainsi le rapport entre la silice et l'alumine peut varier de $\frac{100}{78\,8}$ à $\frac{100}{67.6}$, selon la nature du kaolin employé. Le soufre qui se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré, et que les auteurs désignent par S*a*, a été trouvé égal à 0,5 p. 100 par Elsner et 5,89 0/0 par M. Ritter. Le soufre qui se précipite ou S est 0,34 selon M. Ritter et 9 ou 10 0/0 d'après M. Boeckmann.

Ces différences ne sont pas de nature à prouver que le composé bleu peut avoir une constitution variable. Il est au contraire très probable qu'elles ne dérivent que d'un excès de l'une ou de l'autre partie intégrante, dont la présence jusqu'à une certaine limite n'est pas de nature à nuire à la teinte.

Comme on le verra dans la discussion suivante, dont nous empruntons les éléments à l'excellent résumé publié sur l'outremer par M. Scheurer-Kestner dans le *Répertoire de chimie*, on est loin d'être définitivement fixé sur la véritable constitution de l'outremer.

Les parties essentielles et dominantes sont le silicium, l'aluminium, le sodium, le soufre et l'oxygène.

Le fer et le calcium ne sont qu'accidentels et n'interviennent pas dans la production du bleu. En effet, Brunner a préparé la couleur avec des matières premières complètement exemptes de fer et de chaux. Du reste, la quantité de ces corps est si minime, qu'il serait difficile de leur attribuer un rôle capital; ils n'apparaissent que comme impuretés qu'il est difficile ou impossible d'éviter toutes les fois que l'on opère en grand. Malgré cela, les fabricants ont observé que le fer est, jusqu'à un certain point, favorable au développement de la couleur, passé lequel il devient nuisible.

Rappelons seulement en passant que MM. Urenles, Guyton de Morveau, Pruckner, Varrentrapp et Elsner envisageaient le fer comme élément nécessaire.

Quelques auteurs ont fait dériver la couleur bleue de l'outremer d'une modification bleue du soufre : cette opinion ne s'appuie que sur une hypothèse gratuite, et n'est pas sérieusement soutenable; d'autres admettent l'existence d'un sulfure bleu d'aluminium. Mais alors le chlore, en agissant sur le sulfure, devrait engendrer du chlorure d'aluminium, ce qui n'a pas lieu (Gentele). Dans cette même expérience, il ne se produit pas non plus de chlorure de silicium. Il paraît certain, d'après cela, que l'outremer renferme le silicium et l'aluminium à l'état de silicate d'aluminium, tel que le four-

nit le kaolin, d'autant plus que, dans la préparation, ce silicate n'est pas soumis à une action capable de le décomposer. Les proportions relatives de la silice et de l'alumine peuvent varier dans certaines limites. Il est encore certain qu'une partie du sodium est combinée à de l'oxygène. Mais la soude se trouve-t-elle dans l'outremer sous forme de silicate double ou en combinaison avec un oxacide du soufre (acides sulfurique, sulfureux ou hyposulfureux)? Ou bien encore est-elle combinée à la fois et en partie à l'acide silicique et à un oxacide? C'est ce qu'il est impossible de décider dans l'état actuel de nos connaissances. Toutes ces opinions ont été soutenues par les divers auteurs qui ont écrit sur cette question.

La seule chose établie sur des bases certaines, c'est qu'une partie du sodium est unie à du soufre sous forme de sulfure (poly ou monosulfure), et que ce sulfure alcalin est chimiquement combiné au silicate d'alumine ou au silicate double d'alumine et de soude. En effet, on ne peut expliquer autrement, en l'absence de sulfures d'aluminium ou de silicium, le dégagement d'hydrogène sulfuré par les acides, et, d'un autre côté, un simple mélange d'un sulfure alcalin avec un silicate alumineux par lui-même incolore ne pourrait donner naissance à la belle couleur bleue de l'outremer.

Enfin M. Gentele a montré que le sulfure alcalin de l'outremer résiste beaucoup mieux à l'action des agents désulfurants et oxydants, tels que la potasse caustique bouillante, la dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse, le mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude, que s'il était seul.

Quant à la composition du sulfure lui-même, les analyses citées plus loin ne sont pas de nature à nous donner sa véritable composition, depuis que l'on sait, par les expériences de M. Guignet, que l'outremer renferme du soufre libre, éliminable par le sulfure de carbonate.

Il nous reste à voir comment le silicium, l'aluminium, l'oxygène, le soufre et le sodium, reconnus et généralement

admis comme nécessaires à la formation du composé bleu, sont groupés; mais avant de passer en revue les opinions émises sur ce point, nous donnerons le tableau des principales analyses, publié par M. Scheurer-Kestner, tableau qui résume les travaux les plus récents sur cette question.

	VARRENTRAPP	ELSNER	BRUNNER	BREUNLIN		BŒCKMANN	
Silice.	46,60	40,00	32,54	37,40	40,90	28,82	29,32
Alumine	23,30	29,50	25,25	29,99	34,18	38,89	37,64
Soude.	21,46	23,00	16,91	14,89	16,17	16,09	14,14
Sodium	»	»	»	»	»	3,11	0,83
Soufre *a*	1,68	0,05	11,63	1,98	2,20	2,08	2,00
Soufre *b*		3,05		7,10	8,45	7,51	8,21
Potasse	1,75	»	»	»	»	»	»
Fer	1,06	»	»	»	»	»	»
Chaux.	0,02	»	»	0,47	0,82	»	»
Acide sulfurique .	3,08	3,04	2,37	2,33	1,30	»	»
Chlore	trac.	»	»	»	»	»	»
Oxyde de fer. . .	»	0,01	3,24	»	»	»	»
Oxygène	»	»	9,04	»	»	»	»
Argile.	»	»	»	2,83	1,46	2,90	4,31

Brunner envisage l'outremer comme une combinaison du silicate d'alumine du kaolin employé à sa fabrication, avec 20,157 0/0 de sulfate de soude et 17,421 0/0 de sulfure de sodium.

M. Breunlin admet la préexistence dans les deux produits, vert et bleu, d'un silicate double d'alumine et de soude, uni à du pentasulfure de sodium dans le bleu et à du bisulfure dans le vert.

M. Ritter partage la même opinion quant au silicate double; mais ce dernier serait, d'après lui, non seulement combiné à un polysulfure, mais à un hyposulfite de sodium. Il cherche à appuyer cette opinion, en prouvant que les gaz qui se dégagent lorsqu'on traite l'outremer par un acide contiennent de l'acide sulfureux. Il soumet à cet effet la poudre bien lavée à l'eau, à l'action d'une dissolution chlorhydrique d'émétique ou d'acide arsénieux qui retient l'hydrogène

sulfuré, et laisse passer le gaz sulfureux. Il a ainsi trouvé 0,567 0/0 d'acide sulfureux qui ne peut dériver que d'un hyposulfite ou d'un sulfite.

J'ai moi-même décomposé de l'outremer bien lavé à l'eau chaude, par de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, dans une atmosphère d'acide carbonique. Les gaz dégagés étaient entraînés par un courant d'acide carbonique et se rendaient, après avoir passé par un tube rempli de coton, dans un flacon laveur contenant de l'eau. Le liquide aqueux s'est rapidement troublé par dépôt de soufre, comme cela arrive lorsqu'on mélange de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. Enfin, M. Reinhold Hoffmann ayant fait digérer de l'outremer avec de l'acide acétique et de l'acétate de plomb, a démontré la production d'hyposulfite de plomb, qu'il sépare par la potasse caustique. En précipitant ensuite le plomb et la silice par l'acide sulfurique, on obtient une liqueur qui donne les réactions de l'acide sulfureux.

De là il résulte que l'existence d'un composé oxygéné du soufre est au moins très probable, mais il n'est nullement prouvé qu'elle est nécessaire à la constitution de la couleur. D'après M. Ritter, en calcinant un mélange de kaolin de Cornouailles avec du sulfate de soude et du charbon et en évitant le contact de l'air, on obtient une masse brune rougeâtre dont l'eau sépare du polysulfure de sodium, et il reste une poudre jaune composée d'un silicate double d'aluminium et de sodium uni à du sulfure de sodium et renfermant :

Silice,	39,06
Alumine,	31,17
Soude,	14,75
Potasse,	1,60
Sulfure de sodium (mélange à équivalents égaux de mono et de bisulfure ?)	12,97
Sulfure de fer,	0,11

En remplaçant le sulfate de soude par du sulfate de po-

tasse, on n'obtient après lavage qu'un composé incolore, formé de silice, d'alumine et de potasse.

Silice,	39,16
Alumine,	33,84
Potasse,	27,04

L'outremer blanc ou la masse brute, grillée au contact de l'air avec du soufre, devient d'abord vert, puis bleu. D'après M. Gentele, l'agent actif dans cette circonstance est l'acide sulfureux, qui peut aussi être remplacé par du chlore; l'acide sulfureux ou le chlore enlèveraient du sodium au monosulfure, le feraient passer à l'état de polysulfure; en même temps il se produit du sulfate de potassium avec du soufre libre ou du chlorure de potassium. Si dans cette expérience on évite l'accès de l'air, le produit est vert, car il manque encore, dans les idées de l'auteur, le composé oxygéné du soufre (hyposulfite) qui ne prendra naissance que par l'action de l'oxygène sur le polysulfure.

Bien qu'il nous soit pénible de laisser dans le vague une question aussi importante, nous devons, faute de données suffisantes, nous arrêter dans cette discussion qui ne peut aboutir à faire connaître la véritable constitution des outremers. Nous pouvons espérer cependant que de nouveaux travaux viendront jeter quelque éclat sur ces ténèbres. En tenant compte des intéressantes observations de M. Guignet, on sera à même d'éviter les erreurs commises avant lui.

Préparation de l'outremer.

Le procédé de M. Guimet est, nous l'avons déjà dit, resté secret jusqu'à présent.

Procédé de M. Gmelin. — On se procure de l'hydrate de silice et d'alumine; le premier en fondant ensemble du quartz bien pulvérisé avec quatre fois autant de carbonate de potassium, en dissolvant la masse fondue dans l'eau et précipitant par l'acide chlorhydrique; le second en précipitant une solution d'alun par l'ammoniaque. Ces deux oxydes

doivent être lavés soigneusement à l'eau bouillante. Après cela on détermine la quantité de terre sèche qui reste après qu'on a chauffé au rouge une quantité de précipités humides. L'hydrate de silice employé par M. Gmelin contenait 66 0/0 de silice anhydre, l'hydrate d'alumine 32,4 de terre anhydre.

On dissout ensuite à chaud, dans une lessive de soude, autant de silice qu'elle peut en dissoudre, et on détermine la quantité dissoude. On prend sur 72 parties de cette dernière (silice anhydre) une quantité d'hydrate d'alumine qui contienne 70 0/0 d'alumine sèche, on l'ajoute à la dissolution de silice et on évapore le tout ensemble en remuant constamment jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une poudre humide.

Cette combinaison de silice, d'alumine et de soude est la base de l'outremer qui doit être teinte maintenant par du sulfure de sodium, ce que l'on fait de la manière suivante. On met dans un creuset de Hesse, pourvu d'un couvercle fermant bien, un mélange de deux parties de soufre et de une partie de carbonate de soude sec. On chauffe peu à peu jusqu'à ce que, à la chaleur rouge moyenne, la masse soit bien fondue; on projette alors ce mélange en très petite quantité à la fois au milieu de la masse. Aussitôt que l'effervescence due aux vapeurs d'eau cesse, on y jette une nouvelle portion. Après avoir tenu le creuset pendant une heure au rouge modéré, on l'ôte du feu et on le laisse refroidir. Il contient de l'outremer mêlé à du sulfure de sodium qu'on enlève par l'eau. S'il y a du soufre en excès, on le chasse par une chaleur modérée. Dans le cas où toutes les parties de l'outremer ne sont pas également colorées, on peut séparer les parties les plus belles, après les avoir réduites en poudre très fine, par le lavage avec de l'eau.

Ou bien on mélange parties égales de silice et d'alumine précipitées et supposées sèches, de carbonate de soude et de soufre, avec une quantité de lessive de soude caustique suffisante pour dissoudre la silice; le mélange est introduit dans

un creuset et séché, porté au rouge vif et maintenu à cette température pendant une heure. La masse, d'abord d'un gris bleuâtre clair, devient d'un beau bleu par le grillage. Le kaolin de Saint-Yriex mis à la place de l'alumine donn un résultat moins beau en couleur à cause de la présence du fer.

Procédé de M. Robiquet. — On chauffe un mélange de 2 parties de kaolin, 3 parties de soufre et 3 parties de carbonate de soude sec, dans une cornue en grès lutée, jusqu'à disparition des vapeurs; on brise la cornue après refroidissementet on lave la masse poreuse verte qu'on en retire. La poudre bleue ainsi obtenue est encore une fois calcinée au rouge pour expulser l'excès de soufre.

Procédé de M. Tiremond. — Ce chimiste prescrit de fondre 1075 parties de cristaux de soude dans leur eau de cristallisation et d'y mêler, par agitation, d'abord 5 parties de réalgar, puis de l'hydrate d'alumine précipité par du carbonate de soude et lavé une fois (une quantité correspondante à 7 parties d'alumine sèche), et enfin un mélange de 100 parties de kaolin pulvérisé et 221 parties de fleur de soufre. On dessèche et on chauffe dans un creuset fermé, d'abord lentement, puis jusqu'au rouge vif. La masse doit être fritée, mais non fondue. Après le refroidissement on la grille, on la lave à l'eau froide, on grille encore une fois la poudre bleue verdâtre, dans un espace où l'air n'arrive pas librement, au rouge sombre et en remuant pendant une à deux heures.

Procédé publié par M. Pruckner de Hoff. — Cette méthode est, parmi celles que nous avons citées jusqu'à présent, la seule pratique, industriellement parlant; elle a été appliquée pendant plusieurs années, mais elle est généralement abandonnée aujourd'hui. Elle a, en effet, l'inconvénient d'exposer les ouvriers aux émanations de l'acide sulfureux, formé lors de la calcination au contact de l'air, du mélange de bisulfure de sodium, de carbonate de soude et d'argile, dans des mouffles chauffées au rouge sombre. Cette

calcination doit s'effectuer sous une agitation continuelle, ce qui rend la main-d'œuvre considérable.

De l'argile très alumineuse et aussi exempte de fer que possible est délitée et purifiée par lévigation, comme dans les fabriques de porcelaine. D'un autre côté on mélange :

Sulfate de sodium,	100 parties.
Charbon de bois pulvérisé,	33 —
Chaux éteinte à l'air,	10 —

Ce mélange est introduit sur la sole d'un fourneau à réverbère et recouvert d'une couche de trois à quatre centimètres de chaux. Dès que le mélange est en fusion, on brasse vivement, et on puise le sulfure de sodium formé pour le couler dans les moules. On dissout dans l'eau bouillante, on laisse clarifier et le liquide est saturé à chaud par du soufre et concentré jusqu'à une densité de 1,30 (25° AB); il contient alors 25 0/0 de bisulfure sec. On emploie 40 à 50 parties de soufre pour 100 parties de bisulfure sec. On emploie 40 à 50 parties de soufre pour 100 parties de protosulfure fondu. Cette dissolution est conservée pour l'usage; c'est un mélange de bisulfure, d'hyposulfite et de carbonate de soude.

On évapore 50 kilogrammes de ce liquide à consistance siropeuse, dans des chaudières plates, et on ajoute une quantité d'argile lavée, humide, correspondant à 12^{k},500 d'argile sèche. On brasse, on ajoute 500 grammes de sulfate de fer exempt de cuivre et on évapore à siccité en brassant. On réduit en poudre et on charge dans des moufles de 0^{m},50 à 0^{m},60 de largeur sur 0^{m},30 à 0^{m},35 de hauteur et 0^{m},80 de profondeur, placés dans des fourneaux à réverbères appropriés, en formant une couche de 0,^{m}06 à 0^{m}08 d'épaisseur. On porte au rouge et on laisse trois quarts d'heure, en renouvelant les surfaces et en donnant libre accès à l'air. La masse se colore successivement en brun, rouge, vert et bleu. Trop peu de chaleur ne donne pas de bleu, trop en altère la beauté. On défourne, on lave à l'eau qui dissout du sulfure de sodium, on dessèche, on pulvérise finement et on calcine par 5 ou 6 kilogrammes à la fois, dans des moufles de 0^{m},45

à $0^m,50$ de large et $0^m,80$ à $0^m,90$ de profondeur, à une chaleur rouge peu intense, en renouvelant fréquemment les surfaces jusqu'au moment où la couleur est devenue d'un beau bleu, ce qui dure une demi-heure à trois quarts d'heure.

On retire et on laisse refroidir sur des plaques de granit. Il arrive souvent que la couleur prend par le refroidissement plus de feu et de beauté.

Le produit est alors pulvérisé sous des meules de granit et séparé par lévigation en plusieurs numéros.

Nous extrayons du rapport de M. W. Hofmann les lignes suivantes; elles donnent de précieux renseignements sur la fabrication en grand de l'outremer par les nouveaux procédés.

La première opération consiste à faire un mélange intime de kaolin, de soufre et de carbonate de soude, auquel on ajoute souvent une certaine quantité de sulfate de soude conjointement avec du charbon de bois et de la colophane. Tous ces ingrédients doivent être réduits en poudre très fine, excepté la colophane qui est ajoutée en morceaux de la grosseur d'une noix. Pour obtenir un bleu foncé et pur, on augmente la proportion de sulfate de soude, et l'opération est conduite de façon à fixer le plus possible de soufre (8 à 10 0/0).

D'un autre côté, pour les bleus violacés capables de résister à l'alun, on augmente la dose du carbonate de soude aux dépens du sulfate, et le kaolin est mélangé à de la silice en poudre, de façon que la silice et l'alumine soient dans les rapports de 65 à 35.

Le tableau suivant donne la composition de deux mélanges pour la préparation du bleu d'outremer foncé. Le premier, donné par M. Stas dans son rapport sur l'exposition de 1855, renferme à la fois du sulfate et du carbonate; le second de M. Furstenau, directeur d'une manufacture d'outremer à Cobourg, ne contient que du carbonate de soude.

	I (STAS).	II (FURSTENAU).
Kaolin	37	32,2
Sulfate de soude anhydre	15	0,0
Carbonate de soude	22	29,8
Soufre pur	18	33,2
Charbon de bois	8	19,0
Colophane	0	19,0

Ces ingrédients sont bien mélangés et introduits dans 150 à 200 creusets dont chacun peut contenir 24 à 30 livres du mélange; les creusets sont empilés les uns sur les autres dans un four ou bien dans de larges moufles de terre réfractaire, rangés deux par deux au-dessus de la grille d'un four à deux étages. Le premier compartiment reçoit directement l'action du feu, tandis que le second n'est chauffé que par les gaz de la combustion avant leur passage dans la cheminée. Avec le premier mélange la température du four doit être élevée très lentement jusqu'au rouge sombre et maintenue 48 heures à ce point. Pour le second mélange, au contraire, M. Furstenau recommande une élévation rapide de température jusqu'au point de fusion d'un alliage formé de parties égales d'or et d'argent, et on maintient 5 à 6 heures jusqu'à ce qu'un échantillon retiré du four offre après refroidissement une couleur verte. On laisse alors la température s'abaisser graduellement, pendant 28 à 36 heures, en fermant toutes les issues du four.

Le point principal est de maintenir un degré de chaleur convenable : une température trop élevée liquéfie la masse; si elle pêche par excès contraire, le sulfate de soude ne se réduit pas, les polysulfures ne prennent pas naissance et l'outremer est également manqué. Une opération bien réussie fournit une masse verte, friable ou seulement légèrement agglutinée. On pulvérise et on introduit la poudre dans un moufle en fer fermé par un couvercle et on chauffe de nouveau pendant huit heures, à une température modérée produite par la chaleur perdue du four à calcination. Le produit obtenu est finement pulvérisé et lavé aussi complètement que possible, pour éliminer les sels solubles, puis desséché.

Si la matière ne présente pas encore la couleur bleue requise, on la soumet à une espèce de torréfaction dans un four à réverbère, chauffé au rouge naissant. L'oxygène est absorbé et une partie du soufre est enlevé sous forme d'acide sulfureux. On continue le grillage, jusqu'à ce qu'un échantillon refroidi ne soit pas plus foncé que le précédent. Enfin on lave, on broie et on sèche. Le broyage se fait sous des meules semblables à celles qui servent à pulvériser le feldspath dans les manufactures de porcelaine. Le plus grand soin est nécessaire dans cette opération, car l'extrême ténuité est une condition exigée pour l'outremer qui doit servir à l'impression. L'eau employée au lavage doit être aussi pure que possible et exempte de chaux, cette substance tendant à se précipiter sur l'outremer et à en altérer la nuance.

D'après M. Reinhold Hoffmann, directeur de la fabrique de bleu à Marienberg (Allemagne), les procédés actuels de préparation se classent de la manière suivante, si l'on néglige les variations de proportions et de la forme des fours et des creusets.

1° Procédés employant du kaolin, du sulfate de soude et du charbon.

2° Procédés employant du kaolin, du sulfate de soude du charbon, du carbonate de soude et du soufre.

3° Procédés employant du kaolin, de la silice, du charbon, du carbonate de soude et du soufre.

Le produit brut fournit par le premier procédé, qui est le plus ancien, est généralement un peu fritté par suite de l'emploi d'une température très élevée, sa couleur est verte avec une teinte bleue superficiellement. Il est facile d'en séparer des portions uniformément vertes, après le broyage et le lavage, qui peuvent être livrées au commerce. La variété verte, mélangée à du soufre et soumise à l'action de la chaleur en présence de l'air, se convertit en bleu par suite de l'action qu'exerce l'acide sulfureux.

Cette méthode fournit spécialement un bleu clair contenant de 6 à 8 0/0 de soufre.

Le second procédé diffère du premier par l'addition du soufre et du carbonate de sodium. L'opération doit être faite à une température aussi basse que possible. Elle fournit un produit brut vert, de texture friable et tellement poreuse, qu'il absorbe facilement l'oxygène; aussi après le refroidissement du four, trouve-t-on une grande partie convertie en outremer bleu. Il est donc difficile de préparer l'outremer vert commercial par ce moyen. En ajoutant du soufre à l'outremer bleu imparfait, ainsi obtenu, et en opérant comme ci-dessus, on développe un bleu achevé qui diffère de celui du premier procédé par une teinte plus foncée et une plus grande richesse de couleur. Les phénomènes observés varient, du reste, avec la proportion de sulfate de sodium qui se trouve remplacé par du carbonate et du soufre. A mesure que les deux derniers corps augmentent dans le mélange, le produit brut acquiert après refroidissement une coloration bleue de plus en plus intense, et le bleu achevé, ne réclamant plus un deuxième traitement au soufre, peut être obtenu dans la première période. Les bleus ainsi préparés contiennent de 10 à 12 0/0 de soufre.

Les bleus des deux premières méthodes ne peuvent résister à l'action d'une solution saturée d'alun.

Le procédé n° 3 ne diffère du second que par la silice en plus; elle doit être employée dans un grand état de division.

Le produit brut est alors toujours bleu et le traitement au soufre peut être négligé. L'outremer ainsi préparé diffère des autres par sa résistance à l'alun qui est d'autant plus grande qu'il contient plus de silice; il se distingue encore par une teinte rougeâtre dont l'intensité croît également avec la dose de silice. Cette teinte rougeâtre devient surtout sensible, si l'on mélange des échantillons préparés par les trois moyens avec une proportion égale d'une matière colorante blanche.

Le procédé n° 3 donne pour beaucoup d'applications un composé supérieur, mais il offre bien des difficultés pratiques dérivant surtout de la tendance qu'ont les mélanges renfermant de la silice, à se fritter dans le four.

Nous terminons cette partie de l'histoire de l'outremer en transcrivant textuellement les détails d'une opération industrielle, tels que les a publiés M. Carimantran dans le *Moniteur scientifique.*

Spécification et nature des matières de la fabrication.

Les matières premières que l'on fait réagir entre elles pour obtenir le bleu d'outremer sont deux métalloïdes, le soufre et le charbon; deux sels, le sulfate de soude anhydre et le sel de soude du commerce, à 90° alcalimétriques couverts, bien sec; enfin, une matière minérale, c'est le kaolin de Cornouailles (Angleterre) ou l'argile blanche d'Allemagne.

Soufre. — Le soufre doit être aussi pur que possible. A cet effet, il ne faut employer que celui qui a la forme de canons. La fleur de soufre ne convient pas parce qu'elle est acide.

Charbon. — Le charbon de bois, provenant d'essences dures, est choisi en petits morceaux, bien nets, le plus calciné est le meilleur. On donne la préférence à celui des fabriques d'acide pyroligneux. Le gros fraisil ou menu de ces fabriques a toutes les qualités requises.

Sulfate de soude. — Le sulfate de soude doit êrre anhydre, aussi blanc et aussi exempt de fer qu'il est possible de l'obtenir des fabriques où l'on décompose le sel marin.

Au reste la variété qu'on appelle riche dans le commerce est celle qui convient généralement; mais celle qui, n'étant pas bien calcinée, retient encore de l'acide sulfurique en excès, ne produit qu'un très mauvais résultat.

Sel de soude. — J'ai dit que le sel de soude doit marquer

90° à l'alcalimètre; de plus il convient de rechercher celui qui est le plus riche en soude caustique. J'ai toujours constaté une grande supériorité dans celui des fabriques de Marseille sur les autres provenances commerciales.

Kaolin. — Cette substance nous vient en grande partie du pays de Cornouailles, en Angleterre. On la paye communément de 7 à 8 francs les 100 kilogrammes, poids brut, pour poids net à prendre au port du Havre. On en tire également d'Allemagne; mais je n'ai eu à travailler que sur les sortes de Cornouailles. Ce n'est cependant pas à dire que nos fabricants français soient forcément tributaires de l'Angleterre pour ce produit, car j'en ai rencontré, dans plusieurs de nos départements, des gîtes abondants d'une aussi belle qualité, notamment en quelques localités de la Nièvre, à Arquian, Saint-Pierre-le-Moustier.

Quoiqu'il en soit, la matière première employée est le kaolin anglais; ce n'est pas, à proprement parler, un kaolin comme celui qui sert à la fabrication de la porcelaine. On sait que cette espèce est en général formée de grains de quartz ou de sable, de petits fragments de silicates à diverses bases et d'une argile kaolinique qui en forme la partie essentielle.

Telle est celle que l'on exploite à Saint-Yriex; elle ne réussit pas pour l'outremer. Le kaolin qui nous occupe n'est simplement que cette argile kaolinique, abstraction faite des petites quantités de potasse, de soude, d'oxyde de fer et de magnésie, qu'elle présente.

Voici le résultat moyen de plusieurs analyses que j'ai faites, des bonnes sortes de ce kaolin. Elles renferment sur 100 parties :

Eau,	13,00
Silice,	47,50
Alumine,	35,00
Oxyde de fer,	1,30
Potasse,	2,50
Magnésie et perte,	0,70
	100

Mais dans la pratique du métier, on n'a pas besoin de recourir à l'analyse pour s'assurer des qualités de la matière. On l'apprécie aisément aux caractères extérieurs suivants : c'est une poudre blanche agrégée en fragments friables, douce, presque onctueuse au toucher, se laissant polir avec le doigt; malaxée avec l'eau, elle donne une pâte tenace et très liante. En somme, celle qui est la plus blanche est aussi la meilleure.

Ayant ainsi défini la nature des éléments du bleu, je passe aux manipulations qu'il faut leur faire subir. Nous entrons dans la manufacture. Le travail comprend 14 opérations :

1° La calcination du kaolin;
2° La pulvérisation des composants;
3° La pesée, le mélange ou les masses;
4° L'empotage des masses en creusets;
5° L'enfournement des creusets;
6° La cuite;
7° Le défournement et le dépotage du vert;
8° Le lavage du vert;
9° La dessiccation du vert;
10° La torréfaction et sulfuration du vert ou le bleu;
11° Le broyage du bleu;
12° Le lavage à fond du bleu;
13° La mise aux cuves de dépôts;
14° La dessiccation finale.

La calcination du kaolin.

Comme l'indique l'analyse précédente, le kaolin renferme jusqu'à 13 0/0 d'eau chimiquement combinée, et il faut l'en débarrasser complètement, parce que cette eau est tout à fait nuisible à la réaction des composants. A cet effet, on l'introduit et on le tasse modérément dans des creusets en terre refractaire de $0^m,30$ de hauteur, sur $0^m,20$ de diamètre,

qu'on laisse couverts, et que l'on place à cheval les uns sur les autres dans le four même où se fait la cuisson du vert, et dont, par conséquent, je remets la description à cet article. Par raison d'économie, on emploie de préférence, pour cette calcination, les creusets que de trop fortes fêlures rendent impropres à tout autre usage, d'autant du reste, que ces fêlures, en permettant à l'air de pénétrer à travers la matière, n'en facilitent que mieux l'incinération des substances organiques, dont la présence est également contraire à la production du bleu. Ainsi disposés, les creusets sont chauffés lentement jusque vers le rouge un peu vif, pendant six heures. On soutient le feu à cette température durant le même laps de temps; puis on laisse refroidir; 30 à 36 heures après, les creusets sont maniables. Le kaolin est parfaitement anhydre, il a pris une teinte légèrement rosée, due à la peroxydation de la très petite quantité de fer qu'il renferme, mais il est resté friable, et on l'écrase encore facilement entre les doigts. Il devra toujours en être ainsi; autrement, s'il était devenu dur à ne pouvoir être pulvérisé de la sorte, c'est que l'ouvrier aurait poussé la chaleur trop loin; ce qui est nuisible.

Mais je suppose la matière cuite au degré voulu; on la dépote alors, et on la met en réserve pour la broyer au fur et à mesure des besoins. Afin qu'elle ne puisse pas reprendre d'humidité à l'atmosphère, on l'enferme dans des barriques soigneusement foncées qu'on tient en lieu sec. En opérant ainsi avec 360 creusets de la dimension que j'ai indiquée, chargeant chacun 4k,500, on obtient environ 1k,400 de kaolin anhydre. On a brûlé pour cela de 20 à 22 hectolitres de coke de gaz.

Ce n'est qu'au commencement de la campagne, et seulement pour se mettre en avance, que l'on fait quatre à cinq cuites de cette force. Après cela, l'on a soin, à chaque cuite de vert, d'y réserver un certain nombre de creusets pour y calciner la quantité de kaolin présumée nécessaire pour l'opération subséquente. Il y a toujours économie à procéder ainsi : 1° parce que l'on n'a pas à craindre d'outrepasser le

degré de chaleur nécessaire pour amener le kaolin au point de cuisson convenable, ce point étant justement celui qui donne le vert parfait; 2° parcequ'on place avec avantage ces creusets fêlés de kaolin aux endroits du four où les coups de feu compromettraient la réussite de ceux du vert.

Pulvérisation des composants.

Les composants ne réagissent entre eux qu'à la condition d'avoir été préalablement amenés à un grand état de division et de mélange intime. Leur pulvérisation s'exécute au moyen de meules verticales ou broies dont l'agencement n'offre rien qui diffère de celui des meules à plâtre, à ciment et matières analogues: seulement je dirai que le mieux est de les avoir en fonte; celles de pierre ou de granit ont l'inconvénient de se creuser et de s'user intégralement, tandis que celles de fonte, restant toujours planes, exercent une friction uniforme.

Pour produire journellement 300 kilogrammes de bleu, il convient d'avoir quatre broies, à deux paires de meules chacune de $0^m,90$ de hauteur, sur $0^m,22$ de large, la première pour le kaolin, la deuxième pour le sulfate de soude et le sel de soude, la troisième pour le soufre et la quatrième pour le charbon, celle-ci entourée d'un cercle pour éviter sa poussière extrêmement volatile autant que désagréable à respirer.

Il faut un homme pour le service de chaque broie. Le soufre, le kaolin, le sulfate de soude et le charbon se laissent facilement pulvériser en tout temps. Il n'en est pas de même pour le sel de soude, substance très hygrométrique qui se pelotonne sous les meules pour peu qu'il fasse humide. On évite cet inconvénient en le tenant chauffé à l'avance sur une plaque de fonte montée sur un fourneau à proximité de la broie. Les tamis dont on se sert pour passer les matières sont de simples cadres en bois légers de $0^m,50$ de long, $0^m,30$ de large avec un rebord de $0^m,15$, foncées d'une toile en laiton à trame très fine. Pour éviter les déperditions autant

que l'insalubrité des poussières, chacun de ces tamis est placé dans un coffre fermé par un couvercle à charnière; il glisse à frottement doux sur deux coulisseaux savonnés, cloués à quelques centimètres au dessus de ce couvercle, et l'ouvrier assis lui imprime le mouvement de va-et-vient au moyen d'un manche qui passe par une petite ouverture pratiquée sur le devant de ce coffre.

Chacun des composants étant ainsi réduit : le kaolin et le soufre à l'état de poudre impalpable, le sulfate de soude, le sel de soude et le charbon à l'état de poudre fine seulement, on les met séparément dans les barriques pour l'usage.

La pesée, le mélange ou les masses.

On a un arche ou pétrin en bois, on y met :

Kaolin,	50 kil.
Sulfate de soude,	19
Soufre,	25
Charbon de bois,	12
Sel de soude,	28
En tout	134 k. de mat.

que l'on remue en tous sens avec une petite pelle à main, et pour achever de rendre ce mélange très intime, après l'avoir ainsi brassé, on le passe sous une broie, et on le tamise avec un tamis à trame moins serrée que ceux ci-dessus décrits. Telle est la composition du bleu, ou, plus exactement, du vert d'outremer. Il n'y a pas à s'écarter de la moindre quantité de ces doses, qu'une longue pratique a déterminées mathématiquement.

En langage d'usine, ce brassin de composition pesant 134 kilogrammes s'appelle une masse, et cette masse remplit 30 creusets. Comme le four est construit pour recevoir 360 de ces creusets, il en résulte qu'il faut faire successivement 12 masses pareilles, soit 1608 kilogrammes de composition pour avoir la charge d'une cuite.

Il pourrait sembler au lecteur qu'on aurait plus d'avantage de faire d'une seule opération ce brassin de 1608 kilogrammes, plutôt que de s'y prendre à douze fois successives pour l'obtenir. Il n'en est cependant pas ainsi : pour qu'il soit aisé de mêler intimement les matières, il est nécessaire de procéder par petites portions ou masses de la force de celles que je viens d'indiquer plus haut. Car, dès qu'ils sont mis en contact, le soufre et la soude caustique du sel tendent à se combiner pour former du sulfure de sodium. De cette réaction naissante, résulte une élévation de température qui serait assez considérable pour déterminer la fusion, puis l'empâtement et même l'inflammation de la masse, si, trop volumineuse pour être manipulée rapidement en tous sens, on ne pouvait combattre cet échauffement par l'aération d'un brassage énergique.

Empotage.

Au fur et à mesure qu'une masse est faite, on l'empote chaude encore, avec cette seule précaution : qu'après avoir rempli les creusets jusqu'au ras du bord, on ne les tasse pas autrement qu'en leur imprimant de légères secousses, sur les flancs (et de la paume de la main), et on les porte au four.

Renfournement des creusets, ou la cuite du vert.

La grille a $0^m,60$ de large, sa longueur est égale à celle de la sole, 4 mètres. Elle est composée de quatre rangées de barreaux de forme dite à couteau, ayant chacun 1 mètre de long. La fonte de ces barreaux est choisie de la nature la plus réfractaire.

Les porte-barreaux ou chenets sont fixés à $0^m,50$ du carrelage ou sole du cendrier. Une bonne précaution est de donner à cette sole la forme d'une cuvette de $0^m,06$ à $0^m,10$ de profondeur, afin d'y entretenir de l'eau pendant l'opération. La vapeur, en rafraîchissant constamment la grille, l'em-

pêche de fondre, ce qui arrive souvent quand l'ouvrier l'a trop chargée, ou qu'il a négligé de la débarrasser des machefers dont elle est engluée.

Sole dallée en carreaux réfractaires. — Son niveau est à $0^m,40$ au-dessus de la grille. Elle mesure 4 mètres de long et 3 mètres de large (de chaque côté de la grille), ce qui lui donne 16 mètres de superficie, portant, empillés sur cinq à six rangs, jusqu'à la voûte, environ 360 creusets de la dimension de ceux dont nous avons précédemment parlé.

Autel ou hérisson de briques réfractaires bordant la sole dans toute sa longueur. — Il est de $0^m,36$ plus haut que le carrelage. Il est d'écran à la première ligne des creusets, et les protège contre la trop grande ardeur du feu qui autrement les ferait tous fondre.

Voûte très serrée en coins et couteaux réfractaires. — Elle se lute à $1^m,60$ au-dessus de la sole, et se ferme à $2^m,10$ au-dessus de la grille du foyer, ce qui fait $0^m,50$ de flèche.

Carneaux ou conduits de fumée, de $0^m,15$ carrés, de section transversale, montant verticalement, et par le milieu des parois latérales du four. — L'épaisseur de ces murs est trois briques; arrivés à la hauteur du dessus du carrelage de la voûte, ces carneaux se coudent perpendiculairement à leur première direction, et viennent aboutir face à face et deux à deux, dans un conduit ou rampant collecteur, de $0^m,40$ de section, établi sur le milieu de la voûte, et qui de là donne dans la cheminée.

Comme les vapeurs sulfureuses que dégage la matière des creusets sont aussi délétères pour les hommes que pour la végétation, il faut que cette cheminée soit très élevée; le moins qu'on puisse lui donner pour éviter les plaintes du voisinage, c'est 30 mètres, même si l'usine se trouve encore distante de plus de 500 mètres des habitations.

Il existe une embrassure de porte de la hauteur d'un homme, pratiquée dans la paroi du fond du four, et qui fait

face à celle du foyer : c'est par cette embrasure qu'on entre dans le four pour y placer les creusets.

Pendant la cuite, elle est fermée par un mur en briques sèches, extérieurement crépi de mortier de terre.

D'après la description que je viens de donner, le lecteur familier avec la construction des fourneaux verra que toutes les dispositions de celui-ci concourent à y établir un tirage très lent, une réverbération uniforme sur la sole, et par suite une température d'égale intensité sur tous les points. Les creusets étant, comme je l'ai dit, remplis à bords couverts du mélange, on les ferme et on les porte dans le four. Leurs couvercles sont de simples rondelles épaisses de $0^m,015$, faites de la même terre réfractaire, et soigneusement dressées. Il est, en effet, très important qu'elles s'appliquent en parfaite coïncidence sur l'orifice des vases; autrement, dès le début de la cuite, l'air pénétrant dans leur intérieur y brûlerait le soufre et le charbon; et l'on n'aurait aucun résultat de l'opération.

Par contre on se garde bien de les luter, car la tension des gaz qui s'échappent de la matière les ferait infailliblement éclater.

On commence l'empilage à partir du pied des murs dans lesquels montent les carneaux, pour finir aux autels.

Les creusets du premier rang sont adossés contre ce mur, équidistants l'un de l'autre d'un intervalle de $0^m,05$ à $0^m,06$, ou seulement à pouvoir y passer aisément la main de côté. Ils sont posés sur leur fond, à même la sole.

Sur ce premier rang, on en bâtit un second, mais en sens inverse, c'est-à-dire que chaque creuset a l'orifice tourné vers la sole, et de manière que son axe passant par le centre de l'intervalle ménagé entre les deux inférieurs qui lui servent de base, sa rondelle s'y appuie solidement et bien également.

On procède de même pour le troisième, le quatrième et le cinquième rang jusqu'à la voûte.

Les creusets du troisième rang reposent donc leur rondelle sur le fond de ceux du second, et ainsi de suite.

Cette manière de monter les piles a pour objet d'établir autour des creusets une continuité de petites arcades par où le calorique circule très uniformément.

Conduite du feu.

Le combustible employé est uniquement du coke. Celui des usines à gaz est préféré à toute autre sorte, à cause de la facilité avec laquelle il s'allume, et surtout parce que son ardeur, moins vive que celle du coke, cuit dans les fours, permet mieux au chauffeur de régulariser la température; enfin, il encrasse moins le foyer.

Il est tout à fait essentiel à la réussite du vert que, pendant les douze premières heures de la cuite, le feu soit mené avec une extrême douceur. Durant cette période, la température des creusets ne doit pas excéder 250° environ.

A cet effet, on met sur la grille, au milieu, cinq à six pelletées de charbon de bois bien embrasé; par dessus on jette du coke concassé en morceaux de la grosseur d'un œuf, et l'on en garnit le foyer dans toute sa longueur, jusque à peu près le tiers de la hauteur de son cuvelage; cela fait, on mure l'entrée du cendrier jusqu'au premier chenet par un parapet de briques que l'on pose à plat, sans les jointer de mortier.

Au moyen de cet artifice, l'air ne pénétrant sous la grille que difficilement, et en minces filets par les interstices de ces briques, le feu ne se propage qu'aussi lentement qu'il est nécessaire.

Toutes les heures, on jette un rang de briques. A la douzième, le cendrier est ouvert en plein. A ce moment, il faut atteindre le degré de volatilisation du soufre.

L'ouvrier détache alors, à l'aide d'un pique-feu, les machefers qui empâtent les parois du foyer et de la grille; après

ce nettoyage, il fait une nouvelle charge de coke jusqu'au tiers de la hauteur du cuvelage.

La vapeur du soufre en ébullition s'enflamme autour des couvercles des creusets. Cette combustion élève rapidement la température, et, six heures après cette deuxième charge, sans avoir besoin de pousser le feu davantage, les parois du four sont rouge-cerise.

Les creusets ont cessé de dégager des flammèches bleuâtres, on fait une troisième charge de coke, qu'on monte cette fois jusqu'aux deux tiers du cuvelage.

A partir de ce moment jusqu'à la quarante-huitième heure, l'ouvrier charge toutes les dix minutes, et ne cesse d'activer son feu par de fréquents dégrillages qu'il pratique, sans ouvrir la porte du foyer, en passant entre les barreaux un ringard à crochet plat, recourbé, et façonné en fer de lance. Comme il est encore d'un mètre plus long que le foyer, pour la facilité de sa manœuvre, ce ringard est monté sur une roulette qui le transporte, à la volonté de la main, d'un bout à l'autre de la grille.

Enfin, les creusets comme les parois du four reflètent le rouge très clair, presque blanc : l'opération est alors arrivée à son terme.

On mure de nouveau le cendrier, on repasse de la terre dans toutes les fissures du four, et on le laisse refroidir aussi lentement qu'on l'a chauffé, pendant dix-huit heures. Ce laps de temps écoulé, on abat successivement et d'heure en heure, d'abord chaque rangée de briques du mur du cendrier, ensuite deux à la fois, et par ordre de correspondance, les registres des ouvreaux pratiqués au bas des carneaux ascendants, on éventre le mur de la porte de service du fond.

Toutes ces précautions doivent être minutieusement observées pour ramener les creusets, par graduations insensibles, à la température ordinaire. Un brusque refroidissement les fait gercer. Traités ainsi, ils peuvent résister à trente opérations.

En somme, on peut entrer dans le four 38 heures après qu'on a cessé de chauffer.

Défournement et dépotage du vert.

Le défournement est un travail extrêmement pénible pour les ouvriers.

L'atmosphère du four est chargée de vapeurs d'acide sulfureux qui affectent douloureusement les yeux et les organes de la respiration. Pour les préserver, autant que possible, de l'action délétère de ce gaz, il faut s'astreindre à s'entourer le nez de linges mouillés.

Exposé au contact de l'air à une température peu élevée au-dessus de l'ordinaire, le vert est pyrophorique. Une fois commencée, sa combustion se propage rapidement, et la couleur se détériore. En conséquence, comme les creusets sont défournés chauds au point qu'on ne peut les manier qu'avec des tampons, on se garde bien de les découvrir avant qu'ils soient complètement refroidis, ce qui a lieu une heure après leur sortie du four.

Si la cuisson a été conduite avec tous les ménagements voulus, les creusets sont uniformément remplis (à la même hauteur qu'occupait la composition) par un pain d'un vert d'herbe foncé, lustré, à texture grenue, friable, légère et parsemée de marbrures d'un bleu d'azur de toute beauté. Au contraire, a-t-on chauffé trop fort et trop vivement, la masse est caverneuse, scoriacée, dure; la couleur, d'un ton sale, vire au noir, et les veines de bleu ont disparu.

Cependant, si bien dressés et appliqués que soient les couvercles sur l'orifice des creusets, comme, d'autre part, on ne peut les luter par la raison que j'ai exposée, ils laissent toujours de petits interstices par où l'air a pénétré pendant le refroidissement du four; aussi, presque tous les pains sont-ils mouillés à leur surface d'une légère couche de cendres à demi fritée. C'est du vert désulfuré par combustion et revenu à l'état de silicate aluminico-sodique. A l'aide d'un

couteau, l'on détache soigneusement cette croûte d'impuretés.

La matière contractant peu d'adhérence avec les parois du vase, le dépotage en est aisé. Il suffit de lui imprimer quelques secousses de haut en bas pour que le pain se détache d'un seul bloc.

Le produit ainsi obtenu est immédiatement porté sous les meules à composition, et on le broie grossièrement, mais sans le tamiser.

Lavage du vert.

En cet état, le vert renferme une forte proportion de différents sels, sulfate, sulfite, hyposulfite, chlorure, mono & polysulfure de sodium. Pour le débarrasser entièrement de ces sels qui ternissent sa nuance et lui communiquent l'odeur fétide de l'hydrogène sulfuré, on le lave à fond, à grande eau bouillante par agitation énergique, repos et décantations successives d'heure en heure dans des cuves tronc-coniques appelées barattes, qui mesurent $1^{m},30$ de hauteur, 1 mètre de diamètre au fond et $0^{m},70$ à l'ouverture.

L'agitateur est un bâton taillé en forme d'aviron. La décantation se fait au siphon. Lorsque quelques gouttes de la dernière eau de lavage mises à évaporer sur une plaque de verre n'y laissent pas de résidu sapide, le produit est dit purgé. On le laisse alors se bien tasser au fond des barattes pour qu'il rende, en se comprimant, le plus d'eau possible, et pour achever de l'égoutter, on le jette ensuite sur des filtres. Ce sont des tonneaux à double fond percés de trous et garnis d'une couche de paille recouverte d'une toile à tissu serré.

Dessiccation du vert.

Rien de particulier à dire de cette opération. On la pratique le plus simplement en chauffant le produit dans des chaudières de fonte exposées directement à la flamme d'une

grille. La forme de ces chaudières peut varier. Cependant, un plateau formant capsule de 3 mètres de diamètre avec $0^m,40$ de flèche au centre de sa concavité, offre plus d'aisance à la manœuvre de la spatule qu'une chaudière moins large et plus profonde. Mieux encore est d'appliquer à cette dessiccation la chaleur perdue des fourneaux à torréfacteurs. A cette fin, contre et sur la largeur de la paroi postérieure de chacun de ces fourneaux, au niveau même du carrelage du carneau abducteur de la fumée, et lui faisant suite immédiatement, on construit une galerie qu'on recouvre d'une plaque de fonte à rebords rectangulaires élevés de $0^m,15$ à $0^m,20$. Etalée sur ces plaques, et de temps à autre retournée et labourée au rateau, la pâte se dessèche rapidement et sans frais.

Torréfaction du vert ou le bleu.

A 110°, le vert est anhydre. Pour le transformer en bleu, il n'y a plus qu'à le griller. Mélangé avec une certaine proportion de soufre dans un courant d'air ménagé, intermittent, et à une température comprise entre le rouge obscur et le cerise naissant.

C'est encore là une manipulation délicate dont le succès exige de l'ouvrier l'attention la plus soutenue pour ne mettre en jeu, que dans les proportions convenables, ces trois agents, le soufre, l'air et la chaleur, savoir faire de tour de main qu'une longue pratique seule peut apprendre, et devant lequel, jusqu'à présent, la théorie n'a pas de raisons satisfaisantes à donner.

Quoi qu'il en soit, de tous les appareils successivement mis en usage pour le grillage, celui au moyen duquel on l'opère le mieux est le torréfacteur.

C'est un moufle en fonte, composé de deux pièces demi-cylindriques à oreilles, réunies à plat joint par des boulons d'assemblage; elles mesurent chacune à l'intérieur $1^m,50$ de long et $0^m,40$ de rayon, avec une épaisseur de $0^m,04$ à $0^m,05$.

Foncées à leur extrémité et ainsi superposées, ces deux moitiés de cylindres présentent donc en avant du foyer une ouverture circulaire de 0m,80 de diamètre. La tête de cette ouverture est creusée en gorge annulaire dans laquelle le bord de l'obturateur vient se loger glaisé et pressé par des clavettes.

Par l'axe de l'appareil passe un essieu en fer, carré, de 0m,06, tournant sur ses tourillons qui soutiennent deux coussinets encastrés l'un dans le centre de l'obturateur, l'autre, nécessairement à même hauteur dans les fonds.

De 0m,10 en 0m,10, cet essieu est percé de trous ronds soigneusement alésés dans lesquels glissent à frottement doux les tiges des spatules.

Ce système est un agitateur dont la fonction est de brasser le vert pendant toute la durée du grillage. On le manœuvre à bras au moyen de la manivelle, en ne lui imprimant qu'un mouvement demi-circulaire de va-et-vient.

Libres de descendre, de monter et de tourner en tous sens dans leurs trous respectifs, les spatules suivent donc en raclant le fond du moufle, et pour que dans leur course elles ne puissent pas laisser entre elles de petits ados qui ne soient point labourés, leurs palettes s'imbriquent l'une l'autre de quelques millimètres.

Le vert se charge par une ouverture carrée, large à passer une pelle à main, et pratiquée dans le centre du dôme. C'est aussi par cette porte qu'on sème le soufre sur la matière à diverses reprises. Pendant le grillage elle est fermée par un couvercle.

Posé sur son fourneau à 0m,40 au-dessus de la grille, le ventre du moufle seul reçoit directement l'action du feu; le dôme est exposé nu à l'air.

On chauffe au coke, sans toucher à l'agitateur, jusqu'à ce que la matière soit arrivée au rouge sombre. On la brasse alors vivement.

A 0m,20 au-dessus de son bord supérieur, l'obturateur est

percé de seize trous de $0^m,02$ de diamètre, équidistants de $0^m,05$, sur quatre rangs, c'est la prise d'air.

Au commencement de l'opération, ces trous sont fermés par des chevilettes en fer, mais, dès que le ventre du moufle prend le cerise naissant, on en débouche un, puis, dix minutes après, un second, et ainsi de suite régulièrement jusqu'au dernier.

En même temps, cessant d'actionner l'agitateur, l'ouvrier sème sur le vert, par l'orifice, trois à quatre poignées de soufre en grains de la grosseur d'une fève. A l'arrière du dôme, une tubulure, de $0^m,12$ de diamètre, coiffée d'un tuyau de tôle de 4 à 5 mètres, détermine dans l'intérieur de l'appareil un courant d'air rapide. Le soufre entre en fusion, s'allume et se transforme en gaz acide sulfureux, incessamment agitée au milieu de cette atmosphère, la poudre l'absorbe, et sa couleur vire de plus en plus au bleu, jusqu'à ce qu'une dernière projection de soufre l'ait déterminé à passer à l'azur franc : c'est le produit désiré. On laisse alors le moufle se refroidir, mais l'on ne cesse de manœuvrer l'agitateur que quand il ne se dégage plus de flammèches bleues de la masse. Un excès de soufre qu'on n'aurait pas eu le soin de brûler, donnerait au bleu un ton verdâtre désagréable.

Pendant toute la durée de l'opération, le courant gazeux entraîne une portion notable de poudre verte et bleue extrêmement fine par le tuyau que surmonte la tubulure; afin de recueillir cette poudre, on oblige le tuyau à déboucher dans une chambre de condensation construite en briques et plâtre, à diaphragmes discontinus, appareil analogue à celui qu'on emploie pour fabriquer le noir de fumée. La poudre se dépose sur ces diaphragmes. A la sortie de cette chambre, les vapeurs sulfureuses sont dirigées dans la grande cheminée de l'usine.

En moyenne, il faut brûler six à sept kilogrammes de soufre pour transformer en bleu les 75 kilogrammes de vert.

Broyage du bleu.

A la sortie des torréfacteurs, le bleu passe dans des moulins pour y être réduit dans l'eau à l'état de poudre parfaitement impalpable. Ces moulins sont en tous points pareils à ceux qu'on voit dans les fabriques de faïence et de poteries, occupés à broyer les cailloux siliceux et la composition d'émail. J'en donnerai cependant une description succincte.

Pour obtenir régulièrement chaque jour 300 kilogrammes de bleu marchand, il faut avoir dix de ces appareils en fonctions, chacun d'eux est composé d'un fort cuvier en bois de sapin de $0^m,80$ de hauteur sur 1 mètre d'ouverture, carrément assis sur un bâtis de chantier que des crampons scellés dans les dalles de l'atelier maintiennent inamovibles. Une meule gisante en granit porphyroïde de la texture la plus serrée, ayant $0^m,20$ d'épaisseur, garnit le fond de ce cuvier. Sur elle tourne à frottement une autre meule de même matière et dimension, dite courante, avec deux rigoles de $0^m,05$ de profondeur creusées dans sa face intérieure, et son centre percé d'un œil, ouverture de $0^m,20$ par où s'introduit la couleur à broyer.

Un axe en fer carré de $0^m,07$ commande cette meule courante au moyen d'un étançon scellé en travers de l'œil, et dans lequel son pivot est chaussé, boulonné.

L'extrémité supérieure de cet axe est couronnée par une roue d'angle en fonte à vingt-sept dents en bois, et qu'engrène une semblable roue d'angle du même nombre de dents, placée verticalement sur l'arbre de transmission d'une machine à vapeur.

On charge chaque meule de 30 kilogrammes de bleu, délayé préalablement dans trois fois son poids d'eau froide très limpide.

La durée de la trituration est de 8 à 12 heures.

On dépense six chevaux de force, et huit quand on fait marcher en même temps les broies à composition.

Lorsque le bleu a atteint le degré de finesse nécessaire, on le retire par un trou de bonde percé au ras de la face supérieure de la meule gisante.

Dernier lavage du bleu.

Pendant la torréfaction du vert, une certaine quantité de son principe colorant (persulfure insoluble de sodium) s'est oxydé et a produit du sulfate, du sulfite et de l'hyposulfite de soude. J'ai dit que la moindre trace de ces sels affadissait la nuance de la couleur; il est donc encore nécessaire de soumettre le bleu à un lavage à l'eau bouillante; même manipulation que pour le vert.

Séparation du bleu en quatre nuances, ou numéros et séchage.

Après avoir subi cet épuisement, toute la bouillie de bleu est versée dans une cuve, délayée dans douze fois son poids d'eau la plus limpide et froide, enfin abandonnée au repos pendant douze heures. On trouve alors au fond du récipient un pain à surface dure et polie comme du cristal, d'un bleu d'azur intense, représentant la moitié du poids du produit à obtenir; c'est le numéro 1 comme richesse de teinte.

La liqueur surnageante est décantée au siphon dans une autre cuve. Après un séjour de vingt heures, elle y donne le numéro 2, nuance moins vive que la précédente, mais d'un douci, d'une impalpabilité plus parfaite; c'est le tiers du produit.

On opère de même pour retirer les numéros 3 et 4. Quelques fabricants font un plus grand nombre de sortes en fractionnant semblablement les dépôts de ces quatre décantations principales. Mais la richesse de la couleur va toujours décroissant en raison inverse des numéros d'ordre.

La consommation du bleu d'outremer est aujourd'hui très considérable.

La peinture artistique du bâtiment et des décors fait plus spécialement usage du numéro 1.

Le numéros 2 est plus recherché par les imprimeurs sur tissus de coton en raison de son extrême finesse. Cette fixation se fait au moyen d'une dissolution d'albumine à laquelle on incorpore le bleu et que l'on coagule en soumettant le tissu imprimé à l'action de la vapeur d'eau.

Le numéros 1 reçoit une importante application dans l'art du papetier, qui le fait entrer dans la composition des pâtes du papier azuré, et aussi de celui de luxe, afin d'en rehausser la blancheur.

Tout le monde sait aussi que, pour donner au linge fin l'éclat et la fraîcheur du neuf, on le passe après lavage dans une eau chargée de bleu en boule; cet emploi n'était autrefois réservé qu'à l'indigo. Ces boules d'azur sont faites d'un mélange à proportions variables, suivant la qualité de bleu, des différentes sortes avec de la fécule grise, le tout lié en pâte au moyen d'une dissolution de gomme arabique très forte et chaude. Pétrie et mélangée sur un marbre au moyen d'un rouleau de fer, la matière rendue plastique est façonnée à la main par des femmes et des enfants, en boules de 480, 360 et 120 au kilogramme.

Devis estimatif des constructions et du matériel d'une fabrique de bleu d'outremer.

Une halle de 50 mètres de longueur sur 12 de largeur, à un étage.	15,000 fr.
Une cheminée d'usine de 27 mètres	3,000
Quatre fours à cuire.	2,400
Quatre torréfacteurs montés sur leurs fourneaux	1,600
Une chaudière de fonte de 8 hectolitres, montée sur son fourneau	800
Plaques à sécher, environ 1,000 kil. fonte, à 25 fr. les 100 kilos.	250
Un générateur de vapeur à foyer intérieur, timbré à 5 atmosph., force, 10 chevaux, monté avec tous ses accessoires. . . .	3,000
Une machine à vapeur de 10 chevaux.	3,000
Le mécanisme de la transmission du mouvement aux moulins.	2,000
Les 10 cuviers des moulins.	300
Les meules desdits	500
A reporter. . . .	31,850

Report. . . .	31,850	fr.
Les trois broies à composition.	1,500	
Les bluteries et accessoires	500	
Vingt cuves à laver.	300	
Tuyauterie, robinetterie, ustensiles divers, garnitures de foyer, brouettes, bascules, etc.	1,000	
Deux mille creusets d'Étépigney (Jura), à 80 c. la pièce . . .	1,600	
TOTAL.	36,750	fr.

Ainsi outillé, on fait aisément trois opérations par semaine, qui coûtent en :

Matières de trois fournées de 12 masses chacune, composées comme je l'ai dit :			
36 masses, à fr. 35,50 la masse	fr.	1,278	50
Je compte le soufre à 35 fr. les 100 kilog.			
— le kaolin à 7f,50 *id.*			
— le sulfate de soude à 26 fr. *id.*			
— le sel de soude à 50 fr. *id.*			
— le charbon de bois lavé (poussier), à 2,90 *id.*			
Coke de gaz brûlé aux fours à creusets, 120 hectolitres à 1,25		150	00
Coke de gaz brûlé aux torréfacteurs et chaudières, 50 hectolitres à 1,25, ci.		62	50
Charbon de terre au générateur de vapeur, 28 hectolitres à 2,50		70	00
Main-d'œuvre, 72 journées d'ouvrier à 3 fr.		216	00
Creusets et couvercles hors d'usage, en moyenne		15	00
Éclairage, huile à graisser, terre à luter et frais divers . . .		30	00
TOTAL.	fr.	1,821	50

Qui produit :

De 2,200 kilog. à 2,500 kilog. de bleu, dont la moyenne est 2,350 kil.

se divisant en :

N° 1 : 1,175 kilog. — N° 2 : 783 kil. — N°s 3 et 4 ensemble : 408 kil.

Le kilogramme de marchandise en moyenne revient donc brut, à la fabrique, de 0,75 à 0,80 c.

Il reste à ajouter à ce prix la quatité proportionnelle des frais généraux et de vente.

Le kilog. du n° 1 se vend de . . .	fr.	2,50 à	3,00
— n° 2 —		1,85 à	2,50
— n° 3 —		1,50 à	2,75
— n° 4 —		1,00 à	1,25

D'après cela il est facile de calculer les bénéfices du manufacturier.

Essais des outremers.

Mélanges ou impuretés. — Les outremers ne sont guère susceptibles de falsifications. On trouve dans le commerce des azurs, mélanges d'outremer et d'un corps blanc, généralement des albâtres ou du sulfate de baryte. On peut rencontrer l'outremer à l'état de mélange soit avec une couleur rouge pour former du violet, soit avec du jaune pour amener au vert, mais cela se reconnaît ordinairement à simple vue.

Essais des qualités. — Les qualités essentielles à rechercher dans un outremer sont *la beauté de la nuance, la finesse* ou la ténuité de la poudre, *la richesse colorante*, *la fixité* de la combinaison.

On saisit le mieux la moindre différence dans les nuances en mettant une toute petite parcelle d'une sorte sur un fort échantillon d'une autre et en applatissant avec un couteau ou un plioir, puis en répétant l'épreuve inverse.

La finesse s'apprécie avec quelque habitude, assez exactement en frottant un peu d'outremer entre deux ongles, ou bien en mettant le même poids de plusieurs outremers en suspension dans l'eau dans des éprouvettes pareilles et en notant l'ordre dans lequel ils se déposent; ou bien encore en frottant au doigt un peu de couleur et d'eau sur du papier et en examinant laquelle se délaie le plus facilement et le plus loin sous le doigt. On peut encore frotter à sec et noter la façon dont l'outremer s'étale.

Valeur colorante. — Pour apprécier la valeur colorante d'un outremer et la comparer à celle d'autres produits du même genre, on prend $0^{gr},1$ de chacun des échantillons à essayer et on le mélange intimement et à sec avec 1 gramme de blanc d'albâtre ou autre blanc, la coloration du mélange indique la richesse de l'outremer et fait mieux juger de la nuance.En adoptant un type, on peut ainsi facilement classer les divers produits du commerce.

Les modes d'essais ci-dessus indiqués seront presque toujours à compléter en pratique par un essai de fabrication, notamment pour l'impression sur tissu, en fixant à l'albumine et en vaporisant. Certains outremers se comportent autrement qu'on ne devrait s'y attendre et s'altèrent facilement.

L'essai se fait à trois nuances.

Pour le foncé, on prend 250 grammes d'outremer par litre d'eau d'albumine d'œufs.

Pour le moyen, on prend 120 grammes d'outremer par litre d'eau d'albumine.

Pour le clair, on prend 25 grammes.

On coupe l'échantillon imprimé en trois parties.

L'une reste intacte, la seconde est passée à l'eau bouillante et la troisième vaporisée, et l'on compare.

Usages de l'outremer artificiel.

Cette belle matière colorante a reçu de nombreuses applications.

Elle sert dans la peinture à l'huile, à la miniature et à l'aquarelle, pour les impressions typographiques et lithographiques, les impressions sur tissus, la fabrication des papiers peints, la peinture murale, l'azurage, le bleuissage des étoffes, du linge dans les lessives, du sucre, de l'amidon, des bougies, du papier, de l'apprêt, la coloration de la cire à cacheter, des allumettes. Nous n'insisterons ici que sur ses emplois dans la fabrication des toiles peintes.

Pour l'impression on recherche avant tout la finesse, afin de ne pas user les rouleaux et les râcles ou encrasser la gravure; l'intensité de la nuance est importante à considérer quand il s'agit de couleurs foncées; pour les claires on demande à la fois beauté de nuance, richesse colorante et fixité, ce qui est difficile à réunir, car les outremers les plus purs et les plus frais de nuance sont ordinairement les plus altérables et les moins colorants.

ALUMINE.

Préparation. — On dissout à saturation de l'alun à base de potasse dans de l'eau froide et on précipite par l'ammoniaque; on laisse déposer, on décante, on lave le précipité, on filtre, égoutte et sèche à l'étuve; on obtient ainsi l'alumine spongieuse, légère, friable, blanche, pulvérulente. Si la dissolution d'alun est très étendue, le même précipité a lieu, mais il se présentera sous la forme d'une gelée; c'est ensuite par plusieurs lavages faits avec précaution qu'on obtient l'alumine pure, gélatineuse; l'hydrate d'alumine dans l'état le plus convenable pour quelques opérations délicates de la teinture et de l'impression des étoffes, et pour changer son dissolvant.

Ce précipité se fait sans perte et se déduit des équivalents chimiques. Avec 25ᵏ alun à base de potasse et 12ᵏ d'ammoniaque liquide à 22°, on obtient 2ᵏ,750ᶜ d'alumine; 25ᵏ d'alun à base d'ammoniaque décomposés par la chaleur ont produit 3ᵏ,165ᵍ d'alumine.

Cependant l'alumine précipitée par l'ammoniaque n'est pas encore parfaitement pure; pour l'obtenir d'elle et l'isoler d'un peu d'acide sulfurique qu'elle retient encore, il faut la dissoudre dans l'acide nitrique, puis y ajouter du nitrate de baryte en quantité convenable pour précipiter tout l'acide sulfurique; on précipite de nouveau par l'ammoniaque et on lave, sèche et calcine le précipité dans un creuset d'argent ou de platine.

Il n'est jamais nécessaire d'opérer ainsi pour avoir l'alumine pour l'employer en teinture; en se contente du premier produit, ou plutôt on fait l'acétate par double décomposition au moyen de l'alun et de l'acétate de chaux, avec toute l'économie convenable; et c'est alors avec cet acétate d'alumine qu'on prépare les diverses autres compositions d'alumine. On reviendra ailleurs sur ce sujet. L'hydrate d'alumine, séché à l'air à la température de 20 à 25° thermomètre centigrade,

conserve à son état normal 58,31 0/0 d'eau; la chaleur rouge lui enlève 43, et à 130° Wedgevood, on n'en peut chasser que 48,25.

Caractères distinctifs. —L'alumine est blanche, douce au toucher; elle happe à la langue, ce qui indique son aptitude à absorber de l'eau, et semble en même temps un indice d'une affinité particulière remarquable, puisqu'elle est tout à fait insoluble dans l'eau; la silice et la magnésie offrent à cet égard quelque analogie avec l'alumine, ce qui fait que ces deux substances ont des applications en teinture dans quelques nouveaux procédés.

Propriétés. — L'alumine est soluble dans un très grand nombre d'acides; elle est soluble dans la potasse, la soude caustique, un peu dans l'ammoniaque; et, dans ces divers composés, se sépare facilement de son dissolvant. L'alumine joue quelquefois le rôle d'un acide et se comporte aussi comme un oxyde électro-négatif; telle elle se trouve dans l'aluminate de potasse. L'alumine constitue presque en entier le rubis, le saphir, la topaze, l'émeraude; leur coloration est due à d'autres minéraux.

Usages. — Comme base de l'alun, c'est la substance la plus utile en teinture pour la composition des mordants.

L'alun est une combinaison de sulfate d'alumine et de sulfate de protoxyde de potassium, ou bien de sulfate d'ammoniaque; quelquefois à base de l'un et de l'autre.

Selon M. Kœchlin-Schoub, il y a un sous-sulfate d'alumine constitué ainsi :

Alumine	8 atomes	=	5146,56	= 77,39
Acide sulfurique	3 —	=	1503,48	= 22,61
			6650,04	100

Selon Berzélius, l'alun à base de potasse est un sel neutre, quoiqu'à réaction acide, en ce que la saturation des composants est complète; il est constitué ainsi :

Acide sulfurique	34,23	ou bien Sulfate d'alumine	36,85
Alumine	10,86	Sulfate de potasse	18,15
Potasse	9,81	Eau	45
Eau	45		100
	100		

Constitution de l'alumite de la tolfa, selon M. Vauquelin :

16,5	Acide sulfurique.	25
19	Alumine	43,9
4	Potasse	3,1
3	Eau	4
56,6	Silice	4
1		
100	Oxyde de fer	100

Constitution de l'alun, selon Klaproth :

2 atomes	sulfate de potasse,	18,53
2 —	— d'alumine	38,50
5 —	hydraté d'alumine,	42,97
		100

100 parties d'alumine neutralisent 234 p. 1/10 d'acide sulfurique.

Il y a du sous-sulfate d'alumine constitué ainsi :

	Aluminite de Halle.	Aluminite de Morl.
Alumine.	30,263	30,807
Acide sulfurique,	23,365	23,554
Eau,	46,372	45,639
	100	100

Le sous-sulfate d'alumine et de potasse est insoluble, mais il suffit d'y ajouter un peu d'acide sulfurique pour le dissoudre. L'hydrate d'alumine, soluble directement dans la plupart des acides, et que la potasse et la soude caustique rendent très soluble dans l'eau, sert à préparer directement quelques mordants, qu'on ne pourrait obtenir par la double décomposition de l'alun, etc., ou plus faciles à simplifier, à produire et à proportionner de cette manière.

Acétate d'alumine.

Origine. — Produit de la décomposition de l'alun par le sel de Saturne ou acétate de plomb.

Préparation. — Dans l'acétate d'alumine préparé pour les fabriques d'indienne, il y a toujours un peu d'acétate de potasse ou d'ammoniaque, ou de sulfate.

La préparation la plus économique de ce mordant se fait avec l'acétate ou le pyrolignite de chaux et d'alun. Le pyrolignite ou acétate de plomb est toujours plus cher, et à cause de cela même on aide encore la saturation de l'acide par de la craie.

La composition d'acétate d'alumine et de mordant de rouge des fabricants d'indiennes est bien anciennement connue, tant qu'aux agents chimiques qu'on y introduit.

On sait qu'il se forme, au moyen de mélanges, en certaines portions : 1° d'alun; 2° de sel de Saturne, et 3° de craie et de sous carbonate de soude; mais dans chaque contrée, et même dans presque chaque fabrique, les proportions relatives de ces sels varient infiniment, et, entre une vingtaine qui m'ont été connus, deux seulement se rapprochaient sensiblement.

Là on ne sature pas entièrement l'acide sulfurique; ici on met trop de sel de Saturne; tantôt on précipite en pure perte plus ou moins d'alcali; ailleurs la dissolution reste mêlée d'oxyde de plomb, d'alumine, etc. Ces différences ne sont pas sans inconvénient dans le résultat de l'opération; aussi les rouges de chaque fabrique, outre d'autres causes de modification, sont variables; et les véritables connaisseurs savent apprécier les moindres teintes qui les distinguent.

Le but proposé est bien toujours le même; il s'agit, 1° de former ce mordant le plus directement possible; 2° de saturer, tout l'acide sulfurique par le protoxyde de plomb et un alcali, et 3° de substituer à cet acide fixe l'acide acétique volatil pour nouveau dissolvant de l'alumine.

Les proportions de ces divers agents doivent donc être déterminées d'après la constitution même des sels employés pour produire ces résultats de la manière la plus complète possible, et c'est précisément une difficulté réelle de ce mordant lorsqu'on emploie indifféremment sur les mêmes chiffres des sels de diverses qualités.

Pour fixer les proportions que nous avons suivies dans nos opérations, voici à cet égard comment nous en avons établi les principes et comment on a procédé. D'abord on a dû considérer la constitution des quatre sels suivants, que voici :

1° *Composants*	1° 100ᵏ sulfate d'alumine comprennent	alumine. . . .	14,876	100
		acide sulfurique .	33,058	
		eau	52,066	
	2° 100ᵏ acétate de plomb	protoxyde de plomb	58,71	100
		acide acétique . .	26,96	
		eau	14,33	
2° *Produit.*	3° 100ᵏ acétate d'alumine	alumine. . . .	23,376	100
		acide acétique . .	64,936	
		eau	11,688	
Dépôt . .	4° 100ᵏ sulfate de plomb	protoxyde de plomb.	73,56	100
		acide sulfurique . .	26,44	
	5° 100ᵏ sulfate de chaux $\dot{S}\,\dot{C}A + 2H$ . .	acide sulfurique . .	50,32	100
		chaux	28,90	
		eau.	20,78	

Il s'agit alors de déterminer, d'après ces documents, les proportions à employer entre les deux premiers, pour former les deux derniers dans les meilleures conditions possibles, et d'après les principes et les formules des équivalents chimiques.

Ainsi on voit que, pour constituer 100ᵏ acétate d'alumine, il faut 23ᵏ,376 d'alumine ; comme 100ᵏ de sulfate d'alumine n'en contiennent que 14ᵏ,876, on voit d'abord que pour en fixer la quantité nécessaire il faut trouver le quatrième terme de 14,876 : 100 :: 23,376 : $x = 157,139$. Donc il faut 1° 157ᵏ,139 de sulfate d'alumine pour produire les 23ᵏ,376 d'alumine.

Maintenant, pour fournir les 64ᵏ,936 d'acide acétique nécessaire pour compléter la constitution des 100ᵏ d'acétate

d'alumine, par l'acétate de plomb, il faut de même trouver, d'après la constitution de ce dernier, le quatrième terme de 26ᵏ,96 : 100 : : 64,936 : x; x = 240,860. Donc, pour avoir la quantité d'acide acétique nécessaire par ce moyen, il faudrait 2° 240ᵏ,860 d'acétate de plomb.

Cette quantité d'acétate de plomb contient 141ᵏ,408 de protoxyde de plomb qu'il faut enfin précipiter; car 100 : 58,710 : : 240,86 : 141,408.

Or, maintenant, pour saturer tout l'acide sulfurique du sulfate d'alumine il faut, d'après la formule du sulfate de plomb et la quantité d'acide sulfurique des 157ᵏ,139 du sulfate d'alumine, qui contiennent 100 : 33,058 : : 157,139 : 51ᵏ,947 d'acide, et 26,440 : 73,560 : : 51,947 : 144,524 de protoxyde de plomb.

Il faudrait 144ᵏ,624 de protoxyde de plomb pour saturer tout l'acide sulfurique; on a vu que les 240ᵏ,860 d'acétate de plomb n'en contiennent que 141ᵏ,408, c'est-à-dire 3ᵏ,116 de moins.

Eh bien! c'est cette petite différence qui nécessite l'addition d'un peu de craie pour compléter la saturation de l'acide sulfurique excédant.

On voit donc ainsi que, pour obtenir 100ᵏ d'acétate d'alumine, il faut dans ces conditions au résumé :

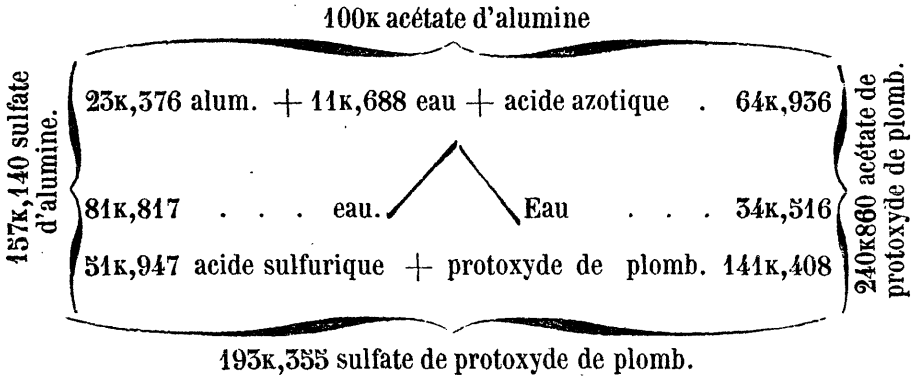
157,140 de sulfate d'alumine
240,860 d'acétate de plomb, craie.
398

Résumé.

57ᵏ,140 sulfate d'alum. et 240ᵏ,860 acét. de plomb produisent 100ᵏ acét. d'alum.

				— 11,688 eau. . . .	}	100
Alumine.	23,376	+ acide acét.	64,936	= 88,312 acét. d'alun anh.		
Acide sulfurique.	50,827	+ protoxyde de plomb.	141,408	= 192,235 sulfate de plomb.		
	74,203		206,344	288,547		
Eau. .	82,937	+ eau. . .	34,516	= 117,453 eau.		
	157ᵏ,140	+	240ᵏ,860	= 398,000		

On comprendra mieux encore cette composition par le diagramme suivant :



Avec l'alun, ou sulfate d'alumine et de potasse, qui ne contient que 10,86 0/0 d'alumine, voici les proportions déduites par les mêmes calculs en nombres ronds :

100K alun.
125 sel de Saturne. } 225 = { 43K,5 acétate d'alumine et eau.
106 ,5 sulfate de plomb.
75 , eau.

On ajoute un peu de craie jusqu'à ce qu'elle ne produise plus d'effervescence.

Comme l'excès d'acide acétique cause de même une effervescence, on doit observer avec quelque soin, et dans un verre, que dans ce cas il n'y a pas de précipité, puisque l'acétate de chaux est un peu plus soluble que le sulfate de chaux.

Ou bien approximativement :

200K alun { 21,72 alumine. / 68,46 acide sulf. / 109,82 eau. } + 250K sel de Saturne. { 65 acide acétiq. / 145 protox. de pl. / 40 eau.

Produisent 100K acétate d'alumine devant contenir, pour être saturés, 23 alumine, 64 acide acétique et 13 eau.

Cette petite quantité d'alumine en moins et d'acide acétique en plus n'influe pas sensiblement sur le produit.

Pour une bonne préparation de ce mordant, il est nécessaire que tout l'acide sulfurique de l'alun soit élimine, l'oxyde de plomb et la chaux sont introduits dans cette com-

position précisément dans ce but. En tenant compte des équivalents des composants, il devient facile, on le voit, de trouver les proportions convenables et relatives de ces substances pour obtenir un bon résultat. Voici d'autres proportions fixées pour ce mordant par quelques fabricants :

Eau	200 litres	ou	100 pots	ou bien	200 litres.
Alun	50K		100 livres		50K
Sel de Saturne . .	59		100 —		25
Sous-carb. de soude.	5		10 —		3
Craie	4		8 —		4 (*Thillaye.*)
	Ce mordant marque 14° B.				Cet autre 10° B.

Voici un mordant rouge indiqué pour le foulard :

100K alun épuré.
67 ,5 sel de Saturne.
150 pots d'eau bouillante.
6K sel marin.
6 carbonate de soude qu'on ajoute peu à peu, car il produit une forte effervescence. (*Stegmann*).

Voici les proportions de ce mordant, d'après une lettre de M. Widmer :

75K alun bien pur et exempt de fer.
37 ,5 sel de Saturne.
175 eau bouillante.

Le dépôt se trouve formé de 50 à 60 kil. sulfate de plomb et de 4 kil. sulfate de chaux, et on a en dissolution 5 kil. 430 gr. d'alumine, en se fixant d'après l'analyse de M. Berzélius, et l'acide acétique bien saturé. Le sel de plomb sert à saturer le sulfate considéré comme neutre, et la chaux peut saturer l'excès d'acide sulfurique.

L'acétate d'alumine préparé directement avec de l'alumine pure en gelée, ou de l'hydrate d'alumine et de l'acide acétique pur, donne un produit parfaitement pur et qui présente une propriété remarquable, comparativement à l'acétate d'alumine préparé par la double décomposition de l'alun et du sel de Saturne. Tous deux concentrés, chauffés, le dernier reste limpide et transparent, tandis que le premier se trouble, à cause du sulfate de potasse, de l'alun octobasique qui se forme; de là une différence notable aussi dans

les mordants pour teinture entre ces deux acétates. Le dernier sera préférable, mais sa préparation est plus coûteuse.

On ne tient pas assez rigoureusement, dans quelques teintureries, à ces produits chimiques parfaitement purs; cependant, pour la perfection des couleurs, ce soin est bien nécessaire, et la pureté des couleurs permet de les faire payer convenablement si ces produits en augmentent sensiblement le prix.

Caractères. — L'acétate d'alumine est liquide; il ne cristallise pas; en le faisant chauffer on le décompose en partie. Il se trouble à 68° centigrades, et se prend en gelée à 73°. La dernière composition indiquée se trouble à 80° et se prend en gelée à 88°; mais un mordant formé de 4 kil. d'eau, 3 kil. d'alun, 3 kil. d'acétate de plomb, ne se trouble point par l'ébullition.

Usages. — Le mordant obtenu par le pyrolignite de chaux très pur est le plus économique et doit être préféré, outre cela pour quelques opérations, à cause même du peu d'huile empyreumatique ou de goudron qu'il conserve, et qui favorise quelques combinaisons dans des couleurs intenses et de brunitures. Pour le bouillon des laines en toison, pour palliacat, violet, vert russe, et olive, il est préférable à l'alun, mais il faut commencer à tiède.

Le mordant d'acétate d'alumine est aujourd'hui généralement plus usité que celui de sulfate d'alumine pour les impressions sur laine, par les mêmes considérations qui l'ont toujours fait préférer dans la peinture des toiles de coton.

Nitrate d'alumine.

Préparation. — On peut faire ce mordant ou bien en dissolvant directement l'hydrate d'alumine dans l'acide nitrique pur, ou bien par une double décomposition au moyen du nitrate de plomb et de l'alun, dans les proportions que déterminent les équivalents de ces sels.

Nitrate de plomb	137 parties.
Sursulfate d'alumine et de potasse	100 parties, supposé bien sec.

Usages. — Ce mordant convient pour quelques nuances ou teintes sur laine et soie par la garancine, toutes les fois que la réaction acide qu'il exerce dans l'opération de teinture ne peut pas nuire; car il serait toujours contraire et *inemployable* pour les couleurs pourpre, violet, amarante, cramoisi, qui sont *virées* par un mordant alcalin et préalablement à la teinture, ou postérieurement encore par un alcali; mais pour les couleurs rouge vif, orange, hyacinthe, langouste, nacarat, qui sont virées par un acide, ce mordant peut être employé de préférence au sulfate et même à l'acétate, ou à l'ammoniaque dans ce cas.

On rapproche ici la spécialité attribuée et constatée de ces divers mordants; le sulfate avec le tartre et le nitrate d'alumine, pour les teintes finies à réaction acide; l'acétate pour les teintes neutres; les ammoniures pour les couleurs qui doivent rester alcalines, mais dont le principe colorant est acide; le chlorhydrate dont la couleur doit rester acide, mais dont le principe colorant est alcalin.

Chlorhydrate d'alumine.

Préparation. — En traitant l'hydrate d'alumine par l'acide chlorhydrique, on obtient directement le chlorhydrate d'alumine.

Sur 100 parties, il contient 30 d'alumine.

Le chlorhydrate d'alumine est déliquescent; il ne cristallise pas.

Cette dissolution d'alumine peut être utile dans quelques teintures métalliques, pour lesquelles d'autres chlorhydrates sont nécessaires et pour éviter l'emploi de divers autres acides qui troubleraient les réactions nécessaires. Ainsi, par exemple, pour le fonds par le chlorhydrate de fer, usité pour le bleu de cyanure, le mordant de chlorhydrate d'alumine est préférable.

Caractères. — Masse gélatineuse, incristallisable. Soluble dans quatre fois son poids d'eau à froid; il est déliquescent. Il est décomposé par la chaleur.

Usages. — Le mordant de chlorhydrate d'alumine, étant acide et fixe, ne peut pas convenir directement pour les teintes au chayaver, à la garance, au quercitron, etc., à moins de le dégorger au lait de chaux très faible et lavant ensuite à l'eau tiède; mais on conçoit qu'on augmente ainsi la manœuvre pour obtenir un fond d'alumine pur, que l'ammoniure ou l'acétate d'alumine donnent plus directement et plus simplement, mais, il est vrai, moins économiquement. Le chlorhydrate de chaux, étant très soluble, est facile à *dégorger.*

Aluminate de potasse.

Préparation. — L'hydrate d'alumine se dissout dans la potasse caustique liquide.

Caractères. — Cette dissolution est incolore, reste alcaline et ne cristallise point. En cet état, l'alumine est soluble dans l'eau.

Le carbonate de potasse ne dissout pas l'alumine, de sorte que l'action de l'acide carbonique de l'air tend à isoler l'alumine après que l'application de ce mordant a été faite sur l'étoffe; et puis, ce carbonate étant soluble, il est facile d'isoler l'alumine, qui d'ailleurs, par son affinité en général pour les substances textiles, tend aussi à se séparer de son premier dissolvant.

On doit donc conserver cette dissolution avec soin contre le contact de l'air; il faut pour cela en remplir entièrement les vases dans lesquels on la conserve, les boucher hermétiquement et les fractionner par bouteilles de 1 kil., 1 kil. 1/2 à 2 kil., 2 à 5 kil., etc.; de manière à tout employer chaque fois au besoin, et sans laisser de fraction de mordant à garder à l'air. L'eau, au simple lavage, suffit quelquefois pour isoler la base.

Usages. — Ce mordant est préférable, en général, toutes

les fois qu'il s'agit de fixer une substance colorante acide, et l'acétate d'alumine quand il s'agit d'une substance colorante alcaline.

Aluminate de soude.

L'hydrate d'alumine se dissout parfaitement dans la soude caustique liquide et forme un mordant alcalin alumineux qui a, comme le précédent, des applications très utiles en teinture; toutes les fois que l'acidité de la substance colorante est un obstacle aux affinités et aux doubles décompositions qui ont lieu dans la plupart des teintures.

Ce mordant précipite incolores les dissolutions d'acides tannique, gallique, celles de savons huileux ou résineux de potasse et de soude; dans le procédé des Indiens pour le rouge de Maduré, ce mordant se donne en huit ou dix opérations.

Aluminate d'ammoniaque.

Préparation. — L'hydrate d'alumine est un peu soluble dans l'ammoniaque caustique à froid.

Propriétés. — Ce mordant présente ce grand avantage sur les deux précédents, que le dissolvant est volatil et se sépare de la base par l'effet seul de la dessiccation, aidée quelquefois pour la compléter de l'exposition à l'air chaud comprimé et renouvelé.

Le précipité, obtenu au moyen de l'ammoniaque dans une dissolution d'alun, étant séparé se redissout en petite quantité dans l'ammoniaque pur. 1 0/0 hydrate d'alumine sature 10 à 12 0/0 d'ammoniaque à 22° à l'aréomètre. On ne peut le concentrer.

On doit le conserver dans des vases bien bouchés et dans un endroit frais. Il ne convient que pour des couleurs claires.

Usages. — Les dissolutions d'alumine dans les alcalis

doivent être préférées d'une manière générale, pour mordancer les étoffes destinées à être teintes par des substances colorantes végétales acides.

On ne peut assez répéter combien est utile cette opposition entre le mordant et le principe colorant, lorsqu'on sait qu'en effet les combinaisons générales de la teinture sont absolument semblables à celles que présentent les compositions des sels; deux alcalis ne forment jamais un composé, deux acides non plus, deux substances neutres de même, deux corps de même électricité se repoussent; mais un alcali et un acide, mais deux électricités différentes s'attirent, se combinent, se saturent; et nous pensons que, pour déterminer les affinités du mordant et de la substance colorante, les mêmes conditions sont exigibles, que le mordant alcalin veut une substance colorante acide, qu'une substance colorante alcaline exige un mordant acide, et qu'ils doivent être dans deux états électriques différents.

ANTIMOINE.

Etat naturel et extraction de l'antimoine. — L'antimoine (*stibium*) se trouve le plus souvent combiné avec le soufre sous forme d'*antimoine sulfuré* (*stilbine* avec 71,5 0/0 d'antimoine Sb^2S^2), qui se rencontre en dépôts et en filons dans les granits et dans les schistes micacés et le terrain de transition. L'antimoine se rencontre aussi sous forme d'oxide d'antimoine dans deux minéraux la *valentinite* (rhomboïdale) et la *sénarmontite* (tétraédrique); cette dernière se rencontre en grande quantité à Constantine (en Algérie) et à Bornéo. Pour obtenir ce métal on soumet les minerais à la fusion pour en extraire le sulfure d'antimoine. L'opération se fait dans quelques endroits, comme à Wolfsberg près Harzgerode, dans des creusets, dont les fonds sont percés de trous et qui reposent sur des creusets plus petits qui sont entourés de

sable chaud ou de cendre. Des deux côtés des creusets s'élèvent des murs munis d'évents.

Afin de mieux utiliser le combustible, on emploie dans d'autres endroits, en Hongrie par exemple, deux pots ou creusets disposés d'une manière analogue, mais les creusets supérieurs qui renferment la charge sont posés sur la sole d'un fourneau à réverbère de manière à être léchés par la flamme. Les creusets inférieurs sont placés dans de petites niches en dehors du fourneau vis-à-vis des grands creusets, et ils sont en communication avec ces derniers au moyen de tubes d'argile.

La méthode la plus rapide pour effectuer la liquation du sulfure d'antimoine est la suivante: on dispose le minerai d'antimoine sur la sole inclinée d'un *four à réverbère*, et l'on fait en sorte que le sulfure d'antimoine liquéfié, après s'être rendu dans le point le plus bas de la sole, s'écoule par un conduit dans un récipient qui se trouve en dehors du fourneau. C'est seulement lorsque le minerai est ramoli et qu'il s'est formé une couche de scorie que l'on ferme le trou de coulée et que l'on augmente le feu. Le sulfure métallique qui reste encore dans le minerai se rassemble sous la scorie et on le fait écouler lorsque l'opération est terminée.

Avec le sulfure d'antimoine on prépare de deux manières différentes l'*antimoine métallique:* on grille le sulfure d'antimoine obtenu par liquation, ou bien on le décompose par des fondants convenablement choisis. Pour extraire l'antimoine par *grillage*, on grille sur la sole d'un fourneau à réverbère le sulfure d'antimoine en le brassant continuellement, jusqu'à ce que la plus grande partie se soit transformée en antimoniate d'oxyde d'antimoine. Le produit grillé, *cendres* ou *scories d'antimoine*, est réduit dans des creusets. Pour opérer la réduction il suffirait de chauffer seules les cendres d'antimoine, parce qu'elles renferment du sulfure d'antimoine non décomposé ($3Sb^4O^8 + 4Sb^2S_3 = 20Sb + 12SO^2$), mais comme l'oxyde d'antimoine se volatiliserait si l'on n'employait pas de couverture, on mélange les cendres

d'antimoine avec du tartre brut ou du charbon et du carbonate de sodium. Une forte chaleur rouge est suffisante pour la réduction. On laisse le régule se solidifier lentement sous la couche de scories, afin que sa surface se recouvre de cette cristallisation radiée exigée par le commerce.

Le *fer* peut être employé pour éliminer le soufre du sulfure d'antimoine. En se servant du fer seul on n'arrive pas à un résultat tout à fait satisfaisant, parce que la séparation du sulfure de fer d'avec l'antimoine ne peut être effectuée que difficilement, par suite de l'égalité presque complète des poids spécifiques des deux substances. Pour ces raisons et pour donner à la combinaison sulfurée, indépendamment d'une densité plus faible, une fusubilité plus grande, on ajoute un carbonate ou un sulfate alcalin. On a reconnu comme convenables les proportions suivantes: 100 parties de sulfure d'antimoine, 42 parties de fer, 10 parties de sulfate de sodium calciné et 3,5 parties de charbon. En outre, pour obtenir un régule exempt d'arsenic on fond 16 parties de l'antimoine obtenu par le procédé indiqué (et que l'on peut mélanger avec 2 parties de sulfure de fer s'il ne contient une quantité suffisante de fer) avec 1 partie de sulfure d'antimoine et 2 parties de carbonate de sodium sec, et l'on maintient la masse en fusion pendant une heure. On fond encore le régule une deuxième fois avec 1 partie 1/2 de carbonate de sodium et une troisième fois avec 1 partie de la même subtance, jusqu'à ce que la scorie soit jaune clair. La présence du sulfure de fer semble être nécessaire pour la séparation de l'arsenic, parce que probablement il se produit une combinaison ayant une composition analogue à celle de la pyrite arsenicale.

Propriétés de l'antimoine. — L'antimoine qui se rencontre dans le commerce n'est jamais chimiquement pur, il contient de l'arsenic, du fer, du cuivre et du soufre. On ignore quelle influence exercent ces substances étrangères sur les propriétés physiques de l'antimoine, parce qu'on ne connaît pas encore assez bien les propriétés de l'antimoine pur. On purifie l'antimoine en le fondant avec de l'oxyde

d'antimoine; ce dernier oxyde le soufre et le fer et il est réduit dans la même proportion. L'antimoine a une couleur presque blanc d'argent tirant sur le jaunâtre, il offre un vif éclat métallique et il a une structure cristalline lamelleuse. Comme ses isomorphes, l'arsenic et le bismuth, il cristallise en beaux rhomboèdres, il a un poids spécifique égal à 6,712 et il fond à 430°. Le métal fondu n'augmente pas de volume lorsqu'il se solidifie. Il est assez fixe et il ne commence à se volatiliser qu'au rouge blanc intense. Il est extrêmement cassant, il n'est pas ductile et il peut être très facilement réduit en poudre. Il surpasse le cuivre par sa dureté. Il s'unit facilement avec d'autres métaux et il leur communique généralement sa fragilité. On durcit quelquefois l'étain et le plomb en y ajoutant un peu d'antimoine. Comme l'antimoine est assez inaltérable à l'air on a proposé dernièrement de protéger le cuivre en le recouvrant d'une couche d'antimoine. La poudre que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de *noir de fer* et qui est employée pour bronzer les statuettes de plâtre et de papier mâché ainsi que les objets de zinc coulés, auxquels elle communique l'aspect de l'acier poli, est de l'*antimoine finement divisé*, que l'on obtient en précipitant une solution d'antimoine avec du zinc.

Alliages de l'antimoine. — On emploie de très grandes quantités d'antimoine dans la fabrication des caractères d'imprimerie.

Le *métal des caractères* se compose de 1 partie d'antimoine et de 4 parties de plomb, indépendamment d'une petite quantité de cuivre, qu'il renferme fréquemment.

Préparations d'antimoine.

Oxyde d'antimoine. — L'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3), obtenu en grillant le sulfure d'antimoine ou bien en précipitant une solution de chlorure d'antimoine avec du carbonate de sodium, lavant et desséchant le précipité, a été proposé dans ces derniers temps comme *succédané du blanc de plomb*. A cause de sa propriété d'absorber l'oxygène en

présence des alcalis en se transformant en *acide antimonique* Sb^2O^5, il a été proposé récemment pour la préparation du rouge d'aniline; l'oxyde d'antimoine peut être employé pour transformer la nitrobenzine en aniline, ainsi que pour la préparation de l'iodure de calcium. Dans ce dernier cas, on ajoute de l'iode dans un lait de chaux tenant en suspension de l'oxyde d'antimoine, tant que ce métalloïde se dissout.

Sulfure d'antimoine. — Le *sulfure d'antimoine* obtenu par liquation se trouve le plus souvent dans le commerce avec la forme conique qu'il a prise dans les vases où il s'est solidifié; il a un éclat métallique, il offre la couleur du graphite, il est très mou et sa cassure est cristalline rayonnée. Il contient ordinairement du fer, du cuivre, du plomb et de l'arsenic. Il est employé pour l'extraction de l'or et de l'argent aurifère, dans la médecine vétérinaire, dans la pyrotechnie et pour la préparation des capsules fulminantes des fusils à aiguille.

Jaune de Naples. — Le *jaune de Naples* est une couleur jaune-orange très solide, qui se compose essentiellement d'antimoniate de plomb; il peut être employé comme couleur à l'huile et comme couleur vitrifiable; on le prépare de la manière suivante : on mélange 1 partie d'émétique (tartre d'antimoine et de potassium) avec 2 parties d'azotate de plomb et 4 parties de sel marin, on chauffe le mélange au rouge modéré pendant deux heures, de manière à ce qu'il fonde, et après le refroidissement on introduit la masse calcinée dans l'eau, où elle se réduit en une poudre fine et où le sel marin se dissout. Lorsque le jaune de Naples doit être employé comme couleur vitrifiable, on le fond avec du silicate de plomb, afin de le rendre plus clair. Depuis quelque temps, on le prépare en grillant un mélange d'acide antimonieux et de litharge.

Cinabre d'antimoine. — Le *cinabre d'antimoine* (oxysulfure d'antimoine de la formule $Sb^6S^6O^3$), préparation dont la couleur est analogue à celle du cinabre, s'obtient en fai-

sant agir de l'hyposulfite de sodium sur du protochlorure d'antimoine et de l'eau ; en chauffant jusqu'à l'ébullition il se forme un précipité qui se dépose facilement, qu'on lave et qu'on dessèche. Il constitue une poudre tenue, de couleur rouge-carmin et d'un aspect velouté. L'air et la lumière ne l'altèrent pas. Il peut être employé comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à l'huile. Pour le préparer en grand on procède de la manière suivante : 1° on grille du sulfure d'antimoine dans un courant d'air renfermant de la vapeur d'eau ; le sulfure d'antimoine se transforme en grande partie en oxyde d'antimoine. L'acide sulfureux qui se forme pendant le grillage sert pour la préparation de l'hyposulfite de calcium (avec les résidus de la fabrication de la soude). On dissout l'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique ; 2° on remplit aux 7/8 avec la dissolution d'hyposulfite de calcium une grande cuve de bois chauffée avec de la vapeur, puis on ajoute peu à peu la solution de chlorure d'antimoine et en agitant continuellement on chauffe jusqu'à 60° environ. La réaction se produit aussitôt et il se forme un précipité rouge-orange qu'on laisse déposer, qu'on rassemble sur un filtre de toile, qu'on lave et qu'on dessèche à environ 60°.

ACIDES

ACIDE SULFURIQUE.

Cet acide était inconnu des anciens, et c'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer le peu de progrès qu'ils firent dans la carrière des arts industriels. Il est assez difficile de fixer l'époque précise à laquelle cet agent si puissant a été découvert. Il en est fait mention pour la première fois, mais en termes obscurs et ambigus, dans les ouvrages de l'alchimiste persan Abou-bekr Alrhasès, mort en 940. Au treizième siècle, Albert le Grand le désigna sous les noms de *soufre des philosophes* et d'*esprit de vitriol romain.* Au milieu du quinzième siècle, Basile Valentin, célèbre alchimiste d'Erfurth et moine de l'ordre des Bénédictins, exposa parfaitement sa préparation. Mais c'est Gérard Dornœus qui décrivit le premier, en 1570, ses caractères distinctifs.

Le procédé suivi dans l'origine pour obtenir cet acide con-

sistait à calciner dans une cornue du sulfate de fer, alors nommé *couperose* et *vitriol vert.* Comme l'acide très concentré qui se rassemblait dans le récipient avait la consistance d'une huile, et que d'ailleurs on ignorait complètement sa nature, on lui donna le nom impropre d'*huile de vitriol*, et les noms de *rosée* et d'*esprit de vitriol*, quand il était étendu d'eau. La plupart des chimistes, à partir du seizième siècle, ont étudié cet acide, dont les propriétés si remarquables ne tardèrent pas de recevoir d'utiles applications dans les arts.

Jusqu'à l'époque des travaux de Lavoisier sur la combustion, on commit l'erreur, sur l'autorité de Stahl, de le croire tout formé dans le soufre, qu'on regardait alors comme un composé d'huile de vitriol et de la partie la plus pure du principe inflammable, désignée sous le nom de *phlogistique.* Le chimiste français démontra d'une manière irrécusable que l'*acide vitriolique* ou *sulfurique* est composé de soufre et d'oxygène, dans des proportions différentes de celles qui produisent l'acide sulfureux. Ses successeurs n'ont fait que compléter l'histoire de cet acide et rectifier de légères erreurs commises par Lavoisier dans son analyse, erreurs qu'on doit uniquement attribuer à l'imperfection des méthodes analytiques employées de son temps.

Etat naturel. — Combiné aux oxydes métaliques et formant des sels qu'on désigne sous le nom de *sulfates*, l'acide sulfurique est très commun dans la nature. Il n'en est pas de même lorsqu'il est à l'état de liberté; car, outre que les circonstances de sa formation sont peu nombreuses, il a une trop grande affinité pour les bases pour qu'on en trouve jamais de grandes quantités à l'état pur. On l'indique seulement dans quelques grottes, suintant de leurs voûtes, dans certains terrains houillers, ou dans les eaux de plusieurs sources ou rivières.

Toutes celles, par exemple, qui coulent dans le voisinage des volcans en contiennent; je citerai, entre autres : le *rio Vinagre* ou *Pasambio*, originaire du volcan de Puracé dans les Andes, la source de *Ruiz* qui sort de Paramo de Ruiz, volcan de la Nouvelle-Grenade dans la Cordillère centrale,

les belles cascades de Genoi, près du cratère de Pasto, dans la même région, les eaux bouillantes qui sortent fréquemment des flancs des volcans de Java, etc.

Dans l'Amérique du Nord, on a signalé, comme étant dans le même cas, certaines sources du comté de Genessée, de Tuscarora, de Cheppewa, du Niagara, l'eau de l'Alabana, qui coagulent le lait.

M. Landerer a constaté, en 1851, la présence du même acide dans l'eau de mer qui baigne les îles volcaniques de l'Archipel grec, notamment Mylos et Santorin.

Il est évident que l'acide dissous dans toutes ces eaux provient de l'oxydation par l'air humide du gaz sulfureux sorti des terrains volcaniques.

C'est également la même cause qui permet de comprendre la présence de l'acide sulfurique dans l'eau de pluie recueillie partout où l'on brûle de grandes masses de houille. Comme il y a toujours plus ou moins de *pyrites* dans celle-ci, le sulfure de fer grillé dans les foyers produit du gaz sulfureux qui monte, avec la fumée, dans l'atmosphère, où par l'action combinée de l'oxygène et de l'eau, il se convertit en acide sulfurique que les pluies ramènent sur le sol. D'après M. Smith, celles qui tombent à Manchester renferment jusqu'à un centigramme de cet acide par litre.

Si la formation de l'acide en question dans les circonstances précédentes n'a rien qui doive surprendre, il n'en est pas de même de celui qui se produit dans certains organismes vivants. Ainsi l'animal de la coquille appelée *Tonne* (*Dolium galea* des naturalistes) sécrète un suc acide qui contient 3 0/0 d'acide sulfurique libre. D'après M. Ray Lankester, deux vers dépourvus de toute espèce de partie solide, appartenant à la classe des annélides et aux genres *Leucodore* et *Sabella*, jouissent de la même propriété. Ces animaux habitent sur les plages caillouteuses; mais jamais ils ne percent que les galets calcaires, quelle qu'en soit d'ailleurs la dureté, indice presque certain qu'ils agissent au moyen d'un acide qui attaque avec une égale facilité

tout carbonate de chaux, qu'il soit mou, friable ou compacte.

On distingue dans la fabrication et dans le commerce deux sortes d'acide sulfurique :

A. L'*acide sulfurique fumant* ou *de Nordhausen* (huile de vitriol), que l'on obtient en distillant le sulfate de protoxyde de fer, ou le bisulfate de sodium ou le sulfate de peroxyde de fer, ou bien en décomposant le sel de Glauber par l'acide borique pour la fabrication du borax.

B. L'*acide sulfurique anglais* ou *ordinaire*, que l'on prépare en oxydant l'acide sulfureux par l'acide azotique, ou bien, quoique très rarement, que l'on sépare des sulfates naturels, comme le gypse, par exemple.

A. *Acide sulfurique fumant.* — Tous les sulfates, à l'exception des sulfates alcalins et alcalino-terreux, sont décomposés au rouge. Par conséquent tous les sulfates, excepté ceux que l'on vient de nommer, pourraient être employés à la fabrication de l'acide sulfurique fumant. A cause de son bas prix on donne la préférence au sulfate de protoxyde de fer pour la préparation de l'huile de vitriol. Ce sel se décompose au rouge en peroxyde de fer, acide sulfurique et acide sulfureux.

Sulfate de protoxyde de fer, $2FeSO^4$, donne	Peroxyde de fer	Fe^2O^3
	Acide sulfurique	SO^3
	Acide sulfureux	SO^2

On obtiendrait de l'acide sulfurique anhydre par la calcination du sulfate de protoxyde de fer, s'il était possible de déshydrater celui-ci complètement. Il reste toujours de l'eau et l'on obtient pour cette raison l'*acide sulfurique* dit *fumant*, qui est un mélange à proportions variables d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique anglais (H^2SO^4).

La préparation de l'acide sulfurique fumant s'effectue de la manière suivante : la solution de sulfate de fer ou eau mère de vitriol est évaporée à sec et déshydratée le plus possible dans des chaudières. La masse saline sèche et fon-

due *(pierre de vitriol)*, est ensuite traitée dans le fourneau à calciner; ce fourneau est un fourneau de galère, dans lequel le chauffage s'effectue sur deux séries de cornues en terre réfractaire dont les cols sont disposés dans la maçonnerie de telle sorte que les orifices des récipients puissent y être introduits commodément et lutés. Lorsque les cornues (chacune d'elles renferme 1 kilogr. 250 de la masse) ont été chargées, on commence à chauffer; l'acide sulfureux contenant de l'acide sulfurique hydraté qui passe d'abord n'est pas ordinairement recueilli. Mais lorsque des nuages blancs d'acide sulfurique anhydre commencent à se montrer, on place les récipients, qui renferment environ 30 grammes d'eau et l'on commence la distillation après avoir lutté les joints avec du mastic. Au bout de 24 ou 36 heures, la distillation est terminée. Les cornues sont remplies de nouveau, et lorsque la distillation commence, on remet en place les mêmes récipients avec l'acide déjà distillé. Après quatre distillations, l'huile de vitriol a le degré de concentration voulu. Le résidu contenu dans les cornues est du peroxyde de fer rouge renfermant encore un peu d'acide sulfurique (colcothar, caput mortuum vitrioli, rouge de Paris). La quantité de l'acide sulfurique ainsi obtenue est égale à 45 à 50 0/0 du poid du sulfate de fer déshydraté. Il est beaucoup plus convenable de distiller le *sulfate de peroxyde de fer* préparé avec du colcothar et de l'acide sulfurique anglais ; le peroxyde de fer qui reste dans la cornue peut dans ce cas toujours servir pour une nouvelle opération. Fréquemment aussi on introduit dans le récipient de l'acide sulfurique anglais et l'on fait passer dans celui-ci un courant d'acide sulfurique anhydre que l'on obtient en calcinant du sulfate de fer complètement déshydraté ou mieux en chauffant du sulfate de peroxyde de fer. Le *bisulfate de sodium* ($NaHSO^4$), résidu de la préparation de l'acide azotique avec le salpêtre du Chili, est maintenant employé dans diverses localités pour la fabrication de l'acide sulfurique fumant. En distillant ce sel, il reste du sulfate de sodium neutre et une partie de l'eau, tandis qu'il passe un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique

anglais. En France on a aussi commencé à combiner la fabrication de l'acide sulfurique fumant avec celle du borax. Dans ce but on distille un mélange de *sel de Glauber* calciné et d'*acide borique* et l'on dirige les vapeurs d'acide sulfurique anhydre qui se dégagent dans de l'acide sulfurique anglais. L'acide sulfurique fumant a une consistance oléagineuse, une couleur jaune brunâtre ou brun foncé et une odeur piquante d'acide sulfureux. A l'air, il répand des vapeurs ; lorsqu'on le chauffe, il donne des vapeurs d'acide sulfurique anhydre. Son poids spécifique = 1,86 à 1,92. On l'emploi presque exclusivement pour dissoudre l'indigo, 4 parties d'acide sulfurique fumant dissolvent une partie d'indigo tandis que 8 parties d'acide sulfurique anglais sont nécessaires pour cela.

B. *Acide sulfurique anglais.* L'acide sulfurique anglais ou ordinaire (H^2SO^4), à son degré de concentration le plus élevé, se compose, pour 100 parties, 81,5 parties d'acide sulfurique et de 18,5 parties d'eau. La préparation en grand date de 1746, année dans laquelle le Dr *Roebuck*, de Birmingham, construisit la première chambre de plomb à Preston-Pans en Ecosse.

Dans le procédé de fabrication de l'acide sulfurique, qui consiste à mettre en contact, avec des précautions, de l'acide sulfureux et de l'acide azotique ou de l'acide azoteux, on peut, d'après les expériences publiées par *R. Weber* (1866) et *Winkler* (1867), considérer comme certain que la réaction a lieu de la manière suivante : L'oxydation de l'acide sulfureux dans la chambre de plomb, sous l'influence de la vapeur d'eau, se produit surtout par l'action de l'oxigène de l'acide azoteux, qui alors se transforme en bioxyde d'azote. Le dernier acide produit l'oxydation aussitôt qu'il est absorbé par l'eau en excès. Sa dissolution a lieu de la manière suivante : l'eau absorbe sans lui faire subir d'altération l'acide azoteux libre répandu dans la chambre de plomb ou bien elle décompose l'acide hypoazotique. La décomposition de l'acide azotique produit s'effectue principalement sous l'influence de l'acide sulfurique déjà formé.

L'eau dispose ici à la formation de l'acide sulfurique de la même manière que dans les autres réductions produites par l'acide sulfureux. En présence de l'air atmosphérique, le bioxyde d'azote est converti en acide hypoazotique ou en acide azoteux. L'acide hypoazotique est ultérieurement décomposé et, en faisant arriver de l'acide sulfureux sous forme d'un courant continu, la formation de l'acide sulfurique a lieu sans interruption. Dans ces circonstances, l'acide azoteux au contact de l'acide sulfureux et d'un excès d'eau donne facilement lieu à la formation de protoxyde d'azote, ce qui produit une perte en oxydes d'azote qui pourraient être utilisés. Les cristaux qui se forment quelquefois, les *cristaux des chambres de plomb*, et qui d'après *R. Weber* ont pour composition $H^2SO^4 + Az^2O_3,SO^3$, ne se produisent que lorsque l'opération n'étant pas bien dirigée, l'eau vient à manquer.

Nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique. — La méthode actuelle de fabrication de l'acide sulfurique a été imaginée en 1774 par un imprimeur sur tissus de Rouen et perfectionnée par *Chaptal*. L'appareil partout usité aujourd'hui se compose de quatre parties essentielles: 1° un foyer dans lequel on produit de l'acide sulfureux en brûlant du soufre ou en grillant de la pyrite de fer; l'acide sulfureux se dégage par le tuyau en entraînant l'acide nitrique et les produits nitreux qui au moyen d'appareils spéciaux prennent aussi naissance dans un foyer; 2° un appareil rempli de morceaux de coke, dans lequel circule de haut en bas un courant d'acide sulfurique nitreux; 3° une série de chambres en plomb (chambres de plomb), dans lesquelles a lieu la formation de l'acide sulfurique sous l'influence de vapeurs aqueuses (vapeurs à une haute pression), et enfin 4° un plus grand appareil à coke (appareil condensateur de *Gay-Lussac*), ou circule de haut en bas un courant d'acide sulfurique à 66° B. (= un poids spécifique de 1,84) et qui est destiné à enlever aux gaz provenant de la dernière chambre, avant qu'ils arrivent à l'air libre, l'acide hypoazotique et l'acide azoteux (mais non le bioxyde d'azote, comme on le

croyait avant les recherches de *Winkler*). Le foyer dans lequel s'effectue la combustion du souffre offre la disposition suivante: Sur des murs de briques reliés entre eux par des arcades, se trouve scellée à 80 centimètres du sol environ une plaque de fonte épaisse, légèrement inclinée en avant. Sur cette plaque reposent les murs latéraux, tandis que l'arrière du fourneau, ainsi que son plafond, sont formés comme la sole par des plaques de fonte. La partie antérieure du fourneau est également formée par une plaque de fonte percée d'un certain nombre (3 ou 6) de larges ouvertures qui sont formées par des portes en fonte munies d'un manche en bois. A l'intérieur, sur la plaque de fonte qui forme la sole, sont ajustées des bandes de fer longitudinales de 10 cent. de hauteur environ, qui divisent la sole en autant de compartiments qu'il y a d'ouverture au fourneau. Enfin dans la plaque formant le plafond s'adapte un large tuyau destiné au départ des vapeurs et des gaz formés dans le fourneau. Pour mettre le fourneau en activité, l'ouvrier introduit dans chaque compartiment environ 50 kilogr. de soufre concassé, puis il en allume la surface ; le tirage est réglé de manière à ce que le soufre ne se transforme qu'en acide sulfureux et ne distille pas ; si ce dernier cas se produisait, l'acide sulfurique formé serait troublé et laiteux. Le four à soufre n'a pas seulement pour objet de fournir de l'acide sulfureux, il doit en outre produire en même temps que l'acide sulfureux des vapeurs nitreuses. Dans ce but, au milieu même du soufre fondu, on introduit dans chaque compartiment au moyen d'une pince à creuset un creuset muni de pieds, qui contient un mélange d'azotate de sodium et d'acide sulfurique à 52° (= un poids spécifique de 1,56). Sous l'influence de la chaleur développée par la combustion du soufre, il se dégage de ce mélange de l'acide hypoazotique et de l'acide azotique, qui avec l'acide sulfureux s'échappent par le tuyau de fonte. Celui-ci passe d'abord à travers un réfrigérant en bois rempli d'eau froide, afin d'abaisser la température des vapeurs, et amène ensuite ces vapeurs dans la partie inférieure de l'appareil condensateur imaginé par *Gay-Lussac* et qui porte le nom de *dénitrifica-*

teur. Au-dessus de la partie vide de l'appareil, qui est formé de plaques de plomb ou de grès, se trouve une grille de fer enrobée de plomb, au-dessous de laquelle les vapeurs arrivent. Au-dessus de la grille s'élève la colonne de coke, sur laquelle, comme il a déjà été dit, coule l'acide sulfurique nitreux provenant de la condensation des derniers produits des chambres. Cet acide sous l'influence de la pression de la vapeur arrive, comme dans un monte-jus, du vase dans le flacon de Mariotte, puis il arrive sur une sorte de trémie mobile et de là il pénètre dans la colonne de coke, mais seulement après avoir passé par une espèce de poche fermée à la partie supérieure par un couvercle formant fermeture hydraulique, et terminée inférieurement par une pomme d'arrosoir qui laisse écouler l'acide sur le coke sous forme d'une pluie fine. Comme cet acide arrive en contact intime de gaz encore chaud, il abandonne toutes ses combinaisons nitreuses sous forme de vapeurs, qui se mélangent avec le gaz et arrivent dans les chambres de plomb. L'acide dénitrifié s'écoulent par le tube dans le réservoir.

C'est dans les chambres de plomb que s'effectue la formation de l'acide sulfurique. Souvent il n'y a qu'une seule chambre qui est divisée en trois compartiments par deux rideaux en plomb dont la partie inférieure plonge dans l'acide sulfurique, qui recouvre le sol de la chambre. La communication entre les compartiments a lieu au moyen de tubes. Les tubes amènent dans la chambre des courants de vapeur, qui mélange les gaz et amènent l'eau nécessaire pour la formation de l'acide sulfurique. Dans le compartiment moyen, le plus grand de tous, se forme la majeure partie de l'acide sulfurique, qui se précipite sur les parois de la chambre et se rassemble sur le sol de celle-ci combiné avec beaucoup d'eau (sous forme d'acide des chambres). Les gaz du dernier compartiment, qui ne contiennent que très peu d'acide sulfureux et sont surtout composés d'agents atmosphériques et de vapeurs nitreuses, arrivent par le tube dans le réservoir de plomb, dans lequel se précipitent les dernières portions d'acide sulfurique. Sur le parcours du tube se

trouve un manchon de verre qui permet d'observer la couleur des gaz. Du réservoir, les gaz passent par le tube dans l'appareil imaginé par *Gay-Lussac* et *Lacroix*, dans lequel ils abandonnent toutes les combinaisons nitreuses. Cet appareil est basé sur la solubilité de l'acide azoteux dans l'acide sulfurique et sur la production d'une combinaison entre ces deux corps. Il consiste essentiellement en une colonne de coke de 8 à 10 mètres de hauteur sur laquelle arrive au moyen d'une trémie mobile de l'acide sulfurique à 62 ou 64° B. fourni par le flacon de Mariotte. L'acide sulfurique enlève aux gaz tout l'acide azoteux et passe par les tubes de plomb dans le réservoir, duquel l'acide par la pression de la vapeur peut être dirigé vers le flacon de Mariotte. Enfin un tuyau conduit le gaz dans la cheminée de la fabrique. — La capacité des chambres de plomb doit, pour chaque quantité de 20 kil. de soufre transformé en 24 heures, correspondre à 30 mètres cubes. Comme dans ces conditions, 60 kil. environ d'acide sulfurique hydraté prennent naissance, l'espace précédent de 30 mètres cubes produit par heure environ 2 kil. 500 d'acide sulfurique.

Production de l'acide sulfureux avec la pyrite de fer. — L'acide sulfureux nécessaire pour la formation de l'acide sulfurique n'est pas toujours produit par combustion du soufre en substance, on l'obtient encore d'une autre manière; ainsi par exemple, on chauffe de la kiésérite avec du charbon ou bien on *grille des sulfures métalliques* (pyrite ferrugineuse, fer sulfuré magnétique, pyrite de cuivre, blende, matte brute de cuivre, etc.) dans un but métallurgique ou bien directement en vue de la fabrication de l'acide sulfurique. Sous ce dernier point vue la *pyrite de fer* FeS^2 (avec 53 0/0 de soufre) est surtout digne d'attention. Il existe de riches gisements de ce minerai si important, par exemple dans la province de Huelva en Espagne, dans le comté de Wicklow en Irlande, en Belgique, en Suède et en Norwége, en Angleterre (Dorset, Devon et Cornouailles), dans le Hartz, dans la forêt de Bavière, près de Meggen sur la route de Ruhr à Sieg, etc. Le résidu provenant du triage

des houilles est aussi employé à la fabrication de l'acide sulfurique, lorsqu'il est riche en pyrite.

En Angleterre, où on se sert beaucoup de ce résidu pour préparer l'acide sulfurique destiné à la désagrégation des phosphates dans les fabriques d'engrais, on lui donne le nom de *Scotch gold*. Le grillage des pyrites s'effectue dans des fours particuliers (*kilns*) ; les matières sont employées soit en poudre, soit en morceaux gros à peu près comme des noix. Les fours qui servent pour le grillage des pyrites sont construits de différentes manières, cependant ce sont fréquemment des fours à cuve, semblables aux fours à chaux ordinaires. Mais dans ces derniers temps les *kilns* ont été remplacés par des fours, dans lesquels ont peut, au moyen d'une clef, imprimer un mouvement de rotation aux barreaux quadrangulaires de la grille, ce qui permet d'élargir ou de rétrécir à volonté l'intervalle compris entre ces barreaux. On peut par ce moyen régler la combustion de la manière la plus exacte. Cependant on obtient le grillage le plus complet avec le fourneau de *Gerstenhofer* en usage depuis 1864 et dont l'efficacité a été éprouvée d'une manière éclatante. Dans ce fourneau (fourneau en terrasse), on fait tomber le minerai dans une direction, tandis que l'air chauffé destiné à la combustion se meut dans une direction opposée. Afin de laisser séjourner le minerai un temps suffisant dans le fourneau, ce qui permet aussi l'introduction d'une poudre plus grossière, sans donner à la cuve une trop grande hauteur, on diminue la rapidité de la chute du minerai en le faisant tomber sur des supports, qui sont disposés dans la cuve de distance en distance. Le minerai divisé tombe par la trémie munie de cylindres cannelés sur les supports en argile et descend d'un étage à l'autre ; pendant ce temps il s'enflamme sous l'influence de la chaleur communiquée par les parois rouges du fourneau, qui sont préalablement chauffées par le feu placé sur une grille mobile, et le grillage est continué par le contact de l'air poussé latéralement au moyen d'une machine soufflante ou bien par l'action de l'air mené par un tirage naturel. Le

produit du grillage tombé sur la sale du fourneau est retiré par une ouverture latérale. L'acide sulfureux arrive par les canaux ou par un canal latéral dans les chambres à acide sulfurique, après avoir traversé, si c'est nécessaire, des chambres de condensation.

Si l'on produit les vapeurs nitreuses comme à l'ordinaire avec de l'azotate de sodium et de l'acide sulfurique, le mélange de ces deux corps contenu dans des creusets est également placé dans le fourneau. L'emploi des pyrites pour la production de l'acide sulfureux offre cet inconvénient, que le volume des gaz de la combustion est beaucoup plus considérable que lorsqu'on se sert du soufre de Sicile; cette augmentation est une conséquence de l'oxydation du fer des pyrites, oxydation qui produit un accroissement dans la quantité de l'azote contenu dans les gaz ($2FeS^2 + 11O = 4SO^2 + Fe^2O^3$). Tandis que 1 kilogr. de soufre libre n'exige pour sa transformation en acide sulfurique que 5,275 litres d'air, 1 kil. de soufre sous forme de pyrite en emploie 6,595 litres. Les gaz émanant du fourneau, qui ne contiennent pas seulement de l'acide sulfureux, mais qui, comme l'a montré Fortmann (1868), renferment aussi des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, passent, avant d'arriver dans les chambres de plomb, dans quatre chambres particulières où se déposent les corps entraînés mécaniquement et les substances volatiles plus facilement condensables (oxyde de fer, sélénium, combinaison de thallium, acide arsénieux, etc.) C'est en analysant ce dépôt que l'on a découvert le sélénium (1817) et le thallium (1862), qui se trouve dans un très grand nombre de pyrites, notamment dans celles de Meggen (dans le pays de Sieg). Bien qu'une grande partie de l'acide arsénieux se dépose dans les premières chambres, il n'est cependant pas possible d'obtenir avec les pyrites un acide sulfurique exempt d'arsenic, de telle sorte qu'on emploie toujours le soufre de Sicile, lorsqu'on veut obtenir de l'acide sulfurique complètement dépourvu d'arsenic.

L'acide sulfureux qui est contenu dans la fumée des usines et dans les *produits gazeux du grillage des minerais*, est

depuis quelque temps employé dans beaucoup de localités pour la préparation de l'acide sulfurique; c'est ce qui a lieu, par exemple, dans la fonderie de Freiberg, dans les usines de Mulden et de Halsbrücken en Saxe, à Oker dans le Hartz inférieur. Dans cette dernière localité la fabrication de l'acide sulfurique s'effectue en grillant des minerais de cuivre et de plomb.

Acides des chambres. — L'acide provenant des différentes chambres de plomb qui s'est rassemblé dans le réservoir principal (*acides des chambres*) en est retiré aussitôt qu'il a un poids spécifique de 1,5, ou 50° Baumé, ou 104° Twaddle. Cet acide est immédiatement employé, par exemple pour désagréger les phosphates dans les fabriques d'engrais, pour la fabrication de la soude, pour la préparation de l'acide stéarique, de l'acide azotique, du sulfate de fer, etc., ou bien, s'il doit être livré au commerce, on lui donne par évaporation un degré de concentration plus élevé. Lorsqu'il contient de l'arsenic, on l'en dépouille en le *traitant par l'hydrogène sulfuré* avant l'évaporation.

Concentration de l'acide des chambres. — La concentration de l'acide des chambres comprend deux phases différentes. La première peut être exécutée dans des vases de plomb, la seconde exige au contraire l'emploi de vases de platine ou de verre. Dans des chaudières de plomb l'acide sulfurique ne peut être porté que jusqu'à un certain degré de concentration, parce que sans cela le plomb serait attaqué et même entrerait en fusion. L'acide sulfurique faible n'attaque que peu le plomb, au contraire l'acide concentré et bouillant forme avec ce métal du sulfate de plomb en dégageant de l'acide sulfureux. Plusieurs fabricants concentrent leur acide jusqu'à 60° Baumé (= un poids spécifique de 1,71) dans les chaudières de plomb, quelques-uns seulement jusqu'à 55° (= un poids spécifique de 1,59), et d'autres jusqulà 52° (= un poids spécifique de 1,54). Les *chaudières de plomb* employées pour la concentration sont quadrangulaires, larges et peu profondes ; elles reposent sur des plaques de fonte de manière à ne pas être en contact

immédiat avec le feu. Elles sont disposées en terrasse : la première, au-dessous de la partie inférieure de laquelle se trouve la grille, occupe la position la plus basse et les deux autres sont chauffées par l'air chaud qui circule au-dessous. Par conséquent, l'acide sulfurique est chauffé le plus fortement dans la première chaudière, et le plus faiblement dans la dernière. Dans les chaudières de plomb l'acide doit s'élever à une hauteur tout au plus égale à 24 ou 36 centimètres. Lorsque l'acide est arrivé dans les chaudières de plomb au degré de concentration désiré, on le transporte pour le concentrer encore plus dans des vases de verre, de grès ou de platine.

Concentration dans le platine. — L'appareil à concentration de platine maintenant fréquemment employé, se trouve à côté des chaudières de plomb ; l'appareil est disposé de telle sorte que le foyer de la cucurbite communique avec le foyer. Il est alimenté par la chaudière, dans laquelle le niveau est à peu près invariable, au moyen du siphon de plomb ; la longue branche de ce dernier plonge dans un vase, qui à l'aide d'une poulie fixe peut être élevée au-dessus du niveau ou bien être abaissé jusqu'à la rigole. Dès que le vase est élevé, l'acide sulfurique se trouve au même niveau que dans la chaudière et le siphon est fermé ; mais lorsque le vase est abaissé, le siphon commence à fonctionner et l'acide coule par le bec et l'entonnoir dans la cucurbite. Le petit chapiteau qui surmonte celle-ci, communique avec le serpentin d'un réfrigérant, dans lequel se condense l'acide distillé étendu. Le liquide condensé se compose d'abord d'eau avec très peu d'acide. Mais dès que la température de l'acide bouillant s'est élevée jusqu'à 310 ou 320°, l'acide le plus concentré se condense dans le réfrigérant. On a dernièrement apporté à l'intérieur de l'alambic de platine une modification au moyen de laquelle le liquide condensé sur les parois latérales, au lieu de retomber dans l'acide concentré, est conduit à l'extérieur. Par ce moyen la concentration de l'acide a lieu beaucoup plus rapidement que dans les appareils ordinaires.

Pour extraire de la cucurbite l'acide concentré à 63 ou 66° Baumé (= un poids spécifique de 1,78 à 1,80), on se sert du siphon de *Breant* ; cet appareil est en platine. La branche qui se trouve en dehors de la cucurbite à environ 5 mètres de long et est munie d'un tube de cuivre de 15 centimètres de diamètre et de 36 centimètres de long, qui est rempli avec de l'eau froide, tandis que l'eau échauffée s'écoule. Afin d'augmenter la surface du siphon, le tube principal se divise en quatre tubes étroits. Pour amorcer le siphon, on ferme le robinet et l'on verse de l'acide sulfurique par les soupapes ; on fait ensuite couler un peu d'acide sur celles-ci afin qu'elles soient hermétiquement fermées et l'on ouvre le robinet par lequel s'écoule l'acide sulfurique. Si l'on devait attendre, avant d'extraire l'acide, qu'il se soit refroidi dans la cucurbite, on perdrait du temps et l'alambic ne rendrait pas des services en rapport avec son prix élevé. L'acide s'élève bouillant dans la courte branche du siphon, mais il se refroidit en arrivant dans la longue branche placée dans le réfrigérant et de là il s'écoule assez froid dans les cruches ou les ballons qui servent pour le transporter

Concentration dans le verre. — Dans les localités où l'on peut se procurer des *cornues de verre* à bas prix, on concentre l'acide sulfurique dans ces vases, qui sont disposés dans un bain de sable dans un fourneau de galère. Ces cornues sont livrées en grande quantité et de bonne qualité par la maison *Stone, Fawdry* and *Stone* de Birminghan. Les cornues sont munies d'allonges qui plongent dans des bonbonnes, afin de condenser les vapeurs qui se dégagent ; on emploie aussi des cornues munies d'un chapiteau de verre. En Angleterre on concentre dans le verre 70 0/0 de tout l'acide fabriqué. Depuis quelques temps on se sert aussi quelquefois de *chaudières de fonte* pour la concentration de l'acide sulfurique.

Autres méthodes de préparation de l'acide sulfurique. — Un grand nombre de méthodes de préparation de l'acide sulfurique, outre le procédé ordinaire, ont été proposées

dans ces derniers temps ; nous mentionnerons quelques-unes des plus importantes. *Hahner* oxyde l'acide sulfureux par le chlore en présence de la vapeur d'eau :

Acide sulfureux,	SO^2	donnent	acide sulfurique	H^2SO^4
Vapeur d'eau.	$2H\,O$		acide chlorhydrique	$2ClH$
Chlore,	$2Cl$			

Le chlore est produit au moyen de l'acide chlorhydrique qui prend naissance dans la fabrication de la soude. Si l'acide sulfurique doit de nouveau servir pour la décomposition du sel marin, on comprend qu'il n'est pas besoin de le débarrasser de l'acide chlorhydrique. Le procédé de préparation de l'acide sulfurique décrit par *Persoz* est basé sur les deux réactions suivantes :

1° Oxydation de l'acide sulfureux par l'acide azotique ; dans ce but on dirige l'acide sulfureux dans de l'acide azotique chauffé à 100° et préalablement étendu avec quatre ou six fois son volume d'eau, ou bien dans un mélange d'azotate et d'acide chlorhydrique, dans lequel cas il se forme de l'acide chlorohypoazatique $Az^2Cl^4O^2$; 2° les vapeurs d'acide hypoazotique sont de nouveau transformées en acide azotique à l'aide de l'oxygène de l'air en présence de la vapeur d'eau, et l'acide azotique ainsi obtenu est ensuite employé pour l'oxydation d'une nouvelle quantité d'acide sulfureux. Le procédé de *Persoz* offre les avantages suivants : 1° il rend utiles les chambres de plomb ; 2° il permet d'employer de l'acide sulfureux de provenance quelconque, même si ce gaz est mélangé avec de l'azote, de l'acide carbonique et d'autres gaz. L'acide sulfureux peut par conséquent être produit non-seulement par combustion du soufre et par grillage de sulfures métalliques, mais encore en exposant les sulfates de fer, de cuivre et de zinc à une température élevée à l'action de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, du charbon ou des matières organiques, réaction dans laquelle il se dégage de l'acide sulfureux, tandis qu'il reste un métal ou un oxyde, de telle sorte que la fabrication de l'acide sulfurique peut être alliée avec l'extraction de certains métaux ; on emploie toujours le même acide azotique.

Propriétés et usages de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique anglais très-concentré, ayant pour formule H^2SO^4, contient 18,46 0/0 d'eau ; il a un poids spécifique de 1,848 et à l'état pur il constitue un liquide complètement incolore, mais qui ordinairement est coloré en jaunâtre ou en brunâtre par des particules de poussière qui y tombent accidentellement. Sa consistance est épaisse et oléagineuse. Il décompose un grand nombre de substances organiques avec séparation de charbon, il ne fume pas à l'air et il est tellement hygroscopique qu'il peut absorber peu à peu 15 fois son volume d'eau. Mélangé avec de l'*eau*, il développe une grande quantité de chaleur. De tous les acides volatils, c'est l'acide sulfurique qui possède la plus grande affinité pour les bases, et, sous l'influence de la chaleur, il déplace tous les autres acides volatils de leurs sels ; mais l'acide sulfurique est à la chaleur rouge chassé de ses combinaisons salines par les acides silicique, borique et phosphorique. L'acide sulfurique très concentré bout à 338°.

Les degrés Baumé (échelle rationnelle et Twaddle) correspondent aux poids spécifiques suivants :

Degrés Baumé.	Degrés Twaddle	Poids spécifiques.
66	168	1,84
63	154	1,77
60	140	1,70
57	130	1,65
50	104	1,52
45	88	1,44
40	76	1,38
35	62	1,31
30	52	1,26
25	42	1,21

Le Tableau suivant indique la richesse de l'acide sulfurique anglais en acide sulfurique anhydre aux différentes densités et à la température de 15°, 5 :

ACIDE SULFURIQUE hydraté.	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE ANHYDRE.	ACIDE SULFURIQUE hydraté.	POIDS SPÉFICIQUE	ACIDE ANHYDRE.
100	1,8475	81,54	76	1,6630	61,97
99	1,8475	80,72	75	1,6520	61,15
98	1,8460	79,90	74	1,6415	60,34
97	1,8439	79,09	73	1,6321	59,55
96	1,8410	78,28	72	1,6204	58,71
95	1,8376	77,40	71	1,6090	57,89
94	1,8336	76,65	70	1,5975	57,08
93	1,8290	75,83	69	1,5868	57,26
92	1,8233	75,02	68	1,5760	55,45
91	1,8179	74,20	67	1,5648	54,63
90	1,8115	73,39	66	1,5503	53,82
89	1,8043	72,57	65	1,5390	53,00
88	1,7962	71,75	64	1,5280	52,18
87	1,7870	70,94	63	1,5170	51,37
86	1,7774	70,12	62	1,5066	50,55
85	1,7673	69,31	61	1,4960	49,74
84	1,7570	68,49	60	1,4860	48,92
83	1,7465	67,68	59	1,4060	48,11
82	1,7360	66,86	58	1,4660	47,29
81	1,7245	66,05	57	1,4560	46,58
80	1,7120	65,23	56	1,4460	45,68
79	1,6993	64,42	55	1,4360	44,85
78	1,6870	63,60	54	1,4265	45,03
77	1,6750	62,78	53	1,4170	43,22

L'aréomètre de *Baumé* est très fréquemment gradué par les fabricants d'une manière empirique et *erronée;* en effet ceux-ci marquent 66° au point où l'instrument s'enfonce dans l'acide sulfurique ayant la concentration usuelle (?), ils divisent en 66 parties l'espace compris entre ce point et le point d'affleurement de l'aréomètre dans l'eau et ils prolongent la graduation au-dessus de 66°. L'acide sulfurique anglais concentré est composé artificiellement d'après la formule $SO^3 \times 1\ 1/2\ H^2O$, il contient 91 à 92 0/0 d'hydrate d'acide sulfurique SH^2O^4 ou SO^3,H^2O et il a pour poids spécifique 1,82 ou 1,83.

Les usages de l'acide sulfurique sont extrêmement répandus et variés ; nous mentionnerons les suivants : préparations d'un grand nombre d'acides (acides azotique, chlorhydrique, sulfureux, carbonique, tartrique, citrique,

stéarique, palmitique et oléique, phosphorique), du phosphate acide de calcium (employé comme engrais pour les betteraves, les céréales et les graminées fourragères), du chlore, des bougies stéariques (pour la décomposition du savon de chaux), du phosphore (pour la décomposition de la cendre d'os), fabrication du sulfate de sodium destiné à la préparation de la soude, du sulfate de potassium (avec le chlorure de potassium de la carnalité) destiné à la préparation de la potasse d'après la nouvelle méthode, préparation du sulfate d'ammonium (par exemple avec les produits de la purification du gaz d'éclairage), de l'alun, du vitriol (sulfate de fer et sulfate de cuivre), du sulfate de baryum décomposition de la cryolithe (quelquefois), préparation de l'hydrogène, du nitrobenzol dans les fabriques de couleurs de goudron, séparation de l'or de l'argent, désargentation de la matte de cuivre et du cuivre noir par le procédé dit lixiviation par l'acide sulfurique, raffinage de l'huile de colza, de l'huile sidérale, du pétrole et de la paraffine, saponification des graisses et des huiles, dissolution de l'indigo, préparation de la garancine et des autres préparations de garance (et en outre de l'alizarine artificielle au moyen de l'anthracène), fabrication du glycose destiné à la préparation de l'alcool (d'après *Leplay;* au lieu du malt pour la transformation de l'amidon en dextrine), préparation du papier parchemin, préparation de l'esprit minéral avec la houille, du cirage; il sert aussi comme désinfectant, pour déshydrater l'air destiné à l'alimentation des hauts-fourneaux, pour dessécher l'air des étuves (par exemple pour la dessication de la colle-forte), pour décaper la tôle avant sa transformation en ferblanc, ect.

ACIDE SULFUREUX.

L'acide sulfureux a dû être un des premiers acides connus, puisqu'il se forme en abondance dès que le soufre brûle

au contact de l'air. Néanmoins, ce n'est que vers le commencement du dix-septième siècle qu'il a été considéré comme un corps particulier par André Libavius, médecin-chimiste de Halle, en Saxe, qui le désigna sous le nom d'*esprit acide de soufre.* Priestley l'obtint le premier, à l'état de pureté, en 1774. Sa véritable composition n'a été trouvée qu'en 1777, par Lavoisier, et son histoire n'a été complétée que dans ces dernières années.

L'appareil le plus simple pour produire l'acide sulfureux liquide, est celui-ci. Une bombonne en grès placée dans un bain de sable chauffé par un foyer contient du charbon de bois et de l'acide sulfurique concentré. La chaleur du bain de sable active la réaction; il se forme de l'acide sulfureux, et du gaz acide carbonique; ces gaz traversent une série de bombonnes contenant de l'eau froide qui dissout l'acide sulfureux seulement.

L'acide sulfureux gazeux ou liquide est un agent puissant de décoloration. Son action est moins dangereuse pour les étoffes que celle du chlore; elle a lieu de deux manières : tantôt l'acide sulfureux agit comme désoxydant, c'est-à-dire retire de l'oxygène aux matières colorantes qui, étant alors décomposées, quittent plus facilement les fibres par des lavages à l'eau; tantôt il forme avec les matières colorantes des combinaisons incolores tant qu'elles sont acides et qui reprennent leur couleur primitive dès qu'on chasse l'acide entièrement ou qu'on la neutralise par un alcali.

L'acide sulfureux peut se préparer de plusieurs manières : la combustion du soufre à l'air est un moyen simple et facile pour beaucoup d'usages industriels. Il faut 3,500 litres d'air (3 mètres cubes et demi) pour brûler un kilogramme de soufre et le transformer en acide sulfureux. On brûle ordinairement le soufre dans les chambres de décoloration en ne laissant qu'une étroite issue pour l'air; alors le soufre s'oxyde aux dépens de l'air même des chambres, et le gaz sulfureux reste mêlé à l'azote. Lorsqu'on veut recueillir le gaz sulfureux et en préparer des solutions saturées, on le prépare en

chauffant fortement le soufre avec des oxydes métalliques, qui abandonnent facilement leur oxygène dans ces circonstances, tels que les oxydes de manganèse et de cuivre; on peut aussi le produire avec facilité en décomposant à chaud l'acide sulfurique par le charbon ou la sciure de bois.

En dehors de son emploi dans le blanchiment des soies, des laines et des pailles, l'acide sulfureux a reçu une application importante dans le traitement des maladies de la peau. La gale, qui est produite par le développement considérable de petits insectes sous la peau, est détruite rapidement par des fumigations de gaz sulfureux. Ce gaz sert aussi dans les hôpitaux, les ports de mer, etc., à assainir les endroits infectés par diverses maladies contagieuses. Le gaz sulfureux éteignant les corps en combustion, on l'a proposé pour arrêter les feux de cheminées; mais il faut, pour obtenir de bons résultats, fermer assez à temps les deux issues de la cheminée, afin d'intercepter le courant d'air. L'acide sulfureux liquide est aussi employé avec succès pour enlever les taches de fruits rouges ou de vin sur le linge.

ACIDE CHLORHYDRIQUE ET SULFATE DE SOUDE.

Usages. — Le sulfate de soude et l'acide chlorhydrique se rencontrent tous deux dans la nature. Sans parler des incalculables quantités qui gisent dans nos mers, nous dirons que le sulfate de soude naturel était peu connu, lorsque, il y a quelques années, des gîtes puissants de ce sel furent découverts dans la vallée de l'Ebre, sur les confins de la Navarre et de la Vieille-Castille, en Espagne, notamment aux environs de Lodosa. Les gisements principaux sont ceux d'Alcanadra et d'Andosilla. Dans ces localités le sulfate de soude naturel donne lieu, dès à présent, à des exploitations importantes, qui s'exécutent tantôt par tranchées, tantôt

par galeries souterraines. Ce sel y existe entre des lits d'argiles grasses et de gypse; celui-ci forme en outre des rognons dans le sulfate de soude; ces couches de sulfate ont ordinairement de 50 à 60 centimètres d'épaisseur; on en cite une de 6 mètres d'épaisseur. Depuis, de nouveaux gisements ont été encore découverts en Espagne, et l'on doit citer ceux de la Calatayud et de Corvera en Catalogne, de Cabezon de la Sal, près de Santander et de Calmenar de Oreja, dans la province de Madrid.

Ajoutons que le sulfate de soude se rencontre en dissolution dans un grand nombre de lacs et de sources minérales, principalement celle de Luxeuil et de Kreutznach.

Quand à l'acide chlorhydrique, il se rencontre à l'état gazeux, près des cratères des volcans, notamment du Vésuve, comme l'acide sulfurique; on le rencontre en dissolution dans les eaux de certaines sources ou de certains fleuves. M. de Humboldt a signalé sa présence dans les eaux thermales de Chucandiro, de Guinche, de Saint-Sébastien et de plusieurs autres localités entre Valladolid et le lac de Cusco au Mexique.

Usages du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique.

Ces usages sont nombreux et importants. La fabrication de la soude artificielle donne d'abord au sulfate de soude une valeur immense; la verrerie en consomme aussi directement d'énormes quantités. Il sert également à produire les mélanges réfrigérants. La médecine l'emploie sous le nom de sel de Glaubert, ou de sel d'Epsom, suivant qu'on a laissé refroidir les solutions lentement, ou qu'on les a agitées pendant leur refroidissement, de manière à obtenir ou de gros cristaux limpides, ou de petits prismes brillants; les uns et les autres ayant d'ailleurs exactement les mêmes propriétés et les mêmes vertus.

Le principal emploi de l'acide chlorhydrique est la préparation du chlore, des hypochlorides ou chlorures décolo-

rants, etc. La fabrication du sel ammoniac, du chlorure de zinc, des oxymuriates d'étain, des chlorures d'antimoine pour la teinture, en consomme des quantités importantes; il en est de même de l'acidification des os pour l'extraction de la gélatine; enfin l'acide chlorhydrique est employé à la préparation de l'acide carbonique pour l'eau de Seltz, de l'eau régale, des produits de laboratoire, etc.

ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE.

Parmi les produits innombrables qu'a fait connaître la chimie, l'eau-forte est sans contredit l'un des plus anciens. Il y a plus de six siècles, en effet, que Raymond Lulle en fit la découverte; et même, si l'on s'en rapporte à d'intéressantes recherches archéologiques récemment entreprises par le docteur Herapath, les anciens Egyptiens eux-mêmes auraient connu cet acide et ses propriétés. Plus connue aujourd'hui sous le nom d'acide nitrique ou azotique, l'eau-forte est devenue un élément de grande fabrication dont les arts tirent un précieux parti, et dont la France seule produit annuellement plus de quatre millions de kilogrammes.

La théorie de sa production est facile à comprendre; l'industrie n'emploie dans ce but qu'une seule méthode, c'est celle que le laboratoire a enseignée, que les notions de chimie ont fait connaître, et qui repose sur la décomposition des azotates de potasse ou de soude par l'acide sulfurique hydraté. Nous ne reviendrons pas sur ce point; qu'il nous suffise de rappeler l'équation suivant laquelle a lieu la décomposition :

NaO,AzO_5	+	$2SO_3,HO$	=	AzO_5,HO	+	$NaO(SO_3)_2$	+	HO
Azotate de soude.		Acide sulfurique hydraté		Acide azot. hydraté		Bisulfate de soude.		Eau

équation qui nous montre d'ailleurs que la réaction a lieu

non pas d'équivalents à équivalents, mais nécessite deux fois plus d'acide sulfurique que n'en indique la théorie.

La production de l'acide azotique s'opère dans des appareils analogues à ceux qu'emploie la fabrication du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique. Dans des vases en fonte, de forme variable, on chauffe l'azotate à décomposer avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique monohydraté mis en liberté distille et vient se condenser dans des appareils de même genre que ceux dont nous avons parlé pour l'acide chlorhydrique, mais dont les dimensions sont plus petites par suite de la moindre volatilité de l'acide nitrique. En outre, il reste dans les appareils une masse spongieuse de bisulfate de soude hydraté, $NaO,HO\ (SO^3)^2$, qui, calciné plus tard avec un équivalent de sel marin (NaCl), décompose celui-ci, en dégage de l'acide chlorhydrique et reproduit deux équivalents de sulfate neutre de soude $2(NaO,SO^3)$.

La marche de l'opération ne présente pas dans toute sa durée une régularité parfaite; l'acide nitrique est, on le sait, également décomposable par l'acide sulfurique concentré et par une température élevée. Aussi, au commencement de la réaction, alors que l'acide sulfurique n'a pas encore attaqué tout l'azotate, que par suite il se trouve en excès, les premières portions d'acide nitrique se trouvent-elles décomposées en oxygène et en acide hyponitrique (vapeurs nitreuses, vapeurs rutilantes) d'après l'équation :

$$SO^3,HO + AzO^5,HO = SO^3,2HO + O + AzO^4$$

Acide sulfuriq. monohydraté.	Acide nitrique.	Acide sulfuriq. bihydraté.	Oxygène.	Acide hyponitr.

Celui-ci, qui est gazeux, s'échappe en partie sans pouvoir être recueilli dans des appareils condensateurs; une portion seulement se dissout dans l'acide nitrique, le rougit, le rend impur et nécessite une opération postérieure qu'on désigne sous le nom de blanchiment, et dont le but est de chasser hors du liquide nitrique ces vapeurs rutilantes qui s'y sont dissoutes et qui la souillent. Vers la fin de l'opération, la température s'élève fortement, et l'on voit se reproduire le

même et fâcheux phénomène : les dernières portions d'acide nitrique se décomposent en oxygène et en vapeurs rutilantes d'acide hyponitrique.

Si, l'on cherche à reconnaître lequel est préférable de l'azotate de soude ou de celui de potasse qui tous deux sont, comme nous l'avons dit, propres à cette fabrication, on voit de suite que ni l'un ni l'autre ne doivent être absolument préférés, et que le fabricant doit être guidé dans son choix par le prix courant de la matière première (azotate) et celui du résidu (sulfate de potasse ou de soude). Ainsi, depuis quelques années, l'écart considérable qui existe entre le prix de la potasse dans l'azotate et dans le bisulfate rend impossible l'emploi de l'azotate de potasse pour la fabrication qui nous occupe; au contraire même, il est avantageux de produire artificiellement, au moyen de l'azotate de soude et du chlorure de potassium, l'axotate de potasse que réclament diverses fabrications, celle de la poudre par exemple.

Le degré de concentration de l'acide sulfurique à employer mérite un sérieux examen, et des inconvénients différents se présentent suivant qu'il est fort ou faible. L'acide sulfurique, en effet, réagit sur l'acide nitrique avec d'autant plus d'énergie qu'il est plus concentré, et le décompose d'autant plus facilement en acide hyponitrique et en ogygène; d'un autre côté, il attaque la fonte des appareils dans un rapport inverse, c'est-à-dire avec d'autant plus de force qu'il est plus étendu. Si donc le fabricant verse dans ses appareils de l'acide à 60° par exemple, ceux-ci seront peu attaqués, mais il se formera de grandes quantités d'acide hyponitrique; si au contraire, il emploie l'acide à 52°, c'est-à-dire sortant des chambres, celui-ci exercera sur les appareils en fonte une action assez énergique, mais par compensation il y aura peu d'acide nitrique décomposé. On ne peut donc préconiser l'emploi de tel acide plutôt que de tel autre; il semble cependant préférable de sacrifier les appareils au plus grand rendement en acide nitrique dont le prix est fort élevé, et par suite d'introduire de l'acide sulfurique à 52°.

La fabrication de l'acide nitrique peut, comme celle de

l'acide chlorhydrique, se diviser en deux parties indépendantes l'une de l'autre : 1° la production ; 2° la condensation. En adoptant cette marche que nous avons suivie déjà, nous simplifierons cette étude ; nous nous occuperons ensuite du blanchiment de l'acide brut.

Appareils de production de l'acide nitrique.

L'appareil le plus généralement employé est à peu près identique à celui que nous avons précédemment décrit pour la fabrication de l'acide muriatique et du sulfate de soude; il se compose de cylindres en fonte d'une épaisseur de 5 centimètres environ, disposés horizontalement sur des foyers séparés. Chacun de ces cylindres est d'environ $1^{m}.60$ de longueur, et de 60 centimètres de diamètre; fermé à l'une de ses extrémités par un fond fixe, venu à la fonte avec le cylindre lui-même, il peut l'être en avant au moyen d'un disque mobile, percé à la partie supérieure d'un trou permettant l'introduction d'un entonnoir. Près du four fixe, sur la surface latérale du cylindre, a été ménagée une ouverture circulaire de 15 centimètres de diamètre environ, et dont les bords se relèvent de façon à constituer l'origine d'un tuyau. Le cylindre est disposé dans le foyer de telle sorte que cette ouverture soit placée à la partie supérieure; un tuyau en poterie, de 40 centimètres de longueur environ, s'y engage et conduit les vapeurs dans l'appareil de condensation. Les cylindres, bien entendu, reposent par leurs extrémités seules sur des massifs en maçonnerie, et le fourneau se referme immédiatement au-dessus d'eux sous forme de voûte; celle-ci communique avec des conduits, se rendant à une grande cheminée d'appel qui ne peut, par son tirage, entraîner au dehors les produits de la combustion que lorsqu'ils ont circulé tout autour du cylindre, et au-dessous des premières bouteilles de condensation. Dans ce dernier parcours, ils élèvent la température de ces bouteilles, et cette disposition a pour but d'éviter qu'il n'y ait au commencement de l'opération une trop grande différence entre la température de ces vases et celle du produit distillé qui vient s'y condenser.

Les cylindres sont, le plus souvent, disposés six par six, à côté les uns des autres; leur ensemble constitue ce qu'on appelle une batterie. Les fourneaux sont ordinairement construits un peu en contre-bas du sol, de telle sorte que les cylindres se trouvent à peu près au niveau de celui-ci. Cette disposition facilite le travail.

Voyons maintenant comment est conduite l'opération dans un semblable appareil. Le matin, les ouvriers chargent à la pelle, dans chaque cylindre, 80 à 90 kilogr. d'azotate de soude ; puis ils placent le disque d'avant et le lutent fortement avec un mélange d'argile et de fiente de cheval qui se dessèche très vite. Cela fait, ils introduisent par l'entonnoir la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la réaction. Celle-ci varie d'ailleurs avec le degré de concentration de l'acide ; si on l'emploie à 52°, on ajoute 100 pour 100 du poids de l'azotate de soude ; s'il est, au contraire, à 60°, on n'en ajoute plus que 80 pour 100. La réaction commence aussitôt, la masse mousse à froid, et les premiers produits sont presque exclusivement formés d'acide hyponitrique. Tous les cylindres étant chargés, l'entonnoir enlevé, on ferme le trou par lequel a eu lieu l'introduction de l'acide au moyen d'un bouchon en poterie qu'on recouvre du même lut qui a servi à mastiquer le disque. Sous chaque cylindre, on a préalablement disposé des copeaux et du bois sec qu'on allume pour continuer la réaction ; par-dessus, on jette de la houille, et on entretient le feu pendant huit ou dix heures, suivant la capacité des cylindres; la température doit s'élever peu à peu jusqu'à ce que le fond des cylindres soit au rouge. L'acide nitrique distille et se rend par l'ouverture dans l'appareil de condensation, dont nous allons nous occuper. La fin de l'opération est signalée, comme nous l'avons indiqué déjà, par la réapparition des vapeurs rouges ; lorsqu'on la juge terminée, on arrête le feu et on laisse refroidir jusqu'au lendemain matin ; c'est alors seulement qu'on opère le défournement. Dans chaque cylindre, on trouve une masse blanche spongieuse, dure, ayant subi une fusion pâteuse, formée de bisulfate de soude qu'on

détache à la pince comme le sulfate de soude obtenu par la décomposition du sel. Le défournement opéré, les cylindres sont chargés de nouveau, et l'opération recommence exactement de la même manière que ci-dessus.

Appareils de condensation de l'acide nitrique.

Les difficultés que présente la condensation de l'acide nitrique ne sont pas très considérables, grâce au peu de volatilité de ce corps ; néanmoins, l'élévation de son prix de revient, le peu de bénéfice qu'offre sa production astreignent le fabricant à de grandes précautions. C'est dans une série de 12 ou 15 bouteilles bitubulées en grès, de 50 à 60 litres chacune, que s'opère par le refroidissement la condensation des vapeurs nitriques. Le tube en poterie que nous avons inséré dans l'ouverture latérale ménagée au cylindre, sert à établir la communication entre l'apparail producteur et celui destiné à la condensation. Un tube en verre, deux fois recourbé, de 2 ou 3 centimètres de diamètre, conduit les vapeurs dans la première bouteille, et sert à indiquer la marche de l'opération d'après la couleur des produits qui le traversent. Sa jonction au tube, d'un côté, à la bouteille, de l'autre, s'effectue au moyen de lut d'excellente qualité. Un tube en grès recourbé fait communiquer la bouteille avec une deuxième bouteille, qui communique de même avec une troisième au moyen d'un tube, et ainsi de suite, jusqu'aux avant-dernières bouteilles, dont la jonction a lieu non plus au moyen de tubes de grès, mais par des tubes en verre recourbés qui servent, comme ceux placés au commencement, à suivre la marche de l'opération. La dernière bouteille communique avec des conduits inclinés en poterie, dont on prolonge la course autant que le permet la disposition de l'usine, de manière à rendre la condensation aussi complète que possible. Au point le plus bas de leur course, ces conduits rencontrent encore une bouteille où viennent s'amasser ces derniers produits ; puis il se redressent et se rendent finalement dans la grande cheminée d'appel de l'usine.

L'acide nitrique, au moment où il vient se condenser par refroidissement dans la première bouteille, est monohydraté (AzO^5,HO); mais ce n'est pas sous cet état de concentration que l'industrie a coutume de l'employer, c'est principalement lorsqu'il marque 36° qu'elle en fait usage. Pour l'obtenir à cet état, il faut donc le mélanger avec une certaine quantité d'eau. On y parvient directement en versant, au moment de la mise en train des cylindres, une quantité d'eau déterminée dans chaque bouteille; elle varie naturellement avec le degré que l'on veut donner à l'acide, et sert non seulement à éteindre celui-ci, mais encore à favoriser sa condensation. Lorsque l'acide doit marquer 36°, on répartit entre toutes les bouteilles une vingtaine de litres d'eau pour 80 kil. d'acétate.

Suivant les règles générales à toute distillation, c'est dans les premières bouteilles que s'effectue le maximum de la condensation, et l'acide que renferment les dernières, ne possède qu'un faible degré; aussi ne recueille-t-on directement que l'acide des premières; chaque matin, c'est-à-dire après chaque opération, l'appareil de condensation est entièrement démonté; l'acide des quatre ou cinq premières bouteilles est recueilli et remplacé par une quantité d'eau égale à celle qui y avait été primitivement introduite; ces quatre ou cinq bouteilles vont alors prendre le dernier rang à la queue de la batterie, tandis que celles qui les suivaient et qui renfermaient de l'acide faible sont rapprochées du four pour être vidées le lendemain, et ainsi de suite, de manière que chaque bouteille se trouve vidée tous les trois jours.

Blanchiment de l'acide nitrique.

Au sortir de l'appareil condensateur, l'acide nitrique est rougi, souillé par les vapeurs d'acide hyponitrique qui s'y sont dissoutes. Si, dans cet état, il est propre à quelque opérations, par exemple à la fabrication de l'acide sulfurique, la majeure partie de celles auxquelles il est destiné exigent qu'il soit préalablement débarrassé de ces vapeurs. L'opé-

ration qui a pour but de les lui enlever est désignée sous le nom de *blanchiment*. Elle est basée sur la volatilité du gaz acide hyponitrique, et les fabricants l'accomplissent en chauffant l'acide nitrique brut, jusqu'à ce que tout l'acide hyponitrique qu'il contient ait disparu et que lui-même soit devenu blanc et clair.

Elle s'effectue dans des bouteilles en grès semblables à celles qui ont servi à la condensation ; celles-ci sont placés dans une sorte de fourneau de galère en briques renfermant six foyers séparés. Sur chacun de ceux-ci, et s'enfonçant dans le fourneau lui-même, est une grande marmite en fonte ; au fond de celle-ci on place un lit de cendres de 2 ou 3 centimètres d'épaisseur sur lequel on asseoit la bouteille à peu près pleine d'acide nitrique brut, on remplit ensuite de cendre jusqu'à mi-hauteur l'espace libre entre elle et la chaudière. Un tube en verre recourbé communique avec une bouteille qui elle-même est mise en communication par un tube avec un tuyau incliné en poterie, disposé dans la longueur de la galère et dont par suite la figure ne montre que la section. Ce dernier tube en poterie conduit les vapeurs dans la grande cheminée de l'usine. L'appareil étant ainsi disposé, on allume le feu dans le foyer, et l'on amène l'acide de la bouteille à l'ébullition ; sitôt que ce point est atteint, on diminue le feu pour empêcher la distillation de l'acide nitrique, et on le maintient à une température inférieure. On continue néanmoins à chauffer tant que l'on aperçoit dans le tube les vapeurs rouge orangé de l'acide hyponitrique.

Les portions d'acide nitrique que l'élévation de la température peut avoir volatilisées se condensent dans la bouteille, tandis que l'acide hyponitrique se rend par un conduit dans la cheminée d'appel. Lorsque dans le tube l'on n'aperçoit plus aucune vapeur colorée, l'opération doit être considérée comme finie ; on arrête le feu et on laisse refroidir, en ayant soin de déluter et d'ouvrir la bouteille pour éviter que, par suite du refroidissement et de la condensation, l'acide hyponitrique gazeux qui remplit les tubes et la bouteille ne

retourne pour se dissoudre de nouveau dans l'acide nitrique, et le ramener à l'état d'impureté où il se trouvait avant le blanchiment.

Tableau comparatif de la densité et de la richesse de l'acide nitrique.

La densité de l'acide nitrique décroît au fur et à mesure qu'on l'étend d'eau; le tableau suivant réunit les états de concentration de l'acide nitrique les plus saillants :

DEGRÉS au pèse-acide de Baumé.	PESANTEUR spécifique	QUANTITÉ d'acide anhydre contenue dans 100 parties.
10°	1,070	10,3
15°	1,109	15,2
20°	1,151	21,5
30°	1,245	33,4
32°	1,266	35,8
36°	1,310	42,2
38°	1,333	45,4
41°	1,376	51,9
45°	1,422	61,9
46°	1,434	62,9
49°	1,478	72,9
51°	1,498	84,2

L'acide nitrique à 51° est le plus concentré que l'on puisse préparer, il répond à la formule AzO_5,HO. Des nombres qui précèdent, les premiers, de 10° à 41°, sont extraits d'un tableau fort étendu dressé par le docteur Ure, et sur l'exactitude duquel les chimistes ont élevé quelques doutes; les autres, de 41° à 51°, ont été établis par Thénard.

Purification de l'acide nitrique du commerce.

Le chimiste, dans son laboratoire, a souvent besoin de l'acide nitrique pur, et celui que le commerce lui offre ne

peut convenir à ses opérations. Il renferme, en effet, habituellement de l'acide hiponitrique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. Pour le purifier, on commence par ajouter, d'après les conseils de M. Millon, une petite quantité d'urée, puis on distille par la méthode de fractionnement qu'a proposé M. Barreswil. Cette opération se fait dans une cornue en verre, munie d'un récipient de même nature; on rejette le premier quart passé à la distillation et qui renferme tout l'acide chlorhydrique; on recueille les deux quarts suivants qu'on peut considérer comme purs, et on laisse dans la cornue le dernier quart qui renferme tout l'acide sulfurique. Si après cette distillation l'acide nitrique n'était pas complètement pur, il suffirait de le redistiller une dernière fois en y ajoutant une petite quantité de nitrate d'argent.

Modifications diverses apportées ou proposées à la méthode précédente.

Si la science, comme nous l'avons dit en commençant, connaît depuis plus de six siècles l'acide nitrique et les moyens de le préparer, il y a, par contre, peu d'années que l'industrie sait l'extraire, économiquement, et par le procédé que nous venons de décrire. Jusqu'au commencement de ce siècle, en effet, et même à une époque plus rapprochée de nous, l'industrie qu'on appelait celle du *distillateur d'eau-forte* s'exerçait au moyen du procédé défectueux que Raymond Lulle avait découvert en 1225, qui consistait à décomposer l'azotate de potasse par l'argile, silicate d'alumine hydraté, de manière à obtenir du silicate et de l'aluminate de potasse d'une part, et de l'autre de l'acide nitrique. Sur un fourneau de galère construit en briques, on plaçait côte à côte environ 20 cornues de grès ou *cuines*, dont le col pénétrait dans un récipient en grès également et de même capacité que la cornue. Dans celle-ci on introduisait un mélange bien écrasé, bien intime, de salpêtre et d'argile, dont les proportions, variables suivant la qualité de celle-ci, étaient ordinairement de 2 parties d'argile pour 1 de salpêtre;

les deux parties de l'appareil étaient ensuite réunies librement, et l'on commençait à chauffer doucement pour opérer la décomposition. Aussitôt qu'elle était commencée, ce qu'il était facile à reconnaître à la production des vapeurs rouges, on lutait ensemble la cornue et le récipient et l'on continuait ainsi l'opération jusqu'à ce qu'elle fût terminée. Les argiles préférées par les distillateurs étaient des terres rouges, très friables, mêlées de petits grains de mine de fer. En opérant dans les meilleures conditions, on obtenait ainsi une quantité d'acide égale à 84 0/0 du poids d'azotate de potasse. Ce résultat est fort éloigné de ceux qu'on obtient aujourd'hui en opérant avec l'acide sulfurique, et il s'explique d'ailleurs aisément par l'absence d'eau en quantité suffisante dans l'argile, absence d'eau qui se traduisait par la décomposition de quantités proportionnelles d'acide nitrique.

L'industrie fut longtemps à abandonner ce procédé; aujourd'hui personne n'y a plus recours, la méthode plus constante et d'un rendement plus considérable que fournit l'emploi de l'acide sulfurique est généralement adoptée, et si d'intéressantes tentatives ont été faites pour la modifier, c'est dans la disposition des appareils et non pas dans le fond même du procédé.

Modifications à l'appareil producteur. — Dans quelques usines, on a substitué aux cylindres que nous avons décrits un appareil qui, par sa forme, se rapproche de la cornue du laboratoire : c'est une chaudière en fonte, dont le diamètre est de $1^{m},35$ environ, et la profondeur de $0,^{m}80$; on y introduit 350 kil. d'azotate de soude et un poids correspondant d'acide sulfurique; on ferme la chaudière avec son couvercle, qu'on lute exactement; ensuite on ferme l'ouverture supérieure du fourneau; on met en communication la tubulure de la chaudière avec l'allonge en verre, et celle-ci avec l'appareil condensateur que nous avons supposé formé de bonbonnes cylindriques, telles qu'on les emploie en Angleterre. L'opération est, du reste, conduite exactement comme dans les cylindres; la seule particularité consiste en ceci : que la

la distillation finie et le bisulfate étant encore pâteux, on enlève le couvercle et l'on fait dans la masse de la substance fondue plusieurs incisions diamétrales; par le refroidissement, le bisulfate éprouve un retrait qui permet ensuite d'enlever aisément les blocs ainsi séparés.

Les cylindres eux-mêmes ont subi quelques modifications dans le but de rendre aussi lente que possible leur destruction par les vapeurs acides. Le raisonnement et l'observation ont démontré que la moitié supérieure du cylindre s'attaquait seule, tandis que la moitié inférieure, abritée constamment ou par l'azotate, ou par le bisulfate, n'éprouvait d'altération qu'au bout d'un très long temps. Aussi les fabricants qui emploient des cylindres ordinaires les font-ils tourner de temps en temps, de manière que la même portion ne soit pas toujours exposée aux vapeurs acides. Pour parer à ces inconvénients, on a imaginé d'employer des appareils formés de deux demi-cylindres s'emboîtant l'un dans l'autre. Le demi-cylindre supérieur a été garni d'une voûte intérieure de briques sur champ qui l'abritent parfaitement et lui donnent une durée indéfinie. La réunion des deux parties du cylindre se fait à emboîtement, et les joints sont garnis de plomb qui fond pendant l'opération en formant une fermeture hermétique. Cette méthode ayant l'inconvénient de donner quelquefois des fuites, plusieurs industriels ont adopté des cylindres venus d'un seul jet à la fonte, mais d'un rayon plus large dans une de leurs moitiés que dans l'autre; le demi-cylindre large a été ensuite intérieurement garni d'une voûte en briques sur champ comme les cylindres en deux parties dont nous parlions à l'instant. Ce dernier système paraît décidément être le meilleur.

Modification à l'appareil condensateur. — Une importante modification a été, dans ces derniers temps, apportée aux dispositions de l'appareil condensateur. Les avantages qu'elle présente nous engagent à la décrire en détail.

La modification dont nous avons vu faire usage dans l'usine de M. Chevé, a pour but d'éviter le blanchiment de la plus

grande partie de l'acide obtenu. Nous avons vu plus haut que les vapeurs rouges d'acide hyponitrique ne se produisaient qu'au commencement et à la fin de l'opération. Il suffirait donc de pouvoir réunir à part l'acide qui distille a ces deux instants pour obtenir d'un côté cet acide rouge qu'il faudra blanchir, et de l'autre l'acide qui distille pendant tout le reste de l'opération et qui, ne renfermant pas de vapeurs rouges, peut être immédiatement livré au commerce. On y parvient au moyen d'un robinet en grès à trois branches, dont on fait communiquer l'une qui est droite avec l'appareil producteur, tandis que les deux autres communiquent chacune avec une rangée différente de bouteilles. Le robinet est échancré de telle façon, qu'en le retournant convenablement on établit la communication entre l'appareil producteur et l'une des rangées de bouteilles, tandis que l'autre se trouve complètement isolée.

Pour faire usage de ce robinet avec avantage, on dispose l'appareil condensateur de la manière suivante : deux cylindres sont réunis pour envoyer leurs vapeurs dans une même batterie de bouteilles; ces vapeurs passent par un tube dans le robinet dont l'une des branches communique avec une rangée de 4 bouteilles bitubulées, dont la dernière porte un tube qui se rend à la cheminée d'appel; l'autre branche communique de son côté avec une série de 9 bouteilles; cette dernière porte un tube qui se rend dans la cheminée d'appel. La série de 9 bouteilles est destinée à recevoir l'acide rouge dont la production a lieu aux premiers moments surtout, c'est-à-dire lorsque la distillation est tumultueuse et la condensation difficile; la série de 4 sert à recueillir l'acide blanc. Lors donc que l'opération commence, il suffit de tourner le robinet de telle façon que les vapeurs passent dans la série de 9; lorsqu'à travers les tubes de verre recourbés qui réunissent les bouteilles on reconnaît qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges, on tourne le robinet en sens contraire, et lorsqu'à la fin celles-ci reparaissent, on le ramène simplement à sa position première. La séparation des deux acides par cette méthode est aussi commode qu'élégante, et

cette disposition réalise une économie fort notable, par suite de la faible quantité d'acide qu'il reste à blanchir.

Usages de l'acide nitrique.

Ces usages sont extrêmement multiples : la fabrication de l'acide sulfurique, l'affinage des métaux précieux, le dérochage du cuivre et de ses alliages, la préparation de l'acide carbonitrique, de l'acide oxalique, celle des fulminates pour amorces, la fabrication de l'azotate de mercure, le secrétage des poils pour la chapellerie, etc., sont les industries qui en consomment les plus grandes quantités; mais, à côté d'elles, l'acide nitrique reçoit une multitude d'emplois de moindre importance, qu'il serait trop long d'énumérer ici et qui, pour la plupart, appartiennent à la préparation des drogues pour pharmacie, teinture, etc.

ACIDE ACÉTIQUE.

L'acide acétique est, sans contredit, de tous les acides végétaux celui qui offre le plus d'intérêt. C'est, en effet, celui dont l'importance industrielle est la plus grande, que la nature nous offre le plus fréquemment, et qui se produit de la manière la plus générale dans les divers traitements qu'on fait subir aux matières organiques.

L'acide acétique anhydre n'a jamais été isolé. Privé de toute l'eau qu'on peut lui enlever, il est solide jusqu'à 17° au-dessus de zéro, où est son point de fusion, et il entre en ébullition à 120°. Son odeur est particulière, acide, suffocante, et si elle est délayée dans beaucoup d'air, elle est agréable; sa saveur est franche et mordante. Il brûle la peau, et il est presque aussi corrosif que l'acide sulfurique concentré. Il rougit la teinture de tournesol d'une manière énergique. Il attire les vapeurs aqueuses de l'air, et se dis-

sout dans l'eau en toute proportion. Il se dissout aussi, en toute proportion, dans l'alcool. Il a la propriété singulière d'augmenter de densité, quand on y ajoute de l'eau jusqu'à une certaine limite, laquelle étant dépassée, il diminue de poids spécifique. Au maximum de concentration, il pèse spécifiquement 1,063, et son maximum de poids spécifique est 1,079.

La table suivante, due à Mollerat, représente les variations de densité que l'addition de l'eau, en proportions diverses, fait éprouver à l'acide acétique.

Densité	Quantité d'eau p, 0/0 d'acide concentré.	Densité	Quantité d'eau p. 0/0 d'acide concentré.
1,0630	0,0	1,0742	55,0
1,0742	10,0	1,0728	66,5
1,0770	22,5	1,0658	97,5
1,0791	32,5	1,0637	108,5
1,0763	43,0	1,0630	112,2

Soumis à l'action du feu, l'acide acétique distille, sans altération. Une chaleur rouge n'en décompose qu'une très petite partie. La destruction de l'acide acétique par le feu, s'opère aisément au contraire si on fait passer sa vapeur au travers d'un tube rempli de charbon rouge. Il se forme de l'acide carbonique, de l'eau et des gaz oxide de carbonne et hydrogène carboné.

L'acide acétique froid n'est pas inflammable; mais quand on le fait bouillir, sa vapeur peut être allumée, et elle brûle au contact de l'air avec une flamme bleue. Les acides oxygénants ne l'attaquent qu'avec peine et à l'aide de la chaleur. L'acide acétique cristallisable, placé dans un flacon rempli de chlore à l'abri de la lumière solaire directe, et à une température un peu basse, ne réagit pas sensiblement sur ce gaz. Mais si l'on expose le flacon aux rayons du soleil, une action très prononcée ne tarde pas à se produire, surtout si c'est en été. L'acide, s'échauffant peu à peu, répand des vapeurs, et des deux corps mis en présence résultent des produits variables selon les proportions. S'il y a un léger excès

d'acide acétique, il se forme du gaz hydrochlorique en abondance, de l'acide chloroxicarbonique, de l'acide carbonique, une certaine quantité d'acide oxalique, et un corps particulier dont les cristaux rhomboïdaux tapissent, avec ceux de l'acide oxalique, les parois du vase dans lequel s'opère la réaction. Cette matière a une composition telle, qu'on peut la rapprocher du chloral hydraté, dont elle possède les principales propriétés.

L'acide acétique concentré peut être décomposé par les métaux de la première section. L'acide étendu donne naissance à des acétates avec les métaux de la troisième section, l'eau étant décomposée et son hydrogène mis en liberté. Enfin, le concours de l'air ou l'oxigène est indispensable pour déterminer l'oxidation des métaux des sections inférieures, mis en présence de l'acide acétique. Quelques métaux de la quatrième section passent, facilement, à l'état d'acétate, sous cette double influence.

Cet acide forme des sels neutres très bien déterminés, dans lesquels l'acide contient trois fois plus d'oxigène que la base. Les peroxydes singuliers le transforment en partie en eau et en acide carbonique et sont ramenés à un état inférieur d'oxydation, sous lequel ils se combinent avec la partie de l'acide restée intacte. Il ne produit pas d'acide formique par son mélange avec l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse.

L'acide acétique dissout un certain nombre de substances végétales et animales, telles que le camphre, les résines, la fibrine, l'albumine.

Sa composition est exprimée par les quantités suivantes :

8 at. carbone	= 306,08	ou bien	47,54	100,00
6 at. hydrogène	= 37,44		5,82	
3 at. oxygène	= 300,00		46,64	
1 at. acide acétique anhydre	= 643,52		85,11	100,00
2 at. eau	= 112,18		14,89	
Acide acétique concentré	= 756,00			

L'acide acétique dont la densité est 1,08 est formé de :

1 at. acide acétique anhydre	= 643,52	ou bien	65,59
6 at. eau	= 337,44		34,41
	980,96		100,00

Dans plusieurs expériences relatives à la densité de la vapeur de l'acide acétique cristallisable et bouillant à 120°, on a toujours trouvé qu'elle était égale à 2,7 ou 2,8. Ce qui ne peut s'expliquer qu'en la considérant de la manière suivante. En général, un atome d'un acide hydraté produit quatre volumes de vapeur, et si chaque volume se combine lui-même avec un volume de vapeur aqueuse, on retrouve le chiffre indiqué plus haut. En effet, on a :

8 vol. carbone	= 3,3728	
8 vol. hydrogène	= 0,5504	
4 vol. oxygène	= 4,4104	
	8,336	
	$\frac{8,336}{4}$ =	2,08 vapeur de l'acide hydraté.
1 vol. eau	0,62	
		2,70 vapeur de l'acide sur-hydraté.

Ainsi, il paraît qu'en bouillant, l'acide acétique reprend l'état correspondant à son maximum de densité. Il y a là une question à approfondir.

La composition de l'acide acétique concentré peut être représentée par des volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Cette remarque explique bien la grande stabilité de l'acide acétique; l'hydrogène et l'oxyde de carbone ne peuvent réagir l'un sur l'autre, puisque aucune action n'a lieu entre ces gaz quand ils sont libres.

L'acide acétique existe dans la sève de presque toutes les plantes, et peut-être aussi, dans divers liquides dépendant de l'économie animale. Mais il ne s'y trouve jamais en proportion forte. Il prend naissance dans diverses décompositions de matières organiques. Les liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique, deviennent acides par un autre genre de fermentation qui exige le concours de l'air, et c'est de l'acide acétique qui se produit alors. C'est donc à lui qu'est due l'acidité du vinaigre. L'acide acétique est aussi un produit de la putréfaction des substances végétales et animales. L'action des alcalis en dissolution, à une température élevée, convertit en acides acétique et oxalique quelques

acides végétaux. Enfin, presque tous les corps de nature organique produisent de l'acide acétique quand on les soumet à la distillation. C'est même par ce moyen, ainsi que par la fermentation des liqueurs alcooliques, que se produit l'acide acétique que l'on consomme pour les besoins des arts ou de l'économie domestique.

Pour débarrasser l'acide acétique des matières étrangères avec lesquelles il est mêlé, il faut ordinairement le combiner avec une base, et décomposer ensuite le sel purifié. Cependant, par la simple distillation du vinaigre on peut se procurer de l'acide acétique faible. Il faut arrêter l'opération dès que le résidu a pris la consistance de la lie de vin. En composant le condensateur de plusieurs vases, dans lesquels les vapeurs sont refroidies à des températures telles que 100°, 50° et 15°, on obtient de l'acide acétique à divers états de concentration. Mais le vinaigre distillé retient toujours des matières organiques et, très souvent, de l'ammoniaque.

Le *vinaigre radical*, c'est-à-dire l'acide acétique que l'on prépare en distillant l'acétate de cuivre, est plus concentré et plus pur. Il contient néanmoins de l'eau qui se trouvait dans ce sel, et un peu d'esprit pyroacétique ou *acétone*. On obtiendrait de l'acide plus pur, en distillant les acétates de protoxyde de mercure et d'argent, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation, et ne produisent pas d'acétone.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur ces mêmes acétates, et mieux, sur l'acétate de plomb effleuri, offre encore un moyen de se procurer de l'acide acétique concentré. Enfin, on peut se le procurer en distillant un mélange d'acide sulfurique et d'acétate de plomb effleuri, ou d'acétate de soude sec. Quand on emploi l'acétate de plomb, le produit obtenu contient toujours de l'acide sulfureux. On l'en débarrasse au moyen du peroxyde de plomb, ou du peroxyde de manganèse, qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, lequel passe à l'état de sulfate de plomb ou de manganèse.

Pour concentrer l'acide acétique, on pourrait peut-être se servir de la machine pneumatique en y mettant de l'acide

sulfurique concentré. On met ordinairement à profit la propriété qu'a l'acide acétique étendu, de se séparer par là congélation en deux parties, dont l'une, liquide, contient moins d'acide, et dont l'autre, solide, en est fortement chargée. Cet effet, que la gelée produit toutes les fois que la quantité d'eau n'est pas trop grande, et qui pourrait être appliqué même à du vinaigre ordinaire, pourvu qu'il fût fort, offre le moyen d'amener l'acide à un état de concentration presque absolu.

L'acide acétique s'obtient en grand par deux procédés tout différents. L'un est fondé sur l'action qu'exerce la chaleur sur le bois; l'autre sur l'acidification qu'éprouvent spontanément avec le contact de l'air, la plupart des liqueurs alcooliques, d'où résultent leur conversion en vinaigre. L'acide du vinaigre, considéré par Bertholet comme un peu différent de l'acide acétique, avait reçu le nom d'acide *acéteux*. L'acide que l'on retire par la distillation du bois a été appelé, à cause de son origine, acide *pyroligneux*, et maintenant encore, tant qu'il n'est pas débarrassé des matières goudronneuses qui l'accompagnent au moment de sa production, cette dénomination lui est conservée.

On a dû se borner à indiquer ici, d'une manière générale, des procédés rarement employés aujourd'hui, ou de nature à être étudiés plus loin, mais l'on doit au contraire examiner en détail, la méthode par laquelle on prépare maintenant tout l'acide concentré qui est livré au commerce.

On se procure de l'acétate de soude pur à l'aide de deux ou trois cristallisations, et on le dessèche dans une bassine de fonte, en prenant garde qu'il n'entre en fusion. On le pulvérise, on le chauffe de nouveau dans la bassine, en remuant sans cesse avec une cuiller en fer, et enfin, on le passe au tamis de crin. On met dans une cornue tubulée de six à sept litres, trois kilog. de cet acétate en poudre.

La cornue est munie d'une allonge et d'un récipient à trois pointes, qui permet de diviser les produits, et qui donne le moyen de recueillir les plus riches à part.

On prépare, d'une autre part, l'acide sulfurique convenable, en faisant bouillir l'acide du commerce, pour le débarrasser de l'acide nitreux ou de l'eau qu'il pourrait renfermer. On prend 9,7 kil. d'acide sulfurique ainsi préparé et refroidi jusqu'à 50° environ. On verse cet acide dans la cornue et on enferme la tubulure avec un bouchon de verre. Il se produit une réaction assez vive, la masse s'échauffe, et tandis que l'acide sulfurique s'empare de la soude, l'acide acétique mis en liberté distille de lui-même en partie. Mais quand un huitième de l'acide est passé, la distillation s'arrêterait, si on ne chauffait pas. On met d'abord peu de feu sous la cornue, et, en général, on règle la chaleur, de manière à éviter les soubresauts. Malgré ces précautions, il passe toujours un peu d'acide sulfurique, et il se projette même un peu de sulfate de soude. L'opération est terminée, quand toute la masse est en fusion. On retire la cornue, on en chauffe fortement le col, et on vide le sulfate acide de soude dans une terrine sèche et chaude.

Les premiers produits de la distillation sont les plus faibles. Comme il est passé de l'acide sulfurique et du sulfate de soude, il faut rectifier le produit sur un petit excès d'acétate de soude anhydre. On divise avec soin les produits de cette seconde distillation, et on en retire, en général, deux kil. d'acide rectifié. La quantité d'acétate de soude employée n'aurait dû fournir que 1,860 d'acide concentré, ce qui montre que l'acide s'est emparé de 0,140 d'eau, et même plus, car il s'est fait sans doute des pertes dans les deux distillations. Aussi, terme moyen, l'acide contient-il 20 0/0 d'eau.

Pour obtenir l'acide le plus concentré, il faut mettre à part le premier tiers du produit de la rectification; c'est la partie la plus faible. Le reste, qui est plus concentré et assez homogène, étant soumis à la congélation, puis égoutté avec soin, donne un produit presque pur. En le liquifiant, le congelant et l'égouttant de nouveau, on obtient de l'acide concentré au maximum.

Du reste, il n'est pas facile d'indiquer au juste ses caractères, car il y a de grandes variations à ce sujet. On ne l'a jamais obtenu au-delà de 17° pour le point de fusion et de 120 ou 120°,5 pour le point d'ébullition. En général, on place ces deux points plus bas. M. Sébille Auger indique 22° pour le premier et 119° pour le second.

Parmi les propriétés de l'acide acétique, il en est une que nous devons mentionner ici, parce qu'elle joue un rôle dans le travail en grand de la fabrication de l'acide du bois. L'acide acétique renfermant plus de 20 0/0 d'eau de cristallisation, cède de l'eau au sulfate de soude anhydre qui, étant insoluble dans l'acide acétique cristallise alors sous sa forme ordinaire. L'acide acétique, qui contient moins de 20 0/0 d'eau, enlève au contraire de l'eau au sulfate cristallisé, et le convertit en sulfate anhydre.

On ne peut quitter l'histoire générale de cet acide, sans attirer l'attention du lecteur sur quelques faits de nature à exiger de nouveaux éclaircissements.

Quelques chimistes ayant observé la production de l'ammoniaque dans la distillation des acétates, en avaient conclu autrefois que l'acide acétique renfermait de l'azote. Le fait est que les acétates purs ne fournissent point d'ammoniaque, et que l'acide acétique pur ne contient pas d'azote, comme on peut s'en assurer par expérience. Mais il n'en est plus de même des acétates ou de l'acide acétique impurs. Dans celui qui résulte de l'acescence des matières alcooliques, il se trouve toujours des produits azotés, soit que des substances azotées existant dans les vins, se retrouvent dans le vinaigre et passent avec lui à la distillation, soit que ces matières aient donné naissance à de l'acétate d'ammoniaque; par suite d'une altération occasionnée par l'acide lui-même, soit enfin que l'alcool, qui doit perdre beaucoup d'hydrogène pour se convertir en acide acétique, ait cédé réellement un peu de son hydrogène à l'azote de l'air, et qu'il en soit résulté de l'ammoniaque. Le produit liquide de la distillation du bois contient aussi beaucoup d'ammoniaque, qui passe

à la distillation, quand on le redistille, et qui se concentre même dans les premiers produits.

Ainsi, il n'est point étonnant que certains acétates puissent fournir, par la distillation, de l'ammoniaque parmi les produits volatils, et des traces de cyanure dans le résidu de la distillation. Mais, je regarde comme certain, que les acétates faits avec un acide rectifié avec soin ne donnent rien de pareil.

Les jeunes chimistes qui voient chaque jour des observations anciennes et longtemps dédaignées reprendre leur place dans la science, quand on les étudie de près, seront tentés de se demander si l'acide acéteux admis par Berthollet, ne doit pas avoir le même sort.

En donnant une opinion à ce sujet, on ne peut le faire qu'avec réserve; néanmoins, je ne crois pas que l'acide acéteux ait une existence réelle, ou du moins les faits qu'on rapporte sont loin de le prouver.

Il aurait, en effet, une saveur particulière, une capacité de saturation plus faible à densité égale, et la propriété d'être déplacé de ses combinaisons par l'acide acétique. On comprend qu'il doit en être ainsi d'un vinaigre chargé d'acétate d'ammoniaque. La saveur spéciale, la capacité plus faible s'expliquent aisément dans cette supposition. Et de plus, quand ce vinaigre aura été saturé par la potasse, qu'on le distillera avec de l'acide acétique pur, le produit volatil renfermera l'acétate d'ammoniaque, et reproduira ainsi tous les caractères attribués à l'acide acéteux.

Toutefois, l'acide acétique dans ses diverses variétés nous offre des phénomènes qui exigent de nouvelles recherches. Il est certain, pour moi, par exemple, que certaines variétés réduisent au minimum l'oxyde rouge de mercure, bien plus facilement et bien plus abondamment que d'autres. Nous avons eu entre les mains de l'acide acétique qui, mis en contact à chaud avec le précipité rouge, ne donnait, pour ainsi dire, que de l'acétate de protoxyde. Au contraire, le vinaigre radical et l'acide cristallisable n'en donnent que

des traces, et fournissent beaucoup d'acétate de deutoxyde. Nous aurons peut-être occasion, en traitant de l'esprit de bois, de revenir sur cette réaction que nous sommes loin de rattacher à la discussion des acides acéteux et acétique, et qui me semble indiquer seulement la présence de quelque matière étrangère indéterminée, dans certaines variétés d'acide acétique de nos laboratoires.

En outre, un observateur dont l'exactitute est bien connue, Pelletier père, a eu l'occasion de constater un fait que P. Boullay n'a jamais pu reproduire dans des essais exécutés dans un laboratoire, en opérant en grand, et avec toutes les variétés d'acide qu'il a pu préparer ou se procurer.

Ayant distillé plusieurs fois de l'esprit de vin sur du vinaigre radical, Pelletier abandonna le résidu, qui était très peu coloré, à l'évaporation spontanée. Il obtint des cristaux en prismes carrés avec des pyramides tétraèdres. Quelques-uns se présentaient en lames carrées ou rhomboïdales. Ce produit, acide au goût, possédait en outre une saveur propre. Il rougissait le tournesol. Chauffé, il se boursoufflait, brûlait à la manière des substances végétales et laissait un charbon spongieux, léger et abondant. Combiné à la potasse ou au carbonate de potasse, qu'il décomposait avec effervescence, il produisait un sel neutre, cristallisable en aiguilles et très soluble. Même effet, avec l'ammoniaque. Il formait, avec la chaux, un sel soluble et cristallisant en houppes soyeuses, efflorescentes à l'air.

Le vinaigre employé par Pelletier étant lui-même soumis à l'évaporation, n'avait rien fourni de pareil. Reste à retrouver ce produit, et alors on verra si c'est à la nature de l'acide ou à celle de l'alcool qu'il en faut attribuer la production.

ACIDE TARTRIQUE.

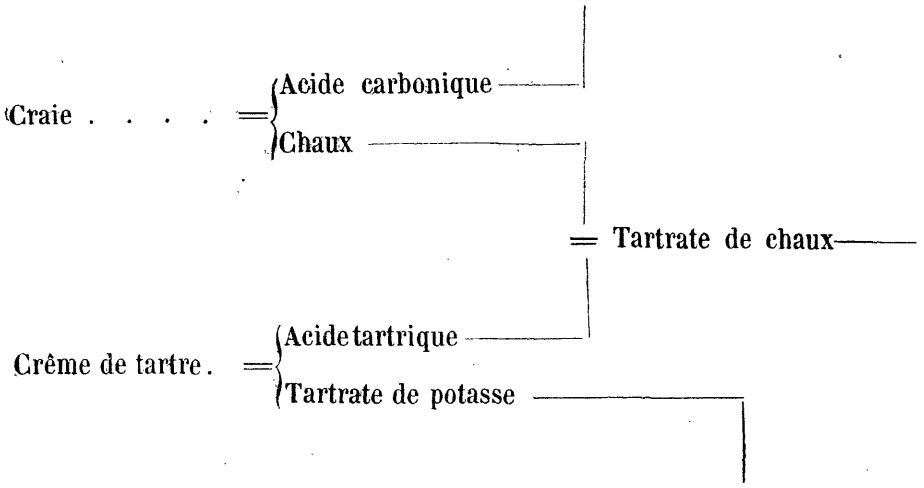
Tartre brut. — Le tartre est rouge ou blanc, selon la couleur du vin qui l'a fourni; il a une saveur légèrement acide et vineuse; il croque sous la dent, se dissout difficilement dans l'eau, et brûle sur les charbons en exhalant l'odeur du pain grillé.

Ce tartre a attiré l'attention des plus anciens chimistes, qui, de bonne heure, l'employèrent comme fondant pour l'extraction de certains métaux. Paracelse a émis des idées étranges sur sa nature, et a prétendu qu'on l'avait appelé *Tartare*, parce qu'il *produit l'huile, l'eau, la teinture et le sel, qui brûlent le patient comme le fait l'enfer.* Il le regardait comme le principe et le remède de toute maladie, et toutes les substances, d'après lui, en contenaient le germe. Van Helmont combattit ces opinions extravagantes, et donna une explication assez exacte de son dépôt dans le vin, Boerhaave, Neumann, Rouelle jeune, Spielmann, Corvinus, Bucquet, prouvèrent que le tartre existe tout formé dans le suc des raisins, avant sa conversion en vin. Beguin, Sala. Libavius, Glaser, soutinrent qu'on pouvait obtenir de la potasse du tartre, et que cet alcali y est tout formé, opinion qui fut mise hors de doute par les expériences de Duhamel. Enfin, Scheele dévoilà le premier, en 1770, la véritable nature du tartre, en montrant que la potasse y est combinée à un acide organique tout particulier qu'il isola, et auquel on donna bientôt les noms d'*acide du tartre, acide tartareux, acide tartarique*, qu'on a remplacé par celui plus court *d'acide tartrique.* La découverte de Scheele est d'autant plus remarquable qu'elle marqua son début dans la carrière scientifique qu'il devait parcourir avec tant d'éclat.

Le tartre est donc du *tartrate de potasse acide* plus ou moins impur. Sa purification s'exécute en grand à Montpellier, au moyen de plusieurs cristallisations successives, et à l'aide d'un peu d'argile blanche, qu'on délaie dans les

liqueurs chaudes pour précipiter la matière colorante. On expose ensuite les cristaux sur des toiles, au soleil, pour les rendre plus blancs. On les livre alors au commerce sous les noms de *Tartre pur*, *Cristaux de tartre*, *Crême de tartre*. Autrefois, on donnait spécialement ce dernier nom aux cristaux qui venaient former une pellicule à la surface des liqueurs.

Préparation de l'acide tartrique. — C'est de la crême de tartre qu'on extrait l'acide tartrique, par le procédé que Scheele a indiqué. Après avoir fait dissoudre ce sel dans l'eau bouillante, on y ajoute peu à peu de la craie en poudre, jusqu'à ce que la liqueur soit neutre et qu'il ne se produise plus d'effervescence. Voici ce qui se passe dans cette réaction : l'excès d'acide de la crême de tartre s'empare de la chaux de la craie, en faisant dégager son acide carbonique. Il se forme donc du tartrate de chaux qui, en raison de son insolubilité, se dépose, et il reste dans la liqueur du tartrate neutre de potasse.

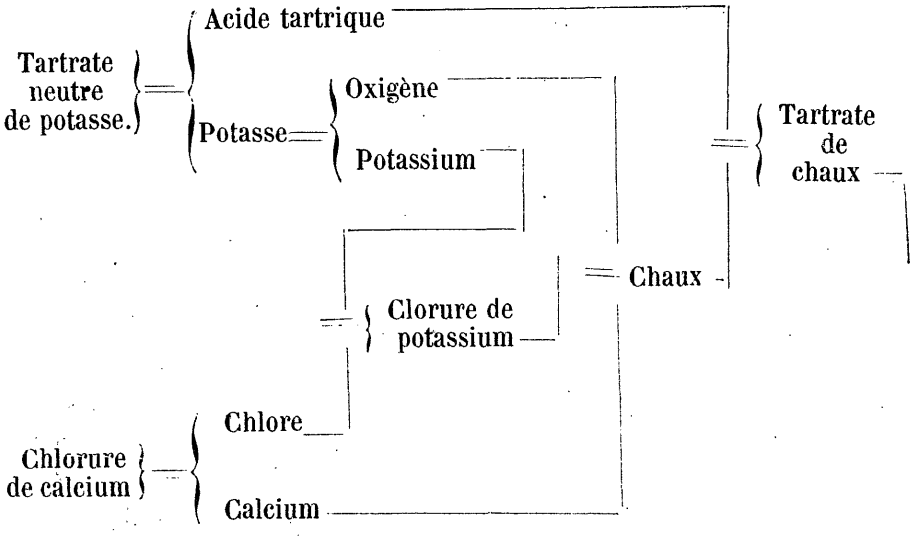


Crême de tartre. Craie. Tartrate de chaux. Tartrate de potasse.

$$2(KO,HO,T) \times 2(CaO,CO^2) = \overline{T},2CaO + \overline{T},2KO + 2CO^2$$

Le tartrate neutre de potasse n'est pas perdu ; on le mêle à son tour avec une suffisante quantité de chlorure de calcium, ce qui produit, par double décomposition, du chlo-

rure de potassium soluble et du tartrate de chaux qu'on ajoute au précédent :



Tartrate de potasse. Clorure de calcium Clorure de potassium. Tartrate de chaux.

$$\overline{T},2\,KO \times 2CaCl = 2KCl + \overline{T},2CaO$$

Tout le tartrate de chaux étant recueilli sur une toile et bien lavé, on l'introduit dans des bassins de plomb, on l'y délaye dans beaucoup d'eau et on y mélange assez d'acide sulfurique pour en isoler la chaux à l'état de sulfate peu soluble.

L'acide tartrique, mis en liberté, reste en dissolution dans l'eau. On laisse reposer, on décante la liqueur claire, que l'on concentre dans un vase de plomb jusqu'à 38 ou 40° de l'aréomètre, et on le met à cristalliser. Par une première cristallisation, l'acide n'est jamais pur et blanc. On le purifie en le passant sur des filtres de charbon de bois, et en le faisant cristalliser une ou deux fois.

On l'obtient alors en beaux prismes blancs transparents, dérivant du système du prisme oblique à basse rhombe. Ces cristaux étant souvent comprimés dans le sens de leur axe, ont la forme de lames transparentes.

Ils ont la composition suivante :

Carbone	32,00
Hydrogène	2,67
Oxygène	53,33
Eau combinée	12,00
	100,00

Le symbole de l'acide cristallisé = $C^8H^4O^{10} + 2\,HO$.

Caractères distinctifs. — L'acide tartrique est inodore. Sa saveur, fortement acide, ne devient agréable que lorsqu'il est dissout dans une grande quantité d'eau. Il est inaltérable à l'air ; lorsqu'il attire l'humidité, c'est qu'il renferme un peu d'acide sulfurique, par suite d'une purification incomplète. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau bouillante et dans 1 partie 1/2 d'eau froide. Il est aussi très soluble dans l'alcool.

Il a une propriété qui permet de le distinguer de tous les autres acides. Il répand sur les charbons ardents une odeur de pain grillé fort reconnaissable ; il se fond, se boursoufle et s'enflamme ; il se transforme alors en eau et en acide carbonique. Incinéré sur une lame de platine, il ne laisse aucun résidu.

Sa dissolution ne sépare pas la chaux des acides minéraux, comme l'acide oxalique; mais elle trouble l'eau de chaux, l'eau de baryte et les sels de chaux à acides organiques. Les précipités blancs qui se produisent dans ces circonstances sont des tartrates insolubles ; celui formé par l'eau de chaux employée en excès, se redissout facilement dans une lessive de soude caustique froide, et aussi dans l'acide acétique. C'est là un caractère qui sert à distinguer le tartrate de chaux de l'oxalate de la même base, et par suite les deux acides libres l'un de l'autre.

La même dissolution est sans action sur le chlorure de baryum, à moins qu'elle ne contienne de l'acide sulfurique : dans ce cas, il se fait un précipité blanc plus ou moins considérable, insoluble dans l'acide azotique.

L'acide tartrique forme, avec la potasse, un sel neutre

difficilement cristallisable, en raison de sa grande solubilité (2 KO + T). Les anciens le nommaient *Sel végetal.* Si l'on y combine autant d'acide tartrique qu'il en contient déjà, il devient très-peu soluble, et constitue la crême de tartre, qu'on appelle, pour cette raison, *Bitartrate de potasse* (KO,HO,T) .Voilà pourquoi, quand on verse un excès de cet acide dans la dissolution concentrée de potasse, il se produit un précipité blanc, granuleux, très abondant, qu'un excès de potasse fait disparaître.

C'est à cause du peu de solubilité de la crême de tartre que les chimistes emploient fort souvent l'acide tartrique pour reconnaître la présence de la potasse en dissolution. Dans ce cas, on concentre le liquide qu'on doit essayer, puis on y ajoute de l'acide tartrique en excès, et on agite avec un tube de verre pour favoriser la réaction. Bientôt il se dépose une poudre blanche plus ou moins abondante, si le liquide renferme de la potasse. La soude, ne formant avec le même acide que des sels très solubles, ne donnent point lieu à un pareil précipité, ainsi que vous allez le voir. Par conséquent, il est toujours facile, au moyen de l'acide qui nous occupe, de distinguer la potasse de la soude.

A froid comme à chaud, l'acide tartrique n'agit pas sur les sels d'or.

Il se dissout dans l'acide sulfurique sans se charbonner, à froid, mais à chaud il en est tout autrement ; il devient noir et il se dégage de l'acide sulfureux.

Les corps oxidants le décomposent facilement et le transforment en acide carbonique et en *acide formique* ($C^2H^2O^4$) ; c'est ainsi qu'opère un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, à l'aide d'une douce chaleur ; c'est ainsi qu'agit, même à froid, le bioxyde de plomb sur une solution concentrée de cet acide.

Il forme avec les bases deux ordres de sels, des *tartrates neutres* et des *bitartrates.* Mais une de ses propriétés les plus remarquables, c'est de se combiner avec certains oxydes d'une manière toute spéciale, si bien qu'il en masque la

présence dans les dissolutions et les rend insensibles à l'action des réactifs qui agissent sur eux quand ils sont combinés aux autres acides.

C'est ainsi qu'un sel de peroxyde de fer, additionné d'acide tartrique ou d'un tartrate, cesse d'être précipité par les alcalis ;

Qu'un sel d'alumine, mélangé d'acide tartrique, n'est plus précipitable par les alcalis et les carbonates alcalins ;

Que le chlorure d'antimoine n'est plus troublé par l'eau, quand on lui associe une suffisante quantité d'acide tartrique.

L'analyse chimique tire un parti avantageux de ces faits qu'il n'est pas très facile d'interpréter.

Tartrates doubles. — Une autre propriété, non moins caractéristique du même acide, c'est sa grande tendance à s'unir avec deux bases à la fois, et à former ainsi des *sels doubles.* — Il y a plusieurs de ces sels qui ont une grande importance en médecine. Tels sont :

Le *tartrate de potasse et de soude* ($KO,NaO,\overline{T} + 7HO$) qui, découvert en 1672, par Seignette, pharmacien de la Rochelle, acquit une si grande vogue, grâce au patronage du célèbre Lémery, qu'il devint un remède à la mode sous les noms de *Sel de Seignette*, *Sel de la Rochelle*, et fit en peu d'années la fortune de son inventeur ;

Le *tartrate de potasse et de fer* ($KO,Fe^2O^3,\overline{T}$), avec lequel on prépare les fameuses *Boules de Mars de Nancy*, remède si populaire contre les contusions ;

Enfin, le *tartrate de potasse et d'antimoine* ($KO,Sb^2O^3,\overline{T} + HO$), désigné sous les noms vulgaires d'*Emétique* et de *Tartre stibié.* Ce sel est employé, comme vous le savez, à la dose de 5 à 10 centigrammes pour provoquer le vomissement. Son action sur l'économie animale est tellement énergique, qu'à la dose de 3 à 4 décigrammes, il détermine souvent des accidents très violents, et agit comme corrosif ; quelques décigrammes de plus peuvent même occasionner la mort.

Ce sel est bien plus anciennement connu qu'on ne le suppose généralement. C'est à tort qu'on en attribue la découverte à Adrien de Mynsicht, vers 1631. Dès la fin du 14e siècle, on trouve des traces de sa préparation dans le *Traité sur l'antimoine*, de Basile Valentin. Libavius et Angelus Sala, au commencement du dix-septième siècle, en font aussi mention.

On a quelquefois employé l'émétique comme mordant dans les ateliers d'indiennes. Lorsqu'on verse dans sa dissolution de l'acide sulfhydrique, il se produit un précipité floconneux, d'un très beau rouge orangé, qu'on a parfois utilisé pour la coloration des tissus ; c'est un composé de sulfure et d'oxyde d'antimoine, qu'on appelle communément *Soufre doré d'antimoine*, et dont on fait un assez grand usage dans la médecine vétérinaire.

Si l'on calcine l'émétique à la chaleur blanche, soit seul, soit mêlé avec un peu de noir de fumée, il est entièrement décomposé, et transformé en un alliage de potassium et d'antimoine mêlé de charbon. Cet alliage constitue une poudre pyrophorique très dangereuse à manier, car elle donne lieu, sans la moindre compression, par le contact de quelques gouttes d'eau, à une détonation semblable à celle d'une forte arme à feu, et à une inflammation très belle qui imite les gerbes de feu des artificiers. Cet alliage décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène. Ces faits curieux ont été signalés par Geoffroy, Vauquelin et Sérullas.

Les pharmaciens préparent actuellement l'émétique en faisant bouillir dans une bassine d'argent, pendant une demi-heure environ, avec 1 litre d'eau 100 grammes d'oxychlorure d'antimoine (*poudre d'Algaroth*) et 145 grammes de crème de tartre. Après filtration et concentration de la liqueur à 25°, on met à cristalliser. Il se dépose des octaèdres ou des tétraèdres réguliers, blancs, transparents, qui ont un grand éclat, mais qui deviennent peu à peu opaques et friables en s'effleurissant à l'air.

Crême de tartre. — De tous les tartrates, le plus impor-

tant, sans contredit, c'est le bitartrate de potasse ou *Crême de tartre*, dont il a été déjà si souvent question. En effet, indépendamment de son emploi à la préparation de l'acide tartrique et de la plupart des autres tartrates, ce sel joue un grand rôle comme mordant dans la teinture des laines, où il est presque toujours associé à l'alun ; son acide se fixe, en même temps que ce dernier, sur les fibres animales. C'est son mélange avec le sel d'étain qui constitue le mordant pour la teinture écarlate. On s'en sert encore pour l'avivage d'une foule de couleurs et pour prévenir les dépôts d'oxydes ou de matières terreuses dans certains bains de teinture.

Il y a dans le commerce deux espèces bien distinctes de bitartrate de potasse :

1° La *crême de tartre de Montpellier*, qui est en plaques irrégulières, composées de petits cristaux réunis, d'un blanc mat au dehors, et à l'intérieur d'un blanc brillant qui se ternit promptement à l'air. — Cette espèce nous arrive en barriques et demi-barriques de 400 à 200 kil. environ :

2° La *crême de tartre de Marseille*, qui est ordinairement en plaques irrégulières, plus petites que les précédentes, offrant des cristaux bien formés, d'un blanc vitreux et brillants à l'extérieur comme à l'intérieur ; ces cristaux se cassent facilement et présentent à la cassure des facettes qui réfractent la lumière. — Cette espèce vient en barriques et demi-barriques de 600 à 300 kilogr.

Il y a toujours dans ces crêmes de tartre de 5 à 6 p. 100 de tartrate de chaux, qui se dissout dans l'eau à la faveur de l'excès d'acide du sel.

Les cristaux de bitartrate de potasse dérivent d'un prisme droit à base rhombe. Ils ont la composition suivante :

Acide tartrique	70,45
Potasse	24,82
Eau combinée	4,73
	100,00

Leur symbole est = KO,HO,$\overline{T}$.

Ce sel a une saveur acide peu agréable. Il n'est pas très

soluble, puisque 1 partie exige 15 parties d'eau bouillante et 184 parties d'eau froide. Sa dissolution rougit fortement la teinture de tournesol. On le rend beaucoup plus soluble en y associant le quart de son poids d'acide borique. C'est alors ce qu'on appelle la *Crême de tartre soluble* que les médecins prescrivent comme un léger purgatif. Ce composé est un véritable tartrate double dans lequel l'acide borique fait fonction de base = $KO,BoO^3,\overline{T}$.

Le bitartrate de potasse répand, sur les charbons ardents, une fumée piquante ayant l'odeur du pain grillé. Le résidu de sa calcination, est du carbonate de potasse mêlé de charbon. C'est ce que les anciens chimistes nommaient *Sel fixe de tartre*, *Sel de tartre* ou *Alcali du tartre*. Lorsqu'ils opéraient la décomposition de la crême de tartre au moyen de l'azotate de potasse, dans une bassine de fer rouge de feu, ils obtenaient un carbonate de potasse blanc ou noir, suivant les proportions relatives des deux sels : blanc, lorsqu'ils employaient un excès de nitre ; noir, dans le cas contraire, parce qu'alors il n'y avait point assez d'oxygène pour brûler tout le charbon provenant de l'acide de la crême de tartre.

Dans cette réaction du nitre sur la crême de tartre, outre le carbonate de potasse produit, il se dégage de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote, ainsi qu'on le voit par l'équation suivante :

$$KO,HO,C^8H^4O^{10} \times 2KO,AzO^5 = 3\,KO,CO^2 + 5\,CO^2 \times 5\,HO \times 2Az.$$

C'est aux résidus de cette réaction que les plus anciens donnaient les noms de *Flux blanc* et de *Flux noir*. On en faisait un grand usage dans les opérations métallurgiques, comme fondants. Le nom de *Flux* vient du mot latin *fluere*, qui veut dire *couler*.

Dans les ménages, on utilise la crême de tartre au nettoyage de l'argenterie. Pour cela, on la mêle avec partie égale de blanc d'Espagne ou carbonate de chaux, et moitié de son poids d'alun. On réduit le tout en poudre fine. Lorsqu'on frotte les ustensiles avec un linge doux ou une brosse

recouverte de cette poudre délayée dans l'eau, ils prennent le plus vif éclat. On les lave et on les essuie avec soin.

L'expérience ayant démontré que la pâte de farine, destinée à la confection du pain, lève beaucoup plus facilement et plus complètement quand elle présente un caractère acide, c'est à la crême de tartre qu'on a donné la préférence pour remplir cette indication, et pour obtenir un pain très blanc avec des farines de médiocre qualité. Cette pratique est devenue générale en Amérique, depuis quelques années; aussi la presque totalité des crêmes de tartre fabriquées dans le midi de la France, est aujourd'hui exportée aux Etats-Unis pour cet emploi spécial.

Etat naturel de l'acide tartrique. — L'acide tartrique, dont je viens de passer en revue les sels les plus importants, est très répandu dans les plantes, soit à l'état de tartrate acide de potasse, soit à celui de tartrate de chaux. C'est surtout dans les raisins, les tamarins, les mûres, la racine de betterave et les fruits du myrte d'Australie, qu'il existe en plus grande quantité. M. Liebig a constaté, en 1859, sa production artificielle par la réaction de l'acide azotique sur le sucre de lait.

Usages. — Ses usages dans les arts, et notamment dans les fabriques d'indiennes, sont les mêmes que ceux de l'acide oxalique, toutefois plus variés. Ainsi, indépendamment de son emploi comme rongeant, il joue un grand rôle dans la confection du bleu de France et du bleu-vapeur, qu'on applique tant sur coton que sur laine, soie et chaine-coton.

On le fait souvent servir aussi à la préparation des boissons rafraîchissantes. Avec 2 grammes d'acide tartrique, 100 grames de sucre et quelques gouttes d'esprit de citron, pour 1 litre d'eau, on produit une excellente limonade.

Acide paratartrique. — Dans tous les raisins, et surtout dans les raisins aigres, l'acide tartrique est accompagné d'un autre acide, qui a absolument la même composition, mais qui en diffère par quelques propriétés, notamment par

la forme de ses cristaux, sa moins grande solubilité, et parce que sa dissolution précipite les sels de chaux.

Cet acide, découvert en 1819, par Kestner, de Thann, est donc isomérique avec le précédent, ainsi que l'on établi Gay-Lussac et Berzelius. On l'a d'abord nommé *acide thannique*, puis *acide racémique* et enfin *acide paratartrique.*

ACIDE PHÉNIQUE.

L'*acide phénique* (*acide phénilique*, *phénol*, *alcool phénique* ou *phénilique*, *acide carbolique*, *créosote de houille*) a été découvert par *Runge* en 1834 dans le goudron de bois. Il reçut de son inventeur le nom d'acide carbolique. *Laurent* prépara ce corps à l'état pur en 1840, et il lui donna le nom d'hydrure de phényle et plus tard celui d'hydrate de phényle. Le nom de phénol a été indiqué par *Gerhardt.* A cause de l'analogie que, sous certains rapports, le phénol présente avec l'alcool ordinaire (autrefois considéré comme l'hydrate d'oxyde d'éthyle), il a paru convenable de désigner ce corps par le nom d'alcool phénique ou phénilyque, et l'identité qu'autrefois on lui supposait avoir avec la créosote, extraite en 1832 par *Reichenbach* du goudron de bois de hêtre, conduisit à la dénomination de créosote de houille. La racine *phen* est tirée du grec, parce que le corps que l'on considérait comme le radical de l'acide phénique (et que l'on regardait comme identique au benzol ou son isomère) se rencontre dans le gaz d'éclairage.

Jusqu'à présent, l'acide phénique n'a été trouvé tout formé, et toujours en petite quantité, que dans un petit nombre de substances d'origine animale ; *Wohler* l'a rencontré dans le castoréum, *Stadeler* dans l'urine de l'homme, de la vache et du cheval.

On le trouve au contraire fréquemment dans les produits

de la décomposition des matières végétales sous l'influence de la chaleur (dans les produits de la distillation sèche de ces corps). Les goudrons de houille et de lignite sont les produits qui en renferment le plus, et il se forme dans la distillation sèche de certaines résines (résine de Benjoin — *E. Kopp*, résine de Botany-Bay — *Stenhouse*), de l'acide salicilique (*Gerhardt*), de l'acide moritanique (*R. Wagner*), de l'acide quinique (*Wolher*) et lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique ou d'alcool à travers un tube chauffé au rouge (*Berthelot*).

Il se produit aussi aux dépens de certains dérivés de la benzine, ainsi, par exemple, il prend naissance l'orsqu'on fait agir l'acide azoteux sur l'aniline (*Hofmann*), lorsqu'on fait bouillir l'azotate de diazobenzol avec de l'eau (*Griess*), et lorsqu'on fait fondre de l'hydrate de potasse avec l'acide benzinosulfurique (*Kékule*) ou avec l'acétylénosulfate de potasse (*Berthelot*).

Préparation de l'acide phénique. — Il n'y a que les goudrons de houille et de lignite qui puissent être employés dans la pratique industrielle pour l'extraction de l'acide phénique. Les méthodes usitées dans ce but reposent toutes sur les faits suivants : le point d'ébullition de l'acide phénique est à 183 ou 184°, de sorte que ce corps doit se trouver surtout dans les huiles lourdes, qui se produisent lors de la rectification du goudron ; l'acide phénique jouit de la propriété de se combiner avec les bases alcalines, ce qui permet de le séparer des carbures d'hydrogène indifférents. Le mode de préparation peut subir de nombreuses modifications, qui dépendent soit de la qualité du goudron, soit aussi du degré de pureté dans lequel on désire avoir le produit.

A une seule exception près, tous ceux qui ont décrit la préparation de l'acide phénique recommandent la distillation fractionnée préliminaire. *Bobœuf*, au contraire, traite toutes ensemble par un alcali caustique les huiles obtenues lors de la rectification du goudron, et il prétend obtenir de cette façon un rendement beaucoup plus grand. Il n'est pas probable que ce procédé soit le plus avantageux, parce que la

plus grande partie de l'acide phénique se trouve dans les produits de la distillation qui passent entre 150 et 200°. Il est plus difficile à isoler des huiles proprement dites. C'est pourquoi on mélange ensemble toutes les huiles dites légères ou seulement les dernières portions qui ont passé lors de la rectification de ces huiles, et la partie du premier produit (essence de naphte) qui a distillé entre 140 et 170°. D'après un procédé breveté indiqué par *Muller*, de Bâle, il est convenable, avant de soumettre ces huiles à un autre traitement, de les laisser reposer pendant quelque temps dans un lieu froid ; sous l'influence de ce repos, une grande partie de la naphtaline qu'elles renferment se dépose sous forme cristalline. (Lorsqu'on traite des huiles de goudron de lignite, il n'est pas nécessaire de laisser reposer et refroidir les liquides, parce que ceux-ci ne contiennent pas de naphtaline et qu'en recueillant séparément la partie du produit de la distillation contenant de la paraffine, celle-ci se trouve déjà séparée.)

Ces huiles, que la séparation de la naphtaline ait ou n'ait pas eu lieu, sont mélangées avec une dissolution de soude caustique ou avec un lait de chaux ; la soude et la chaux doivent quelquefois être employées ensemble. La quantité de l'alcali est déterminée par une expérience effectuée sur une petite échelle. Pour l'extraction du phénol des huiles de goudron de lignite on se sert toujours d'une lessive de soude. On préfère des lessives concentrées et on les emploie fréquemment à 35 ou 40° Baumé, c'est-à-dire d'un poids spécifique de 1,3 à 1,35 ou avec une richesse en soude caustique de 21 à 25 p. 100 environ.

Le mélange s'effectue dans des vases verticaux en tôle munis d'un agitateur, qui consiste en un arbre à ailettes placé dans l'axe vertical du vase, ou qui est disposé d'après le principe de la barratte, c'est-à-dire dans lequel se trouve une tige munie inférieurement d'un disque percé de trous et que l'on fait mouvoir alternativement de haut en bas et de bas en haut.

Lorsqu'on a de grandes quantités d'huiles à traiter, il est

très convenable d'employer les appareils à mélanger en usage dans les fabriques de photogène et de paraffine de la Saxe. Ce sont des cylindres de tôle, qui sont fixés sur un arbre horizontal à l'aide duquel on peut les faire tourner. L'arbre ne se trouve pas dans l'axe du cylindre, celui-ci ayant une inclinaison d'environ 30° sur l'horizon. Lorsque l'appareil est rempli de liquide, ce dernier, à chaque tour que fait le cylindre, est projeté alternativement vers les deux extrémités du vase, qui l'une après l'autre prennent la position la plus basse; sous l'influence de ce mouvement on obtient un mélange très intime. Le mélange est versé dans des cylindres verticaux, puis abandonné au repos. Au fond se sépare la solution des corps acides dans l'alcali, tandis que l'huile dépouillée d'acide flotte à la surface. Lorsqu'il y a beaucoup d'acide phénique et que la lessive de soude a été employée concentrée, il arrive quelquefois que le liquide alcalin est rendu un peu épais par la présence de cristaux de phénate de soude qui se sont séparés. Dans ce cas, il doit être étendu avec de l'eau et brassé, parce que, lorsqu'il est épais, il peut retenir des particules huileuses, qui ne peuvent monter à la partie supérieure que lorsqu'on ajoute de l'eau. Le liquide alcalin doit maintenant être saturé avec un acide minéral pour produire la séparation de l'acide phénique. On se sert ordinairement dans ce but de l'acide minéral le moins cher, de l'acide chlorhydrique, mais, d'après l'indication de *E. Kopp*, on peut aussi se servir du liquide acide qui a été employé pour la séparation des bases organiques de l'essence de naphte et du naphte brut. Cet acide sulfurique n'est pas seulement en partie combiné avec des bases, il est aussi rendu impur par des résines pyrogénées, etc. Si on le mélange avec de l'eau, les résines se séparent en majeure partie, et l'acide étendu peut parfaitement servir pour la saturation de la soude. Dans le dernier cas il est nécessaire de prendre un excès de liquide acide, afin que les bases organiques ne puissent pas être séparées par l'alcali.

Après l'addition de l'acide, le phénol se sépare à la partie supérieure sous forme d'un liquide foncé, oléagineux; on le

décante et on le soumet à la rectification. Il est tout à fait convenable, notamment lorsqu'on n'a pas affaire à de trop grandes quantités de liquide et aussi lorsqu'il s'agit d'obtenir un produit aussi pur que possible, d'effectuer à l'aide d'un acide des décompositions partielles avec la solution alcaline de l'acide phénique, avant de procéder à la rectification. Ce procédé, recommandé par *Hugo Muller*, a pour but d'éliminer plus complètement la naphtaline et de débarrasser l'acide phénique des substances facilement oxydables et se colorant en brun qui l'accompagnent. La naphtaline, qui est insoluble dans l'eau, se dissout en assez grande quantité dans une solution concentrée de phénate de soude contenant un excès d'alcali, et il en est de même pour quelques substances indifférentes analogues à la naphtaline. Si une solution de ce genre est d'abord étendue avec de l'eau, la naphtaline se précipite. On ajoute de l'eau tant qu'il se forme un précipité. Le liquide décanté est versé dans des capsules plates, où on l'abandonne pendant quelques jours en ayant soin de le brasser fréquemment, afin de rendre plus énergique l'action de l'oxygène. (On pourrait atteindre plus facilement ce but au moyen d'un appareil à mélanger incomplètement rempli). Sous l'influence de l'air le liquide brunit fortement par suite de la formation de corps insolubles, bruns et résinoïdes, et c'est pour cela qu'il devrait être filtré. Si maintenant on le mélange avec environ 1/8 ou 1/6 de la quantité d'acide nécessaire pour sa saturation, quantité déterminée par une expérience, il se sépare encore de ces substances brunâtres devenues insolubles et que l'on peut éliminer par filtration. Si l'on ajoute au liquide filtré une nouvelle quantité d'acide, les alcools homologues supérieurs, l'alcool crésylique, l'alcool xylique, etc., sont précipités avant le phénol, et peuvent par conséquent être aussi séparés. Cette purification ne peut, il est vrai, avoir lieu qu'avec une perte de phénol. Ce qui en dernier lieu est séparé par l'acide est l'acide phénique, que l'on rassemble et que l'on rectifie.

En général la distillation peut être effectuée sans autre

traitement préliminaire, seulement les parties qui passent en premier lieu et qui contiennent encore de l'eau doivent être mises de côté, afin de pouvoir être utilisées dans une autre opération. Les portions qui distillent ensuite sont versées dans des vases convenables que l'on place dans un lieu frais, où elles cristallisent. Si l'acide phénique est un peu trop hydraté, on peut, comme le recommande *H. Muller*, le chauffer jusque près de son point d'ébullition et le faire traverser par un courant d'air sec, qui entraîne l'humidité, et de cette façon on obtient immédiatement lors de la distillation un produit cristallisable. Cependant cette méthode semble destinée plutôt pour la préparation de l'acide phénique sur une petite échelle que pour la fabrication en grand de cet acide.

Préparation de l'acide phénique pur. — Pour obtenir de l'acide phénique pur, ont peut se servir de la méthode indiquée récemment par *Church*. Dans 10 litres d'eau distillée froide on introduit 500 grammes d'acide phénique du commerce, en faisant bien attention à ce que tout l'acide n'entre pas en dissolution, Lorsqu'on emploie une bonne préparation (comme l'acide blanc cristallisé de *Calvert*), il reste au fond du vase, après avoir agité la liqueur à plusieurs reprises, de 60 à 90 grammes de l'acide traité. Si l'on se sert d'un acide de mauvaise qualité, il faut employer moins d'eau ou plus d'acide. La solution aqueuse obtenue est décantée avec un siphon et, si c'est nécessaire, filtrée sur un filtre de papier suédois, jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement claire ; on la verse ensuite dans un vase cylindrique à parois élevées, puis on la mélange avec de la poudre de sel marin pur, et l'on agite jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus. Après un repos de quelques heures, la majeure partie de l'acide phénique surnage la solution saline sous forme d'une couche jaune huileuse, et on n'a plus maintenant qu'à décanter l'acide à l'aide d'un siphon ou d'une pipette. Comme l'acide pur ainsi obtenu contient au moins 5 0/0 d'eau, il ne cristallise pas ; mais on peut le faire cristalliser en le distillant dans une cornue avec un peu de chaux. La portion qui passe

jusque vers 185° présente à peine de l'odeur à la température ordinaire, c'est tout au plus si cet acide exhale une faible odeur de feuilles de géranium; *Church* utilise cette propriété remarquable pour masquer la légère odeur propre à l'acide phénique absolument pur; il ajoute à celui-ci de l'essence de géranium française dans la proportion de 4 gouttes par 30 grammes d'acide; mais cette addition entraîne la liquéfaction de l'acide pur cristallisé. Ce procédé de purification donne lieu à une perte de matière assez considérable, aussi est-il convenable de soumettre à la distillation la solution salée de laquelle on a séparée l'acide, et l'on obtient ainsi une deuxième portion d'acide phénique pur, qui constitue un désinfectant très agréable et très actif pour les usages domestiques.

Propriété de l'acide phénique. — L'acide phénique se présente sous forme de longues aiguilles incolores, appartenant probablement au système rhombique droit, d'une odeur particulière analogue à celle de la fumée et d'une saveur caustique et brûlante. Son poids spécifique est 1,066, il fond à 37 ou 37°,5, d'après d'autres à 41 ou 42°. Lorsqu'il a été liquéfié, il ne reprend ordinairement l'état solide que beaucoup au-dessous de son point de fusion, notamment lorsqu'il n'est pas tout à fait anhydre. Mais on provoque sa solidification plus rapide en le refroidissant fortement et en y ajoutant quelques cristaux de phénol. Son point d'ébullition est à 183 ou 184°. Il absorbe l'eau de l'air humide et tombe en déliquescence; dans l'air sec il se conserve sans altération. L'acide phénique se dissout à 20° dans vingt fois son poids d'eau. Il formerait (d'après *Calvert*) avec un atome d'eau un hydrate cristalisable entrant en fusion à 16°. L'alcool et l'éther dissolvent l'acide phénique en toutes proportions, l'acide acétique le dissout plus facilement que l'eau. L'acide phénique et ses solutions concentrées attaquent la peau et la colorent d'abord en blanc, mais au bout de quelque temps les taches deviennent brun-rouge et s'écaillent. En solution aqueuse on l'emploie comme antiseptique, quelques-uns de ces sels servent aussi dans le même but.

Une solution d'albumine, même si elle ne contient que 1 0/0 de ce corps, est précipitée par les solutions d'acide phénique, et il en est de même d'une solution de gélatine. L'acide phénique est vénéneux ; quelques gouttes suffisent pour tuer un chien et les plantes périssent dans les solutions aqueuses même étendues. C'est un acide faible, il ne rougit pas le tournesol et il ne peut pas expulser l'acide carbonique des carbonates alcalins, il est même déplacé de quelques unes de ces combinaisons par l'acide carbonique.

ACIDE PICRIQUE.

Cet acide, qui pour la teinture a acquis une grande importance, a été découvert par Hausmann en 1788, comme produit de l'action de l'acide azotique sur l'indigo; Welter l'a obtenu en faisant agir l'acide azotique sur la soie, et Chevreuil, Liebig, Dumas et Laurent l'ont étudié au point de vue de sa constitution.

L'acide trinitrophénique se forme par l'action de l'acide azotique sur le phénol ou sur certains de ses dérivés, comme le dinitrophénol, le dinitrophénol bromé, etc., et lorsqu'on chauffe avec l'acide azotique, outre les corps nommés plus haut, la soie et l'indigo, la laine, l'aloès, la résine de benjoin, la résine acaroïde, le baume du Pérou, la phloridzine, l'aniline, la salicine et ses dérivés.

Pour *préparer l'acide picrique*, on ne se sert plus guère maintenant que du phénol dans un état de pureté plus ou moins grande, et quelquefois aussi de la résine acaroïde, qui coûte moins et qui fournit un rendement plus abondant que les autres matières nommées plus haut.

Préparation de l'acide picrique avec l'acide phénique brut. — Pour s'opposer à une réaction trop vive, on doit recommander de distribuer dans plusieurs vases les quan-

tités de matière à mettre en œuvre et d'éviter de chauffer tant que l'on a encore à craindre que l'action ne soit tumultueuse.

Guinon dispose dans un bain de sable deux séries de ballons ; chaque ballon contient des poids égaux d'acide azotique d'une densité de 1,3 ; au moyen d'un tube de verre, on fait couler goutte à goutte d'un vase placé au dessus de chaque ballon l'acide phénique brut, en ayant soin de ne point augmenter la température par le chauffage extérieur des ballons. Tous les ballons sont mis, au moyen de tubes de verre, en communication avec un grand vase en grès vers lequel sont dirigées les vapeurs acides dégagées, dont une partie s'y condense et dont l'autre partie est éliminée par la cheminée de la fabrique, afin qu'elle n'incommode pas les ouvriers. Lorsque la réaction est terminée, c'est-à-dire lorsque l'acide phénique qui tombe goutte à goutte, n'éprouve plus aucune altération, on suspend l'arrivée de celui-ci et l'on commence à chauffer doucement le bain de sable, afin de transformer aussi complètement que possible, à l'aide de l'acide azotique non encore employé, la masse résinoïde qui flotte dans les ballons. Le contenu des vases est ensuite versé dans des capsules, où par le refroidissement l'acide picrique se dépose. Celui-ci consiste soit en grumeaux cohérents, soit en cristaux fins. On le dépose sur un entonnoir dont le tube est lâchement rempli de petits fragments de quartz ou de briques exemptes de chaux; l'acide azotique s'écoule, tandis que l'acide picrique reste. L'acide qui tombe de l'entonnoir peut être employé pour une autre opération. L'acide picrique qui est encore mélangé avec un peu de matière résinoïde est dissous dans de l'eau bouillante à laquelle on a ajouté 1/1000 d'acide sulfurique; la matière résinoïde n'entre pas en dissolution.

Perra prépare l'acide picrique avec l'*acide phénique pur* de la manière suivante : dans un ballon se trouvent 600 parties en poids d'acide azotique d'une densité de 1,3, on y fait couler lentement 100 parties de phénol, et l'on a soin

de condenser l'acide azotique volatilisé par l'élévation de température et de le diriger sur l'acide phénique. On obtiendrait de cette façon de 90 à 110 0/0 d'acide picrique de la quantité d'acide phénique employée. Le produit se compose partie d'acide picrique cristallisable dissous dans l'acide, partie de masses cassantes en forme de gâteaux et consistant en cristaux très petits et qui sont aussi essentiellement formées d'acide picrique. Ces masses sont solubles dans l'eau bouillante sans résidu et elles donnent des couleurs pures.

Préparation de l'acide picrique avec la résine acaroïde (résine du *Xhanthorhœa hastilis*). — Stenhouse a fait remarquer le premier les avantages que présente cette résine pour la préparation de l'acide picrique. Carey Lea indique le procédé suivant : avec 300 gr. d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,42, on arrose environ 150 gr. de la résine pulvérisée et contenue dans une capsule d'une capacité de 2 ou 3 litres. Aussitôt que l'action commence, on ajoute 700 gr. d'eau bouillante, que l'on doit tenir toute prête pour cet usage. On chauffe, la masse se boursoufle et menace de passer par-dessus le vase, ce que l'on peut éviter en ajoutant une toute petite quantité d'eau froide ou mieux en réglant convenablement la température. Lorsque le volume du liquide a diminué de moitié, on ajoute 150 gr. d'acide azotique et l'on continue de chauffer, jusqu'à ce que la liqueur ait repris le volume qu'elle avait auparavant. On a encore besoin d'ajouter de 120 à 200 gr. environ d'acide azotique pour que la préparation soit achevée. Lorsque la dernière portion d'acide azotique a été versée, on évapore le liquide, jusqu'à ce qu'il n'occupe plus qu'un volume de 120 à 150 centimètres cubes. Après le refroidissement, la masse se solidifie en un résidu plus ou moins dur suivant la concentration.

Le rendement de la résine acaroïde en acide picrique est de 50 0/0, d'après Stenhouse, tandis que d'autres n'ont obtenu que 25 0/0 et même moins, ce qui peut être en partie expliqué par la présence des particules de bois qui se trouvent quelquefois dans la résine.

L'acide picrique, tel qu'on l'obtient d'après les méthodes décrites, ne doit pas être considéré comme chimiquement pur. La purification de l'acide picrique brut peut être effectuée de diverses manières. On le lave d'abord avec de l'eau froide, puis on le dissout dans de l'eau bouillante à laquelle on a ajouté par litre 18 ou 20 gouttes d'acide sulfurique, on filtre, on sature avec du bicarbonate de potasse, on fait cristalliser deux fois le picrate de potasse et on le décompose par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Une autre méthode de purification, également proposée par Carey Lea, est la suivante : on sature l'acide brut avec du carbonate de soude, en ayant soin d'éviter d'ajouter ce sel en excès, parce que autrement une petite quantité de résine serait aussi dissoute, on filtre la solution bouillante et l'on ajoute quelques cristaux de soude au liquide filtré. Par le refoidissement le picrate de soude se sépare de la solution alcaline facilement et presque entièrement à l'état cristallin. On le rassemble et on le dissout dans l'eau bouillante, puis on le décompose avec de l'acide sulfurique (et non avec de l'acide chlorhydrique) ajouté en léger excès ; après le refroidissement, l'acide picrique s'est complètement séparé. En le dissolvant dans l'alcool et le laissant cristalliser, on l'obtient à l'état pure.

L'acide picrique offre les *propriétés* suivantes :

Il cristallise dans l'eau ou l'alcool en lamelles rectangulaires jaune-pâle, très brillantes. Par l'évaporation spontanée de la solution éthérée, notamment on l'obtient souvent en prismes à six pans avec pointement octaédrique qui atteignent presque la longueur d'un pouce. Chauffé avec précaution jusqu'à environ 117°, il fond en une huile jaune, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Il détone lorsqu'on le chauffe vivement, mais on peut le sublimer en le chauffant lentement et pas trop fort.

D'après Marchand, il se dissout à 5° dans 160 parties d'eau :

=	15°	—	86	—
—	20°	—	81	—
—	22°	—	77	—
—	26°	—	73	—
—	79°	—	26	—

Il est plus facilement soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique et l'acide azotique le dissolvent également, l'eau le précipite de ces dissolutions. Les solutions de l'acide picrique ont une réaction acide et une saveur très amère (qui a fait donner à ce corps le nom d'acide picrique). Elles teignent la soie et la laine non mordancées, ainsi que la peau, en jaune intense et bon teint. La couleur n'est pour ainsi dire pas altérée par la lumière et les alcalis ; elle ne peut être enlevée qu'en partie par un très long lavage; lorsque l'étoffe a été préalablement mordancée, la teinte acquiert une solidité encore plus grande et résiste mieux à l'action de la lumière que toutes les couleurs d'aniline. Mais il est très important que l'acide picrique employé soit d'une grande pureté; aussi doit-on toujours préférer l'acide préparé avec l'acide carbonique pur à celui obtenu directement avec l'huile de goudron. La quantité de l'acide nécessaire pour obtenir une nuance déterminée est proportionnellement très faible : avec un gramme ou un gramme et demi ont peut teindre en jaune très intense un kilogramme de soie.

Sous le nom de *jaune picrique* (jaune d'aniline), on rencontre dans le commerce un corps qui contient de l'acide picrique et des picrates alcalins dont la proportion l'emporte sur celle de l'acide ; ce corps n'est probablement rien autre chose que le résidu d'évaporation des eaux mères, qui se produisent dans la préparations de l'acide picrique. Ce jaune offre cela de commun avec les picrates alcalins qu'il détone très facilement ; la moindre étincelle tombant sur une grande masse de ce produit suffit pour donner lieu à une explosion très dangereuse.

L'acide picrique éprouve diverses *décompositions*. Avec l'étain et l'acide chlorhydrique on obtient le triamidophénol, la *picramine* $C^{12}H^3(AzH^2)^3O^2 = (C^6H^2(AzH^2)^3OH)$. Avec le sulfate de fer et l'eau de baryte, ainsi qu'avec le sulfure d'ammonium, il se forme de l'*acide picramique* ou dinitroamidophénol, $(C^{12}H^3(AzH^2)(AzO^4)^2O^2 = (C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)^2OH)$. L'acide picramique prend aussi nais-

sance lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'aloès socotrin. Il se présente sous forme d'aiguilles rouge-grenat très brillantes, qui à l'état pulvérulent offrent une coloration rouge-orange. Il est à peine soluble dans l'eau ; il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Comme l'acide picrique, il teint sans mordant la laine et la soie.

Sous l'influence du cyanure de potassium, l'acide picrique donne lieu à une réaction intéressante, il se forme de l'*acide isopurpurique*, qui n'est connu qu'à l'état de sel.

Cet acide est, d'après Hlasiwetz, isomère de l'acide purpurique et on lui attribue la composition $C^{16}H^5Az^5O^{12} = (C^8H^5Az^5O^6)$ (ou d'après Bayer, $C^{16}H^3Az^5O^{10}$). On obtient l'*isopurpurate de potasse*, $C^{16}H^4KAz^5O^{12} = (C^8H^4KAz^5O^6)$, en dissolvant 1 partie d'acide picrique dans 9 parties d'eau bouillante, et en versant lentement cette dissolution dans une liqueur chauffée à 60° et contenant 2 parties de cyanure de potassium pour 4 d'eau. Le mélange devient rouge, par le refroidissement il se prend en une bouillie cristalline, qui, après avoir été comprimée et bien lavée avec de l'eau froide, est dissoute dans une grande quantité d'eau bouillante et abandonnée à cristallisation. L'isopurpurate de potasse se présente sous forme de cristaux lamelleux rouge brun, avec reflets verts ; comme l'indique le mode de préparation, il n'est presque pas soluble dans l'eau froide, il est plus soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool. Les solutions, même celles qui sont étendues, offrent une belle couleur rouge.

L'*isopurpurate d'ammoniaque*, $C^{16}H^4(AzH^4)Az^5O^{12} = C^8H^4(AzH^4)Az^5O^6$), qui prend naissance lorsqu'on mélange une solution concentrée d'isopurpurate de potasse avec du chlorure d'ammonium, se présente sous forme de petites lamelles cristallines rouge brun à éclat vert cantharide, et qui au point de vue de leurs propriétés optiques et cristallographiques ne se distinguent pas de la murexide.

Sous le nom de *grenat soluble*, J. Casthelaz, de Paris, a exposé en 1367 une matière colorante, qui, d'après différen-

tes communications, est essentiellement formée d'isopurpurate d'ammoniaque. D'après le bas prix de ce produit, qui est employé dans la teinture sur laine et sur soie, on doit conclure qu'il n'a pas été préparé avec de l'acide picrique pur, mais probablement avec des eaux mères et des résidus de cet acide. Comme le grenat soluble fait explosion sous l'influence d'un faible frottement, il est livré en pâte au commerce, et, pour empêcher la dessiccation de la pâte, on la mélange avec un peu de glycérine.

Des expériences exécutées par Zulkowsky avec les sels de potasse, d'ammoniaque, de baryte et d'aniline de l'acide isopurpurique, ont montré que, dans la teinture sur soie et sur laine, le sel de potasse, dont la préparation est la plus simple, parce qu'il se produit immédiatement par l'action du cyanure de potassium sur l'acide picrique, donne les résultats les moins satisfaisants ; que le sel ammoniacal en fournit de meilleurs, mais que l'on obtient les résultats les plus beaux avec le sel d'aniline. Les sels n'ont été employés que sous forme de dissolutions préparées en ajoutant du chlorure d'ammonium, du chlorure de baryum ou du chlorhydrate d'aniline à de l'isopurpurate de potasse. Pour préparer l'isopurpurate d'aniline, on prend une quantité de chlorhydrate de cette base égale à 42 p. 100 du poids de l'isopurpurate de potasse. De la laine, après avoir reçu un bouillon de deux heures à la manière ordinaire (avec 4 parties d'alun pour 1 de crême de tartre), prit rapidement dans les quatres bains une couleur brun châtaigne, tandis que de la laine non mordancée ne fut en quelque sorte qu'imprégnée avec l'aniline et le sel de baryte.

De la soie mordancée avec de l'alun (neutralisé par 1/10 de carbonate de soude cristallisé) ne fut colorée qu'en rouge rose tirant sur le violet avec les sels de potasse et d'ammoniaque, mais elle prit une coloration brun grenat foncé avec les sels de baryte et d'aniline. Aux bains chauffés entre 30 et 80° il faut, d'après Casthelaz, ajouter un peu d'acide acétique ou d'acide tartrique, mais non un acide minéral.

Les *combinaisons de l'acide picriques avec les bases*, les picrates, sont presque toutes des corps cristallisés et jaunes. Les plus importantes sont les suivantes :

Le *picrate de potasse* $C^{12}H^2(AzO^4)^3O,KO = (C^6H^2(Az^2O^2)^3OK)$, s'obtient en saturant une solution d'acide picrique par la potasse. Dans une solution bouillante il cristallise en prismes rhombiques d'un jaune brillant et souvent jaune brun. Il exige, pour se dissoudre, 260 parties d'eau froide et 14 d'eau bouillante, il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il prend une couleur jaune sans qu'il se produise un changement de poids, et il fond à une température élevée. Il détone vivement, lorsqu'on le chauffe fortement dans un tube de verre.

Le *picrate de soude*, dont la composition est analogue à celle du sel de potasse, forme aussi des aiguilles d'un jaune brillant ; il est beaucoup plus facilement soluble que le précédent, il n'exige, pour se dissoudre, que 10 parties d'eau à la température ordinaire.

Le *picrate d'ammoniaque* cristallise également en aiguilles jaunes très brillantes, à 4 facettes terminales et appartenant au système du prisme oblique à base rectangle ; il se dissout facilement dans l'eau et difficilement dans l'alcool.

Les picrates alcalins peuvent aussi être employés en teinture ; ils donnent les mêmes nuances que l'acide picrique ; l'acide acétique ajouté au bain favorise beaucoup l'opération ; les picrates de baryte, de chaux et de strontiane donnent une couleur semblable, mais un peu moins intense. Après la teinture avec l'un ou l'autre des sels précédents, on passe rapidement l'étoffe dans un bain de vinaigre faible, on lave et on fait sécher. (F. Sprigmuhl).

L'acide picrique forme aussi des combinaisons avec les radicaux des alcools monoatomiques, et enfin les combinaisons de cet acide avec plusieurs carbures d'hydrogène offrent une certaine importance. Si, dans de la benzine bouillante, on ajoute de l'acide picrique jusqu'à ce que rien ne soit plus dissous, et si on laisse refroidir cette dissolu-

tion, il se sépare des cristaux ayant la composition $C^{12}H^6$, $C^{12}H^5(AzO^4)^3O^2 = (C^6H^6, C^6H^2(AzO^4)^3OH)$ et qui, exposés dans un air sec, perdent toute leur benzine. La combinaison se dissout sans décomposition dans l'alcool et l'éther, et elle fond a 149°.

On s'est basé sur la plus ou moins grande affinité des carbures d'hydrogène pour l'acide picrique pour séparer ces corps les uns des autres.

ACIDE OXALIQUE.

Différentes sources d'acide oxalique.

Les arts emploient depuis longtemps un composé désigné sous le nom de *sel d'oseille* et qui n'est autre que le sel acide formé par la combinaison d'un équivalent de potasse avec deux équivalents d'acide oxalique. C'est en Allemagne, dans la Souabe principalement, qu'avait lieu autrefois la préparation du sel d'oseille ou bioxalate de potasse. Extrait de certains végétaux à suc acide, il ne donnait lieu qu'à de petites exploitations et n'arrivait qu'en minime quantité sur les divers marchés de l'Europe. Il n'en est plus de même aujourd'hui; les besoins de l'industrie, ceux de la teinture et de l'impression notamment, exigent des quantités relativement considérables d'acide oxalique. Pour les produire, la chimie ne fait plus appel aux végétaux ; le faible rendement de ceux-ci, la main d'œuvre considérable que nécessite leur traitement rendent trop dispendieuse et trop lente à la fois l'extraction des oxalates qu'ils renferment.

C'est à l'aide de deux réactions chimiques remarquables, bien différentes d'ailleurs l'une de l'autre, qu'a lieu aujourd'hui la fabrication de l'acide oxalique. La première, connue depuis la fin du siècle dernier, consiste à faire agir l'acide

nitrique sur certaines substances neutres, telles que le sucre, l'amidon, etc.; oxydées partiellement dans ces circonstances, ces matièrent donnent naissance à de l'acide oxalique.

A côté de cette méthode a pris place dans ces dernières années un procédé tout différent, basé sur une autre réaction et exploité par une seule usine à Manchester. Gay-Lussac a démontré que, lorsque l'on calcine à une douce température, et au contact d'un alcali en excès, les matières neutres dont nous venons de parler, une oxydation semblable à la précédente s'accomplit et transforme partiellement ces matières en oxalates alcalins. Telle est la donnée sur laquelle a été basé le travail de l'usine dont nous parlons, travail consistant à calciner de la sciure de bois au contact d'un mélange d'alcalis et de chaux.

Nous décrirons successivement ces deux procédés, sans négliger cependant d'une manière absolue l'ancienne méthode d'extraction directe qui, quoique abandonnée aujourd'hui par suite du prix peu élevé de l'acide oxalique, n'en possède pas moins un certain intérêt historique.

Extraction directe du sel d'oseille.

Dans les cellules d'un grand nombre de végétaux, l'examen microscopique fait reconnaître la présence de cristallisations d'oxalate de chaux. Ce sel, par suite de son insolubilité absolue, ne saurait être que difficilement extrait des cellules qui le contiennent; mais, à côté de lui, quelques plantes, presque toutes de la même famille, renferment un suc acide dans lequel l'analyse chimique fait reconnaître des quantités relativement abondantes de bioxalate de potasse, $(C_2O_3)_2$, KO,HO. Les différentes espèces d'oseilles sont dans ce cas; aussi est-ce à elles que, jusqu'à ces dernières années, les arts ont demandé l'acide oxalique dont ils avaient besoin.

Pendant longtemps l'*oxalis acetocella* fut le végétal choisi pour cette extraction; mais bientôt à cette plante on substitua le *rumex acetosa*, plus riche en composés acides et par suite d'un rendement plus considérable.

Semée au mois de mars, cette plante était coupée au mois de juin, ses feuilles étaient portées dans d'énormes mortiers en bois où elles étaient battues par un pilon qui soulevait à intervalles réguliers une chute d'eau ; puis, lorsque la pulpe était convenablement réduite en pâte, le tout, marc et suc, était porté dans des cuviers en bois. Là, on ajoutait à la matière pâteuse de l'eau non calcaire, de l'eau de pluie préférablement, et on délayait le tout de manière à en faire une masse fluide que l'on abandonnait à la macération pendant cinq ou six jours. La matière était alors filtrée sur des toiles, puis pressée, et les eaux ainsi obtenues réunies ensemble. Le marc, pilé de nouveau, additionné d'une nouvelle quantité d'eau, était après une semblable macération soumis à un deuxième pressurage. Tous les liquides obtenus, après avoir subi préalablement une légère élévation de température, étaient ensuite amenés dans une grande cuve en bois où l'on procédait à leur clarification. Dans ce but, on ajoutait au liquide, par hectolitre, 500 gr. environ d'argile bien blanche et bien fine; on brassait vivement le mélange, puis on l'abandonnait au repos. Au bout de vingt-quatre heures, un dépôt assez considérable s'était opéré ; au moyen d'un robinet de vidange, placé à quelques centimètres du fond, on décantait la liqueur claire qui le surnageait, et on la transportait dans des chaudières en cuivre de capacité variable, chauffées à feu nu et dans lesquelles on prolongeait l'évaporation jusqu'à ce qu'une légère pellicule se formant à la surface indiquât que le terme de la concentration était arrivé. On versait ensuite, au moyen de seaux, cette solution concentrée dans des terrines en grès vernissé, sur les bords desquelles elle ne tardait pas à déposer une abondante cristallisation de bioxalate de potasse. Les cristaux ainsi obtenus étaient ensuite soumis à des dissolutions et cristallisations nouvelles destinées à les purifier.

Le rendement des plantes employées à la fabrication du sel d'oseille était d'ailleurs variable avec un grand nombre de circonstances ; cependant Chaptal croit pouvoir indiquer comme approximatifs les nombres suivants : d'après

Baunach, 100 parties de *rumex acetosa* fournissent 0,764 de sel d'oseille, et d'après Savary, 100 parties d'*oxalis acetosella* ne produisent que 0,255 du même composé. Du reste, ces nombres ne présentent plus qu'un intérêt secondaire, depuis que le prix de l'acide oxalique s'est abaissé de façon à rendre impossible la culture de ces plantes et l'extraction du sel qu'elles renferment.

Fabrication par l'acide nitrique.

Parmi les matières neutres susceptibles de se transformer en acide oxalique, sous l'influence de l'acide nitrique, celle que l'industrie choisit habituellement, comme fournissant au prix le moins élevé les meilleurs rendements, est la mélasse de cannes. Quelquefois, mais c'est là un cas assez rare, elle emploie dans le même but, des sirops de fécule, des sucres colorés, considérés comme bas produits, de la fécule et même de la glycérine.

L'oxidation de la mélasse ou du sucre, sa transformation en acide oxalique, s'opère, soit dans des vases en grès de petite dimension soit dans de grands bacs en bois doublés de plomb. Les premiers sont chauffés au bain de sable, les seconds le sont au moyen de serpentins de vapeur qui les traversent. Cette dernière disposition est de beaucoup préférable ; avec elle, aucun accident, aucune rupture d'appareil n'est à craindre, aussi est-elle généralement employée, mais elle exige dans le travail certains tours de main. On conçoit, en effet, que pour ajouter dans des bacs en plomb de l'acide nitrique sans que celui-ci attaque le métal, il faille se placer dans certaines conditions particulières.

Les proportions relatives des matières varient un peu suivant la nature du produit employé ; mais en général, pour obtenir 100 kilogr. d'acide oxalique cristallisé, il faut faire agir sur 112 kilogr. de mélasse de bonne qualité l'acide nitrique fourni par 320 kilogr. d'acide sulfurique et 278 kilogr. de nitrate de soude. La dépense en combustible est évaluée à 500 kilogr. de houille. L'acide nitrique, d'ailleurs,

doit ne pas être trop concentrée ; sa densité ne doit pas dépasser 1,200 à 1,270. Sans cette précaution, une partie de l'acide oxalique soumise à une action trop énergique se trouverait couverte en acide carbonique.

D'après M. Laming, l'opération, pour fournir de bons résultats, doit être conduite de la manière suivante : dans une cuve en plomb, on verse 375 kilogr. de mélasse auxquels on ajoute 5 kilog. d'acide sulfurique. L'emploi de ce dernier a pour but de séparer à l'état de sulfate insoluble toute la chaux que la mélasse renferme en dissolution Lorsque, par cette addition, la mélasse est convenablement éclaircie, on la coule dans une autre cuve en plomb où se trouvent déjà 7,000 kilogr. d'eaux mères provenant d'opérations précédentes, et 400 kilogr. d'acide azotique ; on brasse le tout ; puis, faisant circuler la vapeur dans le serpentin, on élève la température à 30 degrés et on la maintient à ce point pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on coule le liquide dans une autre cuve, et on le laisse déposer en ce lieu pendant vingt-quatre heures. On ajoute alors 30 kilogr. d'acide sulfurique concentré, puis peu à peu, par 150 kilogr. à la fois et de douze heure en douze heures, 1,000 kilogr. d'acide azotique. Pendant les 12 premières heures on maintient la température à 38° ; pendant les douze suivantes, à 43° ; pendant les douze suivantes à 49° ; puis enfin à 54° pendant le reste de l'opération. Lorsque celle-ci a marché pendant soixante heures environ, on prélève un échantillon de six heures en six heures, et si cet échantillon laisse déposer des cristaux d'acide oxalique, le travail est considérée comme terminée. On arrête alors le feu, on enlève une bonde de fond que portent les bacs, et l'on conduit le liquide aux cristallisoirs. Ce sont également de grands bacs en bois doublés de plomb, dans lesquels on abandonne la solution pendant vingt quatre heures. Au bout de ce temps, on enlève les eaux mères et l'on recueille les cristaux. Ceux-ci sont soigneusement égouttés, puis redissous et soumis à une deuxième cristallisation, si leur pureté n'est pas suffisante. Quant aux eaux mères, loin de

les rejeter, on les faits immédiatement rentrer en fabrication ; elles servent de milieu pour une nouvelle opération, et leur emploi paraît même être une condition indispensable de succès.

Fabrication par les alcalis.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, Gay-Lussac avait observé, dès 1829, qu'en calcinant des matières organiques neutres, telles que la fécule, le ligneux, etc., avec de la potasse ou de la soude en excès on obtenait une certaine quantité d'oxalates alcalins. Appliquée industriellement, depuis quelques années, la découverte de Gay-Lussac, grâce à d'heureuses modifications, a donné naissance en Angleterre à une usine importante, qui ne fabrique pas moins de 10 tonnes d'acide oxalique par semaine. Le procédé qu'elle emploie est le suivant :

Dans un four à réverbère on introduit un mélange de sciure de bois, de potasse, de soude et de chaux caustique. Ce mélange, préparé à l'avance, en arrosant la chaux avec les solutions concentrées des deux alcalis et desséchant ensuite, est fait dans des proportions qui constituent un secret de fabrication. Il est mêlé intimement à la sciure de bois, puis le tout est soumis à une température modérée, qui ne doit pas dépasser 250° et qui, pour fournir de bons résultats doit être aussi uniforme que possible dans toutes la masse. La conduite de cette chauffe est extrêmement délicate, elle exige de nombreux tours de main, et beaucoup d'habileté. Lorsque l'opération est terminée, on obtient une masse que la chaux rend poreuse et propre au lessivage ; cette masse est essentiellement composée de carbonates de potasse et de soude et d'oxalate de chaux. Si l'opération a été bien conduite, le poids de celui-ci doit d'ailleurs être précisément égal au poids de la matière organique employée. La matière est soumise à un lessivage méthodique, dans le but de séparer l'oxalate de chaux insoluble des carbonates alcalins. Les lessives ainsi obtenues sont ensuite mélangées avec de la chaux et caustifiées de manière à être complètement régénérées. Grâce à cet artifice, la même quantité

d'alcali peut, sauf les pertes, servir d'une manière indéfinie, et toute la dépense que comporte ce procédé provient presque en totalité du combustible employé, tant pour la calcination que pour la revivification et l'évaporation des alcalis. Cette dépense est d'ailleurs très considérable, car à Manchester, où la houille est à bas prix, elle ne s'élève pas à moins de un franc par kilogramme d'acide oxalique cristallisé. Le procédé serait donc difficilement applicable en France, du moins tant que les combustibles y posséderont une valeur aussi élevée qu'aujourd'hui.

Lorsque le lessivage de la matière poreuse est complet, on enlève des cuves qui le renferment l'oxalate de chaux restant; celui-ci est porté dans des cuves en bois doublées de plomb où il est décomposé par l'acide sulfurique à 66°, qui met l'acide oxalique en liberté en donnant naissance à du sulfate de chaux. L'acide sulfurique ne doit jamais être employé en excès; car, s'il en était ainsi, il pourrait exercer sur l'acide oxalique formé une action décomposante. Lorsque les quantités convenables d'acide ont été peu à peu ajoutées, on laisse reposer, on filtre sur des carrés de toile pour séparer le sulfate de chaux insoluble, on lave ce précipité, mais après avoir réuni toutes les eaux mères, on les concentre de manière à amener l'acide oxalique à cristallisation. Celle-ci s'opère, comme par le premier procédé, dans de grandes cuves plates en bois doublées de plomb.

ACIDE GALLIQUE.

Le merveilleux développement qu'a pris en vingt années, c'est-à-dire depuis sa création, l'art de la photographie a créé à quelques produits un débouché inattendu. Au nombre de ceux ci figurent les acides gallique et pyrogallique. Préparés exclusivement, jusqu'à cette époque, pour quelques expériences de laboratoire, ces composés ont rapidement acquis une importance assez grande pour donner lieu au-

jourd'hui à une intéressante fabrication, que nous allons rapidement exposer.

Dans un assez grand nombre de tissus végétaux, à côté du tannin, $C^{54}H^{22}O^{34}$, se rencontre un acide particulier, soluble, à saveur astringente, que la chimie désigne sous le nom d'acide gallique et auquel elle attribue la formule $C^{14}H^{6}O^{10}$. Sans doute, cet acide s'est formé dans la plante, aux dépens du tannin, par quelque modification due à la force vitale et dont nous n'avons pas le secret, mais cette transformation n'est jamais considérable ; l'acide gallique n'accompagne jamais le tannin en grande proportion, et, des deux composés, c'est toujours celui-ci qui prédomine.

Les premières méthodes de préparation de l'acide gallique ont eu pour but de l'extraire directement des végétaux qui le renferment, en le séparant chimiquement du tannin et des autres manières extractives qui l'accompagnent. Mais ces méthodes dispendieuses, et ne fournissant qu'une petite quantité de produit, ont été abandonnées depuis que les progrès de la chimie ont appris à transformer d'une manière complète le tannin en acide gallique.

Parmi les tissus végétaux les plus riches en tannin figurent en premier rang le cachou, les écorces de chêne, de grenadier, le sumac et surtout les noix de galle. C'est à cette dernière substance que s'adresse toujours l'industrie pour préparer le corps qui nous occupe, l'acide gallique.

Deux méthodes peuvent être employées dans ce but : l'une, due à M. Liebig, est basée sur l'emploi de l'acide sulfurique ; l'autre, due à M. Braconnot, dérive d'une fermentation.

La méthode de M. Liebig consiste à extraire par l'eau le tannin que renferment les noix de galle, à précipiter la solution obtenue par l'acide sulfurique, et à faire bouillir pendant quelques minutes le précipité avec de l'acide sulfurique étendu de sept à huit fois son poids d'eau. Cette courte ébulition suffit pour transformer le tannin en acide gallique. M. Stenhouse a, dans le même but, proposé l'acide

chlorhydrique. Mais cette méthode, d'un emploi délicat, ne fournit qu'un produit peu abondant, très coloré; aussi n'est-elle pas appliquée industriellement et lui préfère-t-on la méthode par fermentation.

Il y a plus de quarante ans aujourd'hui que les principes de celle-ci ont été posés par Braconnot. La marche suivie par ce chimiste consiste à prendre les noix de galle entières, à les entasser et à verser de l'eau sur le tas, de telle façon que les noix en soient presque entièrement recouvertes. Ainsi mouillées, celles-ci doivent être abandonnées dans une pièce où la température se maintient entre 25° et 30°; là elles s'imbibent et se gonflent peu à peu; une fermentation s'établit, qui d'après l'odeur exhalée semble alcoolique, et, lorsque celle-ci paraît terminée, les noix humides enveloppées dans des toiles sont soumises à la presse; le marc est traité par l'eau à 100°, et les liqueurs exprimées laissent déposer immédiatement de l'acide gallique cristallisé. C'est cette même méthode qui, légèrement modifiée par l'expérience, sert aujourd'hui encore à la préparation des grandes quantités d'acide gallique que la photographie consomme. On la met en pratique de la manière suivante :

Les noix de galle sont d'abord choisies et triées; les plus estimées sont celles désignées sous le nom de noix de galle vertes, les galles blanches doivent être rejetées; les premières, en effet, fournissent 40 pour 100 de leur poids d'acide gallique, le rendement des secondes, au contraire, ne dépasse pas 20 pour 100. Les noix sont ensuite broyées, soit dans un moulin, soit sous des meules, puis portées à la chambre de fermentation. Celle-ci est une pièce assez vaste, dont le sol porte un bassin en plomb, mesurant 30 centimètres de profondeur; les dimensions horizontales de ce bassin varient d'ailleurs avec les quantités de matières mises en travail. La masse étalée soigneusement dans le bassin est arrosée avec une quantité d'eau chaude suffisante pour l'humecter; pendant deux ou trois jours, on renouvelle l'addition de l'eau au fur et à mesure que celle-ci est absorbée; puis, lorsque le mouillage est complet, on place les noix de galle en tas,

mesurant 1 mètre de largeur sur 80 centimètres de hauteur; grâce à cette disposition, la chaleur se conserve plus également.

Au bout de quelques jours, la fermentation commence, et la température s'élève assez pour atteindre 45° dans l'intérieur de la masse; bientôt la surface des noix de galle se recouvre de moisissures grises et rouges: un mois après la mise en train, la température reste quelque temps stationnaire, puis elle décroit jusqu'à 30°. Trois mois environ sont nécessaires pour que la fermentation soit complète, et, pendant tout ce temps, il faut humecter fréquemment la masse, pour la maintenir constamment humide.

La fermentation terminée, on soumet les noix de galle à la presse. Pour cela, on les enveloppe dans des toiles que l'on accumule dans un châssis en bois très solide, percé de trous, où on les soumet à une pression graduée; il s'écoule alors un liquide noir, épais, contenant des matières gommeuses et extractives qui eussent considérablement gêné la cristallisation de l'acide gallique. Les tourteaux sont ensuite soumis à une décoction par l'eau que l'on exécute dans une chaudière en bois, doublée de plomb; celle-ci est d'abord remplie d'eau jusqu'à moitié; puis, au moyen d'un serpentin de vapeur qui la parcourt, on élève la température de l'eau qu'elle renferme. Lorsque celle-ci est à l'ébullition, on y projette les tourteaux, en ayant soin de brasser constamment le mélange au moyen d'une spatule en bois. Au liquide chaud on ajoute de l'acide sulfurique à 66°, dans la proportion d'un millième; celui-ci rend plus faciles les filtrations postérieures, il peut également servir à transformer en acide gallique les dernières portions de tannin qui auraient échappé à la fermentation.

Deux heures après l'addition de l'acide, on arrête la vapeur et on laisse reposer pendant douze heures; la liqueur claire est alors siphonnée et filtrée sur une toile soutenue sur un châssis, tandis que le résidu de la cuve est soumis à une deuxième décoction, semblable à la première.

Les liqueurs provenant de ces deux opérations sont évapo-

rées dans des bassins allongés, en plomb, dans lesquels un serpentin, également en plomb, amène la vapeur; on les concentre jusqu'à pellicule, puis on abandonne au refroidissement, dans des terrines, la solution concentrée. Au bout de vingt-quatre heures cette solution est prise en un magma de cristaux très colorés, qui constituent l'acide gallique brut; celui-ci est fortement exprimé, puis les tourteaux sont redissous dans une bassine de plomb, et la liqueur filtrée bouillante sur une chausse; on sépare ainsi beaucoup de sulfate de chaux, puis on abandonne à la cristallisation. L'acide gallique obtenu par cette deuxième opération est encore coloré, mais déjà les cristaux sont parfaitement définis. On les exprime de nouveau, on les redissout en ajoutant à la liqueur un peu de noir animal, on filtre la solution et on ajoute dans chaque cristallisoir une petite quantité d'acide chlorhydrique dont le but est de décolorer l'acide gallique en dissolvant le gallate de fer; les cristaux se purifient ainsi peu à peu; enfin une troisième cristallisation, exécutée dans les mêmes conditions que la précédente, les amène à l'état d'aiguilles soyeuses et jaunâtres. C'est l'état sous lequel l'acide gallique est livré aux photographes.

ACIDE TANNIQUE OU TANNIN.

Sous les noms d'acide tannique, ou de tannin, on désigne une substance qui joue un rôle essentiel dans les opérations du tannage; c'est elle qui se combine à la peau et qui la rend imputrescrible. C'est encore le tannin qui, en s'unissant au peroxide de fer, donne une couleur noire, et forme ainsi la base de l'encre et des teintures en noir. Les substances tannantes ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches entreprises par des chimistes d'une haute habileté, sans que l'on soit parvenu à en extraire du tannin assez pur, pour qu'il ait pris la forme cristalline.

Le caractère que l'on regarde comme essentiel au tannin, est la propriété qu'il possède de précipiter la gélatine de sa dissolution, en formant avec cette matière un composé insoluble. Mais comme ce précipité peut entraîner des corps étrangers, et que la gélatine est précipitée par des substances évidemment distinctes, ce caractère ne peut servir à définir le tannin pur.

On a beaucoup de peine à isoler l'acide tannique, par cela même qu'il ne cristallise pas, et qu'il se combine facilement avec les composés basiques et avec les composés acides. Cette difficulté explique pourquoi l'on a présenté comme bien distinctes plusieurs variétés de tannin naturels, quoiqu'il soit assez vraisemblable qu'ils ne doivent qu'à un principe unique les propriétés qui les caractérisent.

Le nom de tannin étant appliqué à toutes les substances capables de précipiter la gélatine, et de donner avec les sels de peroxide de fer un précipité vert ou bleu noir, on fait deux classes de tannins parmi ceux que nous trouvons tout formés dans les plantes. L'une précipite en bleu plus ou moins pourpré, les sels de peroxyde de fer, tandis que les mêmes sels forment avec l'autre espèce un précipité verdâtre. On range dans la première de ces deux classes, le tannin de l'écorce de chêne et de la noix de galle; et dans la deuxième celui de quinquina, de cachou, de gomme kino, des écorces de pin et de sapin. La justesse de cette distinction, fondée sur la couleur du tannate de peroxide de fer, laisse à désirer, car le même tannin peut précipiter les sels de peroxyde de fer en vert, sous une influence alcaline, et les précipiter en bleu ou en violet, sous l'influence des acides.

Outre les tannins qui font partie des plantes, il existe des substances d'apparence charbonneuse, observées d'abord par M. Hatchett et étudiées ensuite par M. Chevreul, que l'on obtient en traitant par l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, certains produits d'origine organique, et qui précipitent aussi la dissolution de colle animale. On les appelle tannins artificiels. Mais il serait déplacé, dans l'état présent de la

chimie organique, de confondre de tels produits avec les tannins naturels.

Le tannin se rencontre dans un grand nombre de plantes et dans des organes divers, mais principalement dans l'écorce des arbres.

D'après H. Davy, on trouve dans 100 parties des matières suivantes, les quantités d'extrait ou de tannin exprimées dans ce tableau :

	Extrait	Tannin.
Noix de galles.	37,5 à	27,4
Ecorce de chêne entière.	12,7	6,3
Ecorce entière de Marronnier d'Inde.	11,0	4,3
Ecorce d'orme entière		2,7
Ecorce de saule ordinaire		2,2
Ecorce int. blanche des vieux chênes.	22,5	15,0
— — — des jeunes chênes.	23,1	16,0
— — — du marron d'Inde.	18,5	15,2
Ecorce intérieure colorée des chênes.	10,0	4,0
Sumac de Sicile	34,3	16,2
Sumac de Malaga	32,5	10,4
Thé souchong	32,5	10,0
Thé vert		8,5
Cachou de Bombay		54,3
Cachou du Bengale		48,1

L'acide tannique n'ayant pas été obtenu dans un état qui permette de le regarder comme absolument pur, nous allons donner les divers procédés qui ont été imaginés pour sa préparation. Ils peuvent mettre sur la voie pour arriver à un résultat meilleur. L'acide tannique le plus pur que l'on sache préparer, s'obtient donc par les procédés suivants.

On filtre, à travers un linge grossier, une infusion chaude et concentrée de noix de galle, et on exprime la masse. La liqueur qui passe est trouble, et ne pourrait être clarifiée par la filtration. On la mêle avec une petite quantité d'acide sulfurique étendu, et on remue bien. Il se forme un léger précipité qui entraîne les substances qui troublaient la

liqueur, en sorte qu'il est facile de la rendre limpide par filtration. On y ajoute une dissolution de carbonate de potasse, avec précaution, jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de précipité. Ce précipité consiste en tannate de potasse, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on lave avec de l'eau aussi froide que possible. On le disssout dans de l'acide acétique étendu et bouillant, et on abandonne la liqueur au refroidissement: il se produit un dépôt brun contenant de l'acide acétique. On traite la dissolution filtrée par le sous acétate de plomb, et le précipité qui se forme est lavé, délayé dans l'eau pendant qu'il est encore humide, et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide que l'on obtient est évaporé dans le vide au-dessus d'un vase contenant du carbonate de potasse. Le tannin reste sur le vase en écailles gommeuses, d'un jaune clair, transparentes et fendillées. Il est encore souillé d'un peu d'acide gallique et de matière brune. En le traitant successivement, après l'avoir réduit en poudre, par de petites quantités d'éther, on dissout l'acide gallique. Le résidu mis en contact avec la quantité d'éther sulfurique nécessaire, se dissout presqu'entièrement, et laisse une combinaison insoluble de tannin et de matière brune. La dissolution ne doit contenir que de l'acide tannique. Il est incolore.

On peut encore extraire le tannin de la noix de galle, de la manière suivante: On en prépare une infusion, on la filtre, et on y verse de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus que légèrement acide; on y ajoute alors du chlorure de barium dissout, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On laisse déposer, dans un flacon plein et bouché, la liqueur où s'est formé la gallate de baryte. On décante, on filtre le dépôt, et on le lave à l'eau froide. L'air le rend un peu grisâtre. Mais l'acide acétique, en dissolvant le tannate de baryte, laisse sans le dissoudre, la matière gris-vert qui s'est formée aux dépens d'une petite quantité d'acide tannique détruite par l'air. La dissolution est traitée par le sous acétate de plomb, et le précipité est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Pour obtenir le tannin de quinquina, on en fait digérer cette écorce concassée, avec de l'eau acidulée. L'acide entre en combinaison avec les bases végétales, qui se trouvent dans l'écorce, et le tannin mis en liberté se dissout. En traitant la liqueur par le carbonate de potasse ou la magnésie hydratée, on obtient un précipité de tannate de ces bases. On lave le précipité, on y verse de l'acide acétique, qui laisse sans la dissoudre une matière rougeâtre; on filtre la dissolution, on la mêle avec du sous-acétate de plomb qui en précipite un tannate de plomb que l'on traite par l'hydrogène sulfuré, pour mettre en liberté l'acide tannique. On évapore la solution filtrée du tannin à l'abri du contact de l'air, et il reste sali par un peu de matière colorée dont on le débarrasse en le redissolvant dans une petite quantité d'eau.

On peut extraire le tannin du cachou, en le précipitant de la dissolution aqueuse de cet extrait, par une quantité convenable d'acide sulfurique concentré, avec lequel il se combine. On lave ce composé avec de l'acide sulfurique étendu, on le dissout ensuite dans l'eau, et on sature l'acide sulfurique au moyen du carbonate de plomb.

Pour retirer le tannin de la gomme kino, on le précipite de sa dissolution dans l'eau, à l'état de combinaison avec l'acide sulfurique. On lave avec un peu d'eau froide le précipité obtenu, on le dissout dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur refroidie et on sature l'acide sulfurique par l'eau de baryte, ajoutée peu à peu, jusqu'à ce que la dissolution filtrée ne manifeste plus aucun trouble avec le chlorure de barium acide. Il ne reste plus ensuite qu'à évaporer la liqueur claire dans le vide.

L'écorce intérieure du pin et du sapin fournit une infusion qui, quand elle est fraîche, forme avec les sels de peroxide de fer un précipité bleu-noir, et une liqueur d'un vert foncé. Traitée par l'acétate de plomb, cette infusion produit un précipité de tannate de plomb dont l'acide colore en vert les sels de peroxide de fer.

Nous avons dû faire connaître ces divers procédés donnés

ou modifiés par M. Berzélius, à cause du parti que l'on en peut tirer dans des études analytiques. Mais, en ce qui touche la préparation du tannin, il faut avoir recours au procédé de M. Pelouze, entrevu par M. Laubert, il y a quelques années. Ce procédé repose sur le traitement direct de la noix de galle par l'éther.

M. Laubert mettait, par exemple, deux onces de noix de galle en infusion dans quatre onces d'éther pendant vingt quatre heures. Le produit filtré et évaporé à sec lui donnait, par l'évaporation, du tannin contenant un peu d'acide gallique. En reprenant la même noix de galle par l'éther, on obtenait du tannin plus pur.

M. Pelouze emploie l'appareil que MM. Robiquet et Boutron ont appliqué à la préparation de l'amygdaline. Il consiste en une allonge longue et étroite reposant sur une carafe ordinaire, et terminée à sa partie supérieure par un bouchon de cristal.

On introduit d'abord une mèche de coton dans la douille de l'allonge, et par-dessus de la noix de galle réduite en poudre fine. On comprime légèrement cette poudre, et lorsque son volume est égal à la moitié de la capacité de l'allonge, on achève de remplir celle-ci avec de l'éther sulfurique du commerce, on bouche imparfaitement l'appareil et on l'abandonne à lui-même.

Le lendemain, on trouve dans la carafe deux couches bien distinctes de liquide; l'une, très légère et très fluide, occupe la partie supérieure; l'autre, beaucoup plus dense, de couleur légèrement ambrée, d'un aspect sirupeux, reste au fond du vase. On ne cesse d'épuiser la poudre de noix de galle que lorsqu'on s'est assuré que le volume de ce dernier liquide n'augmente plus sensiblement. Alors, on verse les deux liqueurs dans un entonnoir, dont on tient le bec bouché avec le doigt. On attend quelques instants, et lorsque les deux couches se sont formées, on laisse tomber la plus pesante dans une capsule, on met l'autre de côté pour la distiller, et en retirer l'éther qui en constitue la majeure partie. On lave

à plusieurs reprises le liquide dense avec de l'éther sulfurique pur, et on le porte ensuite dans une étuve, ou sous le récipient d'une machine pneumatique. Il s'en dégage d'abondantes vapeurs d'éther et un peu de vapeur d'eau ; la matière augmente considérablement de volume et laisse un résidu spongieux, non cristallin, très brillant, quelquefois incolore, mais plus souvent d'une teinte légèrement jaunâtre.

C'est du tannin aussi pur qu'on ait pu l'obtenir, dont l'astringence est extrême et sans aucun mélange de saveur amère.

Le liquide qui surnage le tannin sirupeux, n'a été soumis qu'à un petit nombre d'essais; il est principalement formé d'éther, d'eau, d'acide gallique et d'un peu de tannin, et contient en outre des matières indéterminées.

De 100 parties de noix de galle, on retire 35 à 40 parties de tannin, par le procédé qui vient d'être indiqué.

Par les autres procédés, les divers agents servant à son extraction, peuvent lui faire subir une modification plus ou moins profonde, car le tannin est un des corps les moins stables que l'on connaisse. L'air seul suffirait pour l'altérer pendant les manipulations un peu longues que ces procédés exigent. Enfin, le tannin est accompagné, dans les végétaux, de matières colorantes dont il est difficile, ou même impossible, de le débarrasser complètement une fois qu'on en a opéré la dissolution. Le procédé de M. Pelouze ne présente aucun de ces inconvénients, car, non seulement, on n'emploie ni acides ni alcalis, mais on n'opère même pas sur une dissolution de noix de galle.

Lorsqu'on substitue à l'éther acqueux de l'éther anhydre et de la noix de galle bien desséchée, on n'obtient pas de tannin. Quand, d'une autre part, on agite du tannin sec avec de l'éther distillé sur du chlorure de calcium, il s'en dissout une très petite quantité, et tout le reste se précipite à l'état pulvérulent. Avec l'éther aqueux on obtient au bout de quelques instants, un liquide très dense, entièrement

semblable à celui de la couche qui se forme au fond de la carafe, dans la préparation du tannin.

Ainsi, de tous les corps qui constituent la noix de galle, le plus soluble dans l'eau, celui qui a le plus d'affinité pour ce liquide est le tannin. Lorsqu'on met en contact de la noix de galle en poudre très fine avec de l'éther aqueux, le tannin s'empare de l'eau contenue dans cet éther, forme avec elle et une certaine quantité d'éther, un sirop très dense qui, peu à peu, est poussé de l'allonge dans la carafe par les couches supérieures d'éther. Les liqueurs sont à peine colorées, tandis que si on reprend le résidu de la noix de galle par l'eau distillée, on en extrait un liquide d'un rouge brun, qui contient en dissolution toutes les matières colorantes de la noix de galle.

Le tannin est incolore; il possède une saveur astringente portée au plus haut degré; il n'a pas d'odeur; l'eau le dissout en quantité très considérable; la dissolution rougit le tournesol. Celle-ci décompose les carbonates alcalins avec effervescence et forme avec la plupart des dissolutions métalliques des précipités qui sont de véritables tannates. Les sels de fer au *minimum* ne la troublent pas, mais elle précipite abondamment en bleu foncé par les sels de fer peroxidés.

L'alcool et l'éther dissolvent le tannin, mais beaucoup moins que l'eau, et en quantités d'autant plus faibles, qu'ils se rapprochent d'avantage de l'état anhydre.

On n'a pu obtenir le tannin cristallisé, quoiqu'on ait employé pour y réussir un grand nombre de dissolvants. Brulé sur une lame de platine, il n'y laisse aucune trace de résidu.

Une dissolution concentrée de tannin est abondamment précipitée en blanc par les acides hydrochlorique, nitrique, phosphorique et arsénique; mais elle ne l'est pas par les acides oxalique, tartrique, lactique, acétique, citrique, succinique et sélénieux. Le gaz acide sulfureux ne produit pas non plus de précipité.

L'acide nitrique chauffé avec le tannin, le décompose avec rapidité, produit beaucoup de vapeurs rutilantes et une abondante cristallisation d'acide oxalique.

Les sels de cinchonine, de quinine, de brucine, de strychnine, de codéine, de narcotine et de morphine, forment avec la solution de tannin des précipités blancs peu solubles dans l'eau, mais très solubles dans l'acide acétique.

L'infusion de noix de galle, préparée depuis longtemps, ne précipite pas les sels de morphine, mais quand elle est récente, elle précipite, comme le tannin lui-même, les sels de morphine parfaitement purs. Cela tient, sans doute, à la présence de l'acide gallique qui se forme avec le temps dans cette infusion. Une solution froide de ce dernier acide dissout facilement, en effet, le précipité formé dans les sels de morphine, soit par le tannin, soit par l'infusion de noix de galle elle-même.

Le tannin, versé dans une dissolution de gélatine, celle-ci étant en excès, y produit un précipité blanc, opaque, soluble surtout à chaud, dans la liqueur qui le surnage; mais lorsqu'au contraire le tannin domine, le précipité au lieu de se dissoudre quand on chauffe, se rassemble sous forme d'une espèce de membrane grisâtre et très élastique.

Dans les deux cas, le liquide filtré colore fortement en bleu les sels de fer au *maximum*.

L'insolubilité du composé de tannin et de gélatine, avait conduit à penser que c'était un moyen de s'assurer de la pureté du tannin, et de l'absence ou de la présence de l'acide gallique dans ce principe immédiat; mais cette insolubilité, sinon dans l'eau, du moins dans les divers réactifs qu'elle peut tenir en dissolution, n'est pas encore suffisante, comme on peut le voir. M. Pelouze s'est servi d'un autre moyen qui réussit complètement, et qui consiste à laisser en contact pendant quelques heures, le tannin que l'on veut examiner avec un morceau de peau dépilée par la chaux, et telle qu'on l'introduit dans les fosses avec le tan dans les opérations du

tannage. On agite de temps en temps, puis on filtre. Lorsque le tannin est pur, il est absorbé en totalité par le morceau de peau; l'eau qui le tenait en dissolution, ne produit pas le plus léger signe de coloration avec les sels de fer; elle est sans saveur et ne laisse aucun résidu par l'évaporation. Si le tannin renferme la plus faible trace d'acide gallique, la liqueur colore très sensiblement les sels de fer en bleu.

L'alumine en gelée que l'on agite avec une dissolution de tannin, l'absorbe rapidement, et forme avec lui un composé insoluble, car la liqueur filtrée ne bleuit pas les sels de fer. L'acide gallique se comporte de la même manière.

En soumettant le tannin à la température de l'huile bouillante, il ne se forme que de l'eau, de l'acide carbonique pur, et un résidu abondant d'acide métagallique, c'est-à-dire les mêmes produits que l'on obtient avec l'acide gallique. Mais on ne peut éviter, avec le tannin, la production d'une quantité très notable d'acide métagallique, quelque soin que l'on porte à maintenir la température stationnaire, et aussi basse que le comporte la réaction.

D'après les anciennes expériences de M. Berzélius, et celles plus récentes de M. Pelouze, le tannin le plus pur est formé de

36 act. carbone	—	1377,36 ou bien	51,40
16 act. hydrogène	—	100,00	3,51
12 act. oxygène	—	1200,00	45,09
acide tannique	—	2677,36	100,00

Les usages du tannin sont d'une haute importance. Il forme la base de l'art du tannage, pour lequel on le prend dans l'écorce de chêne moulue, dans le sumac, et quelquefois dans l'écorce de pain et de sapin, pour les espèces de cuirs inférieurs, dans les pays septentrionaux.

On emploie des tannins d'origines diverses, pour la teinture en noir. Il entre essentiellement dans la préparation de l'encre ordinaire.

Tannates. L'acide tannique, extrait de la noix de galle,

forme des sels qui ne possèdent, en général, qu'une faible solubilité, et parmi lesquels il en est beaucoup qui sont complètement insolubles dans l'eau. Ils sont sans couleur, quand leur base est un oxide blanc; ils sont diversement colorés, quand leur base est un oxyde coloré.

On emploie souvent comme réactif le tannin pur, ou même l'infusion de noix de galle. Les dissolutions salines que l'on essaie par ce réactif ne doivent pas être acides; car un excès d'acide peut empêcher la formation d'un précipité, ou changer sa nuance, qui, dans le cas des sels de fer ou de titane, est vraiment caractéristique et permet de reconnaître ces métaux, presque immédiatement. Quand le sel essayé renferme un acide minéral, le précipité s'obtient d'ailleurs plus difficilement que si l'on emploie un acétate, ou un sel renfermant un acide organique. Par ces motifs, l'emploi de l'acide tannique ou de l'infusion de noix de galle, est limité comme réactif. Dans les circonstances favorables, la couleur du précipité est telle que l'indique le tableau suivant:

Tableau de la couleur des précipités formés dans les dissolutions saline, par l'infusion de noix de galle,

Sels de protoxide de manganèse.	pas de précipité.
— de protoxyde de fer . . .	idem.
— de peroxide de fer. . . .	bleu noir pourpré.
— d'étain	jaunâtre.
— de zinc	pas de précipité.
— de calmium	idem.
— de nikel.	vert jaunâtre.
— de cobalt	blanc jaunâtre.
— de cerium	jaunâtre.
— de deutoxide de cuivre . .	gris.
— de titane.	sanguin.
— de tellure	jaune isabelle.
— d'antimoine.	blanc.
— de chrôme	brun.
— de tantale	orangé.
— de molybène.	brun.
— de plomb.	blanc.

Sels d'urane	rouge brun.
— de bismuth	orangé.
— d'argent	jaune sale.
— de platine	vert foncé.
— d'or	brun.
— d'osmium	pourpre bleuâtre.

Quand l'acide tannique est saturé par une base, l'addition d'un acide est nécessaire pour le rendre capable de précipiter la gélatine.

Tannate de potasse. Le tannin pur forme avec la potasse une combinaison peu soluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool. Elle se précipite, quand on mêle des solutions peu étendues de tannin et d'hydrate, de carbonate ou de bicarbonate de potasse. Ce sel se présente à l'état d'hydrate, sous forme d'une masse blanche gélatineuse. Sec, il a un aspect terreux; sa saveur est purement astringente, et il n'exerce pas de réaction alcaline sur les couleurs végétales. Il existe un sel avec excès d'alcali, mais point avec excès d'acide.

Le tannin de quinquina, combiné avec la potasse, forme un sel qui se détruit plus rapidement encore que le tannin libre, en absorbant l'oxygène et en se colorant en rouge.

Le tannin, préparé au moyen du cachou ou du kino, n'est pas précipité à l'état de tannate de potasse, par le carbonate de cette base.

Tannate de soude. Ce sel, à l'état neutre, est plus soluble que celui de potasse, et le sel basique est plus soluble encore que le sel neutre. Le tannate de soude basique réagit faiblement à la manière des alcalis, et forme, par l'évaporation spontanée de sa dissolution, des lames jaunes cristallines.

Tannate de baryte. Ce sel, à l'état neutre, est assez peu soluble dans l'eau, surtout à froid. Il se dissout mieux dans l'acide acétique ou dans un excès d'acide tannique.

La strontiane se comporte avec l'acide tannique comme la baryte.

Tannate de chaux. Le sous-sel est insoluble. Le sel neutre

se dissout dans une quantités d'eau un peu grande, et même dans l'alcool affaibli.

Tannate de plomb. On l'obtient pur, en versant le nitrate ou l'acétate de plomb dans une dissolution de tannin, qu'on a soin de laisser en excès. En supposant, ce qui est fort vraisemblable, que le précipité blanc qui se forme soit un sel neutre, son analyse conduit à la formule établie plus haut pour la composition du tannin; il renferme Pb O, C^{56} H^{16} O^{12}.

Tannate de peroxyde de fer. La formule de ce sel est représentée par F^2 O^3 $(C^{56}$ H^{16} $O^{12})^3$.

Cette composition est remarquable en ce qu'elle fait voir que le tannin se comporte comme les acides les mieux définis, et se combine avec les divers oxides en suivant les mêmes lois de saturation.

C'est le pertannate de fer qui constitue, à proprement parler, la base de l'encre; car, outre qu'il n'existe que fort peu d'acide gallique dans les infusions récentes de noix de galle, le gallate de fer se décompose rapidement par l'ébullition.

ACIDE ARSÉNIEUX.

Préparation. — L'acide arsénieux, plus connu sous les noms d'*arsenic*, d'*arsenic blanc*, d'*oxyde blanc d'arsenic*, de *mort aux rats*, s'obtient comme produit secondaire dans le traitement des mines de cobalt et d'étain, de la Saxe et de Bohême, qui renferment l'arsenic à l'état d'arséniure. Quelquefois cependant, à Reichensten et à Altemberg, en Silésie, on le prépare, comme produit principal, par le grillage du fer arsenical, mélange de sulfure et d'arséniure de fer,

désigné vulgairement sous le nom de *Mispickel*. L'exploitation de la mine d'Altemberg remonte à plus de quatre cents ans.

On grille les minerais arsénifères, réduits en poudre, dans une grande coupe ou moufle en argile réfractaire, placée dans une position légèrement inclinée au centre d'un fourneau à réverbère. Cette moufle est entourée par la flamme et les produits de la combustion s'échappent par la cheminée. Les métaux étrangers, contenus dans les minerais, passent à l'état d'oxydes au moyen du courant d'air qui traverse la moufle, l'arsenic se change en acide arsénieux, et les vapeurs qui en proviennent vont se rendre, par conduit d'abord dans une grande chambre de même niveau que le four et placée derrière lui, puis de là dans une série de chambres de condensation disposées en étages, où elles se condensent en poudre fine. Le courant de vapeurs, entraîné par l'air, parcourt les chambres dans le sens indiqué par les flèches, et s'échappe enfin dans l'atmosphère par une cheminée spéciale.

Au bout de 5 ou 6 semaines, on retire l'acide arsénieux des chambres; c'est là une opération dangereuse. Les ouvriers qui l'exécutent se couvrent la figure d'un masque en peau, muni d'œillères en verre; ils revêtent une robe de peau fermée avec soin. Au-dessous du masque, ils placent une éponge, ou un linge mouillé sur les narines et la bouche, afin de purifier l'air nécessaire à la respiration. Malgré toutes ces précautions, ils succombent parfois; aussi désignent-ils le bâtiment de condensation sous le nom de *Tour au poison*.

L'acide ainsi produit est désigné dans les usines sous le nom de *fleurs d'arsenic*. Il n'est pas pur, et comme, d'ailleurs, dans son état d'extrême division, il présente les plus grands dangers, on le raffine et on le convertit en masses compactes et vitreuses, afin d'en faciliter le transport.

Ce raffinage consiste en une sublimation qui s'exécute dans des chaudières en fonte, placées sur des fourneaux ordinaires, et surmontées de trois courts cylindres en fonte ou en tôle faisant office de *condenseurs*. Ces condenseurs

sont à leur tour recouverts de chapitaux munis de tubes de dégorgement qui viennent aboutir dans une caisse de condensation en bois. On met dans chaque chaudière 180 kilogr. environ de *fleurs d'arsenic*, et on chauffe graduellement de manière à réduire l'acide en vapeurs. Celles-ci se condensent en très grande partie sur les parois des cylindres et y prennent surtout dans l'intérieur la forme de masse vitreuse de 5 centimètres d'épaisseur. L'opération dure 12 heures. Lorsque l'appareil est froid, on enlève les cylindres et, en les frappant légèrement, on en détache le produit sublimé. Il est rare que la masse vitreuse ait la pureté réclamée par le commerce; on la purifie par une, et même quelquefois, par deux sublimations.

On prépare moyennement chaque année, dans les usines de Reichenstein et d'Altemberg, 1500 quintaux métriques d'acide vitreux et 25 quintaux métriques d'acide en farine. Ce sont, le plus souvent, des criminels condamnés à mort qui exécutent les dangereuses opérations dont il vient d'être question. Sans cesse exposés à des vapeurs mortelles, ils ont besoin de prendre des précautions de régime; les boissons alcooliques leur sont funestes; on leur distribue chaque jour deux petits verres d'huile d'olive; ils mangent peu de viande, mais principalement des légumes accommodés avec beaucoup de beurre.

L'acide arsénieux arrive d'Allemagne en barils de bois blanc du poids de 50, 100 et 200 kil. Il en vient aussi d'Angleterre en fûts de bois blancs, cerclés en fer, pesant environ 150 kil.

Caractères distinctifs. — Il est en masses compactes incolores ou d'un jaune pâle, opaques, souvent composées de couches parallèles, alternativement blanches et jaunes; ces dernières sont plus petites, et semblables à des filets. La surface des masses est brillante et semble couverte d'un vernis comme la porcelaine. On trouve aussi, dans les barils, des morceaux tout à fait friables et pulvérulents.

L'acide arsénieux nous présente le phénomène du *polymor-*

phisme d'une manière bien prononcée. Récemment obtenu, il est en morceaux vitreux et transparents, mais peu à peu leur transparence se perd, d'abord à la surface, puis successivement jusqu'au centre, de sorte qu'au bout d'un certain temps les morceaux acquièrent la blancheur et l'opacité de la porcelaine.

A l'état vitreux, l'acide arsénieux a certaines propriétés spéciales. Ainsi, il est un peu plus dense que l'acide opaque, il est trois fois plus soluble dans l'eau, il rougit faiblement la teinture de tournesol sur laquelle l'acide opaque n'a aucune action; enfin, lorsqu'il cristallise au sein de l'acide chlorhydrique, qui le dissout en bien plus grande quantité que l'eau pure, une vive lumière apparaît au moment où chaque cristal se forme et se dépose; phénomène tout-à-fait étranger à la dissolution chlorhydrique de l'acide opaque.

L'acide vitreux et l'acide opaque sont donc dimorphes, car leur composition et leurs autres propriétés chimiques sont identiques. L'état vitreux est un état transitoire; lorsque les molécules de l'acide vitreux se groupent de manière à former des cristaux, la masse devient opaque; l'état opaque ou cristallin est l'état permanent. On donne souvent à l'acide cristallin, qui a l'aspect de la porcelaine, le nom d'*acide arsénieux porcelanique.*

Lorsque l'acide arsénieux est en poudre, on peut fort bien le confondre avec du sucre pilé. Cette méprise n'a été que trop souvent faite, surtout par les enfants, qui touchent et goûtent à tout. Voici comment on reconnaît la nature de cette poudre blanche:

Elle n'a presque pas de saveur, est fort peu soluble dans l'eau, et lorsqu'on en jette une pincée sur un charbon rouge, elle se réduit aussitôt en vapeurs, en exhalant une forte odeur d'ail.

Quand on verse dans sa dissolution de l'acide sulfhydrique, puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il s'y produit des flocons d'un beau jaune (c'est du sulfure d'arsenic), qu'une addition d'ammoniaque fait disparaître sur le champ.

Si, après l'avoir neutralisée par un peu de potasse caustique, on y ajoute une dissolution de sulfate de cuivre, il se dépose une poudre d'un vert magnifique, qu'on désigne ordinairement par le nom de *Vert de Scheele*, parce que c'est cet illustre chimiste suédois qui la fit connaître en 1778; c'est de l'*arsénite de cuivre basique.*

Presque tous les métalloïdes ramènent l'acide arsénieux à l'état d'arsenic. L'expérience avec le charbon peut se faire très aisément dans un petit tube fermé à l'un de ses bouts et ouvert à l'autre. On opère sur parties égales d'acide arsénieux, de charbon et de carbonate de soude sec, intimement mélangés à l'avance et introduits dans le fond du tube. On chauffe cette partie au moyen d'une lampe à alcool ou d'un bec de gaz, et bientôt l'on voit apparaître dans la partie supérieure du tube un anneau miroitant gris d'acier, d'aspect métallique, dont la moindre parcelle déposée sur un charbon rouge de feu répand l'odeur alliacée propre à l'arsenic.

Je dois dire que tous les composés de l'arsenic, sans aucune exception, offrent les mêmes résultats que l'acide arsénieux quand on les soumet à la même épreuve.

Empoisonnement par l'arsenic. — Solide ou dissous, l'acide arsénieux développe, sur les tissus animaux, des taches rouges gangréneuses; il les ulcère et les détruit complètement lorsque son séjour est de quelque durée. Les symptômes de l'empoisonnement se manifestent ordinairement un quart d'heure après l'introduction de l'acide dans l'estomac. Les victimes succombent en proie aux douleurs les plus vives.

Cette action destructive de l'arsenic blanc est très anciennement connue; Dioscoride en a fait mention. Au moyen-âge, les empoisonnements avaient lieu avec l'*arsenic sublimé*, qui n'est autre chose que l'acide arsénieux. C'est également avec cette substance corrosive que la trop fameuse Toffana composait, à la fin du dix-septième siècle, le poison qu'on nommait alors *Aqua Toffana, Acquetta di Napoli*, et

avec lequel elle fit périr, dit-on, plus de six cents personnes, entre autres, deux papes, Pie III et Clément XIV. Fort libérale de son eau de mort, la Toffana en donnait par forme d'aumône aux femmes qui prévoyaient pouvoir se consoler de la mort de leurs maris. Cette dissolution arsénicale était employée probablement à différents degrés de concentration, car on mesurait ce qu'on devait donner, à proportion du temps pour lequel on voulait obtenir la mort.

Aujourd'hui, grâce au secours de la chimie, l'empoisonneur ne peut dérober à la justice humaine les traces de son crime, quelque anciennement qu'il ait été commis, car on peut facilement retrouver des quantités infinitésimales d'arsenic dans les mélanges les plus complexes. Un autre bienfait de la science, c'est la découverte de contre-poisons qu'on peut se procurer partout et administrer impunément à de fortes doses. Ils consistent en hydrate de peroxyde de fer et en magnésie légèrement calcinée, délayés dans l'eau. Ces deux agents ont la propriété de neutraliser l'effet du poison sur les parois de l'estomac, parce qu'il y a combinaison de l'acide arsénieux avec l'oxyde de fer ou la magnésie, et que l'arsénite de fer ou de magnésie qui en résulte est sans action sensible sur l'économie animale. La magnésie paraît agir avec plus d'efficacité et à plus faible dose que l'hydrate de fer. C'est le docteur Bunsen (de Gottingue), qui a indiqué les bons effets de ce dernier composé, comme antidote de l'acide arsénieux; c'est M. Bussy qui a signalé ceux de la magnésie caustique.

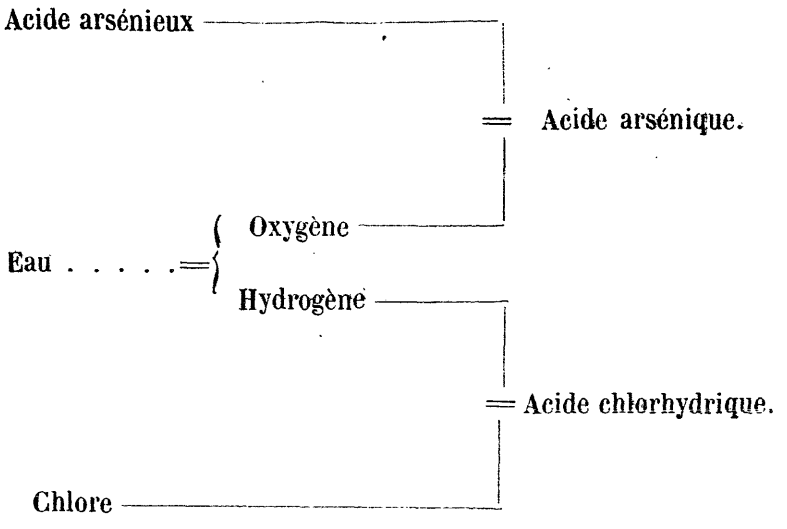
Les naturalistes font un grand usage de cette substance pour préserver des insectes la peau des animaux, les oiseaux empaillés et les autres objets de nature animale. Ils l'ajoutent à une bouillie savonneuse et calcaire, qui porte le nom de *savon de Bécœur*. Dans l'Amérique du Sud, à Buenos-Ayres, on imprègne d'acide arsénieux impur les peaux brutes des grands quadrupèdes, qu'on expédie en Europe sous les noms fort impropres *de cuirs salés et de cuirs salés secs en poils.*

Dans les verreries, on mêle de l'acide arsénieux à la pâte

du verre, pour la blanchir et la rendre plus fusible. Les teinturiers et les indienneurs s'en servent aussi, mais le plus souvent après l'avoir uni aux bases, et notamment à la potasse.

Chlorométrie. — Procédé de Gay-Lussac. — A un autre point de vue, l'acide arsénieux offre encore plus d'intérêt. La facilité avec laquelle il peut fixer une nouvelle dose d'oxygène pour se changer en acide arsénique a été habilement mise à profit par Gay-Lussac, en 1835, pour déterminer, avec plus de précision que par l'intermédiaire de l'indigo, la valeur commerciale des chlorures décolorants. Cette valeur dépend entièrement de leur richesse en chlore, puisqu'il agissent absolument de la même manière et avec le même degré d'intensité que si ce métalloïde s'y trouvait à l'état de liberté.

Que le chlore soit libre ou à l'état d'acide hypochloreux, il exerce toujours la même réaction sur ce dernier. L'eau qui est en présence des deux corps se trouve décomposée; son oxygène transforme l'acide arsénieux en acide arsénique, tandis que son hydrogène change le chlore en acide chlorhydrique, comme le montre la légende suivante :



Descroizilles reconnaissait la force d'un chlorure de

chaux par la quantité de solution d'indigo décolorée par un poids déterminé de ce composé. Gay-Lussac a remplacé l'action décolorante par l'action oxygénante qu'exerce le chlorure sur l'acide arsénieux, et ce chlorure est d'autant plus riche en chlore, qu'il peut convertir en acide arsénique une plus grande proportion d'acide arsénieux.

Un litre de chlore gazeux et sec, qui, à la température de 0° et sous la pression de 76 cent., pèse 3gr, 17, étant dissous dans un litre d'eau, peut convertir entièrement en acide arsénique 4gr,437 d'acide arsénieux dissous dans un litre d'eau.

On comprendra facilement, d'après cela, que si, prenant un volume de la dissolution arsénieuse, on le mélange avec une solution de chlore dont la force n'est pas connue, on pourra juger par la quantité de liqueur arsénieuse nécessaire pour détruire ce chlore, de la quantité de celui-ci. Si, par exemple, il faut 1 volume de liqueur arsénieuse pour 1 volume de dissolution chlorée, c'est que celle-ci contient 1 volume de chlore; s'il ne faut que 1/2 volume de liqueur arsénieuse, c'est qu'il n'y a que 1/2 volume de chlore dans la liqueur chlorée, etc.

Pour reconnaître quand la suroxydation de l'acide arsénieux est complète, on tire parti de ce fait que le chlore versé dans un mélange d'acide arsénieux et de solution d'indigo, n'attaque ce dernier qu'après avoir épuisé son action sur le premier. On colore donc légèrement en bleu la liqueur arsénieuse; la solution chlorée qu'on y ajoute ensuite n'altère pas la couleur tant qu'il y a de l'acide arsénieux à transformer; mais aussitôt que tout cet acide est suroxydé, la couleur bleue s'évanouit instantanément par le plus léger excès de chlore, et le liquide devient aussi transparent et aussi incolore que l'eau.

Pour préparer la dissolution arsénieuse chlorométrique, ou ce qu'on appelle la *liqueur d'épreuve*, on dissout, à l'aide d'une douce chaleur, 4gr,439 d'acide arsénieux pur, en poudre, dans 32 gram. d'acide chlorhydrique à 22°, bien pur,

exempt d'acide sulfureux, et étendu de son volume d'eau. La dissolution étant faite, on verse la liqueur dans une carafe; on lave bien le matras avec de l'eau distillée, qu'on introduit dans la carafe, et on ajoute dans celle-ci assez d'eau pour compléter le volume d'un litre, ce qui a lieu lorsque le bas du ménisque vient affleurer le plan horizontal du cercle gravé sur le col du vase.

Ceci posé, voici comment on pratique l'essai d'un chlorure. Supposons pour plus de clarté, qu'il s'agisse de *titrer* un chlorure de chaux solide.

On prélève dans la masse de ce chlorure divers échantillons qu'on mélange bien, et on en pèse 10 grammes avec soin. On les broie dans un mortier de porcelaine et on les délaie avec de l'eau, pour en faire une bouillie claire qu'on verse dans une éprouvette pied d'un litre, on lave bien le mortier et le pilon, on ajoute cette eau de lavage à la bouillie, puis on remplit l'éprouvette 1 d'eau pure, jusqu'au trait circulaire ce qui forme le volume d'un litre. On agite le tout, on laisse reposer pour que la chaux en excès dans le chlorure se dépose, et on a ainsi une solution claire, propre à être titrée.

On met alors dans un vase placé sur une feuille de papier blanc, un volume connu de liqueur d'épreuve, soit 10 centimètres cubes, qu'on mesure au moyen d'une petite pipette en verre, jaugeant 10 centimètres cubes depuis sa pointe jusqu'au trait qu'on place au-dessus du renflement. On colore légèrement cette liqueur d'épreuve, écoulée de la pipette dans le vase avec une goutte ou deux de sulfate d'indigo qu'on retire du flacon au moyen du tube plein qui traverse son bouchon.

Ceci terminé, on remplit de la solution de chlorure une burette cylindrique et graduée, en verre, portant, à la partie inférieure, un tube latéral et recourbé en siphon; 100 divisions ou degrés de cette burette équivalent aux 10 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve, et chaque degré est égal à 1/100 du volume de cette liqueur.

Après avoir introduit de la solution chlorée jusqu'au 0 degré de l'échelle de la burette, on en fait écouler goutte à goutte par le bec recourbé dans le vase, en communiquant à celui-ci un mouvement giratoire continu. On arrête l'écoulement lorsque la couleur bleue de la liqueur d'épreuve disparaît instantanément. On note alors le nombre des divisions de la solution du chlore qui ont été nécessaires pour amener ce résultat. On recommence l'essai, en mettant dans le vase 10 centimètres cubes de liqueur d'épreuve qu'on ne colore pas, et en y versant d'un seul coup autant de solution chlorée qu'on en a employé dans la première opération. Si alors une goutte de solution d'indigo, ajoutée dans le mélange, se décolore aussitôt, et qu'une autre goutte y conserve sa nuance, on est certain qu'on a employé la quantité exactement nécessaire de chlorure de chaux pour convertir l'acide arsénieux en acide arsénique. Il ne reste plus qu'à tirer les conclusions de l'essai.

Le titre du chlorure n'est pas donné immédiatement par le nombre des degrés de liqueur chlorée qu'il aura fallu faire sortir de la burette pour détruire les 10 centimètres cubes de liqueur d'épreuve. Il est en raison inverse du nombre des degrés employés, car il est évident que le chlorure sera d'autant plus riche qu'il en aura fallu moins pour suroxyder l'acide arsénieux.

Supposons qu'il ait fallu 108 divisions de chlorure pour détruire la mesure de liqueur arsénieuse, on en tirera cette conclusion que dans ces 108 divisions représentant $10^{cc},8$, il y a 10 centimètres cubes 8 dixièmes de chlore. Pour savoir actuellement combien il y aurait de chlore dans 100 centimètres cubes de ce chlorure, on multiplie 100 par 100, et on divise par 108 degrés; on trouve $92^{o},6$ pour le titre du chlorure essayé.

Mais rappelez-vous qu'on a opéré sur 10 grammes de chlorure, c'est-à-dire sur la 100e partie d'un kilogramme. Chaque degré de la burette équivalant à 1 centième de litre, $92^{o},6$ pour 10 grammes représentent $0^{lit},926$ de chlore.

Pour 100 grammes, c'est 10 fois plus, ou $9^{lit}26$, et pour 1 kil., c'est 100 fois plus ou $92^{lit},6$. Ainsi, en rapportant par la pensée le titre au kilogramme de chlorure de chaux, le nombre de degrés exprimés par le titre représentera un égal nombre de litres de chlore sec, à zéro de température et à $0^{m},76$ de pression, contenu dans 1 kil. de chlorure de chaux.

Il y a donc toujours un petit calcul à faire pour établir le titre d'un chlorure. Bien qu'il soit très simple, on peut l'éviter en recourant à une table dressée par Gay-Lussac et qui indique immédiatement le titre correspondant à chaque volume de chlore employé pour détruire la mesure constante de liqueur d'épreuve.

Voici la partie de cette table qui sert dans la pratique.

DEGRÉS trouvés AU CHLOROMÈTRE	TITRE RÉEL CORRESPONDANT	DEGRÉS trouvés AU CHLOROMÈTRE	TITRE RÉEL CORRESPONDANT	DEGRÉS trouvés AU CHLOROMÈTRE	TITRE RÉEL CORRESPONDANT	DEGRÉS trouvés AU CHLOROMÈTRE	TITRE RÉEL CORRESPONDANT
90	111	109	91 7	128	78 1	147	68 0
91	110	110	90 9	129	77 5	148	67 5
92	109	111	90 1	130	76 9	149	67 1
93	107	112	89 3	131	76 3	150	66 7
94	106	113	88 5	132	75 7	151	66 2
95	105	114	87 7	133	75 2	152	65 8
96	104	115	86 9	134	74 6	153	65 4
97	103	116	86 2	135	74 1	154	64 9
98	102	117	85 5	136	73 5	155	64 5
99	101	118	84 7	137	73 0	156	64 1
100	100	119	84 0	138	72 5	157	63 7
101	99	120	83 3	139	71 9	158	63 3
102	98	121	82 6	140	71 4	159	62 9
103	97 1	122	82 0	141	70 9	160	62 5
104	96 1	123	81 3	142	70 4	170	58 8
105	95 2	124	80 6	143	69 9	180	55 5
106	94 3	125	80 0	144	69 4	190	52 6
107	93 4	126	79 4	145	69 0	200	50 0
108	92 6	127	78 7	146	68 5		

Collardeau, fabricant d'instruments de précision, a construit des burettes sur lesquelles se trouvent inscrits les

degrés chlorométriques a côté des divisions de l'instrument, de manière qu'on n'a ni calcul à faire, ni table à consulter.

En multipliant les degrés chlorométriques par $3^{gr},17$, poids du litre de chlore, on convertira en grammes les volumes de chlore contenus dans 1 kilogramme de chlorure. Si, par exemple, le titre est de 92,6, on a.

$$92,6 + 3^{gr},17 = 293^{gr}, 542.$$

Ce qui veut dire qu'un kilogramme de ce chlorure contient $92^{lit},6$, ou en poids $293^{gr},542$ de chlore.

Le chlorure de chaux du commerce contient actuellement, quand il est préparé avec soin, de 100 à 110 litres de chlore par kilogramme.

ACIDE ARSÉNIQUE.

Pendant longtemps l'acide arsénique n'a été utilisé dans les fabriques d'impression sur tissus qu'à l'état d'*arséniate acide de potasse*, que les industriels préparaient eux-mêmes en calcinant l'acide arsénieux avec parties égales d'azotate de potasse. L'acide de ce dernier sel, en se décomposant, fournit à l'acide arsénieux tout l'oxygène nécessaire à sa conversion en *acide arsénique* qui sature la potasse du sel de nitre. La masse calcinée est épuisée par l'eau bouillante, et la solution filtrée donne, par évaporation, de très jolis prismes blancs et translucides, inaltérables à l'air. Cet arséniate entre surtout dans la composition des réserves pour le genre *Lapis*.

Préparation. — Mais depuis quelques années l'acide arsénique libre est préparé très en grand, parce qu'il est devenu la matière première de magnifiques couleurs, au moyen de plusieurs dérivés du goudron des usines à gaz, notamment du *rouge d'aniline*.

Scheele qui, le premier, découvrit cet acide en 1775, en oxydant l'acide arsénieux soit par le chlore en présence de l'eau, soit par l'acide azotique bouillant, conseilla pour l'obtenir de dissoudre à l'avance l'acide arsénieux dans de l'acide chlorhydrique et d'y ajouter un excès d'acide concentré.

C'est ce procédé qu'on suit toujours dans les laboratoires en employant 1 partie d'acide arsénieux, 2 parties d'acide chlorhydrique à 22° et 4 parties d'acide azotique à 35°. On opère dans l'appareil ; de temps en temps, on remet dans la cornue le liquide acide qui a passé à la distillation, et quand il n'apparaît plus de vapeurs rutilantes, on achève la concentration de l'acide sirupeux de la cornue dans une capsule de porcelaine. On obtient une masse opaque, d'un blanc de lait, qui chauffée avec précaution jusqu'au rouge sombre, constitue l'acide anhydre, qu'on renferme de suite dans un flacon à l'émeri à large ouverture.

Un procédé moins coûteux, de plus facile exécution, qui permet de préparer en fort peu de temps une bien plus grande quantité d'acide à la fois, consiste à saturer d'acide arsénieux de l'acide chlorhydrique pur et bouillant, et à faire passer dans la dissolution encore chaude un courant de chlore. On cesse le dégagement de celui-ci lorsqu'une petite quantité de la liqueur, après avoir été neutralisée par la potasse, ne colore plus en vert la solution du bichromate de potasse. On distille alors dans une cornue pour recueillir la majeure partie de l'acide chlorhydrique, et on achève la concentration de la liqueur sirupeuse dans une capsule de porcelaine.

Dans les fabriques de produits chimiques, on suit le procédé de M. Kopp. On introduit dans un récipient de 1,500 litres de capacité, 400 kil. d'acide arsénieux sur lesquels on fait couler lentement 300 kil. d'acide azotique à 38°. La réaction commence immédiatement, la température s'élève, et il se manifeste bientôt une ébullition très vive accompagnée d'un dégagement abondant de vapeurs rutilantes. Au moyen d'une cheminée d'appel, on force ces vapeurs à passer dans

des tuyaux en grès rempli de coke, arrosés continuellement par un filet d'acide azotique faible, provenant d'une condensation antérieure; on recueille ainsi les deux tiers de l'acide employé, mais très étendu d'eau. Au bout de trente six heures, l'acide arsénique est soutiré par un siphon en plomb; il est limpide et oléagineux; on le débarrasse de la petite quantité d'acide arsénieux qu'il renferme encore en lui ajoutant, pendant qu'il est tiède, 1 à 15 millièmes d'acide azotique concentré.

Cet acide liquide ne tarde pas, à la température ordinaire, à se prendre en une masse composée de petits cristaux limpides retenant 24 0/0 d'eau; ce sont tantôt des prismes allongés, tantôt des lames rhomboïdales, d'une déliquescence prononcée.

Caractères distinctifs. — L'acide arsénique est un acide puissant, comparable à l'acide phosphorique. Il n'est pas volatil; il fond au-dessous de la chaleur rouge, mais un peu au-dessus de cette température, il se décompose en acide arsénieux et en oxygène.

Comme il est très soluble dans l'eau, son action toxique est beaucoup plus rapide et plus prononcée que celle de l'acide arsénieux. Il produit des ulcères sur la peau.

Sa dissolution, qui rougit fortement le tournesol et possède une saveur très aigre, n'est pas troublée à froid par l'acide sulfhydrique aidé de l'action de l'acide chlorhydrique; ce n'est qu'en chauffant qu'il se dépose au bout de quelque temps des flocons jaunes solubles dans l'ammoniaque.

Neutralisée par la potasse, elle donne avec la solution de sulfate de cuivre un précipité d'un blanc bleuâtre, et avec celle d'azotate d'argent un précipité rouge de brique. Mélangée à une solution d'acide sulfureux, elle laisse déposer bientôt de gros octaèdres d'acide arsénieux.

En voilà plus qu'il n'en faut pour distinguer l'un de l'autre les deux acides de l'arsenic.

ACIDE CITRIQUE.

La connaissance de cet acide, dont le nom indique assez l'origine, est due à Scheele, qui trouva, en 1784, un moyen de l'isoler, à l'état de pureté, du suc de citron qui le renferme en grande quantité, étudia ses propriétés, et sut le distinguer de l'acide du tartre, avec lequel il avait été confondu jusqu'alors.

Etat naturel. — C'est également à cet acide que les oranges, les limons, les cédrats, les bigarades, doivent leur agréable acidité. On le rencontre encore dans tous les fruits rouges, tels que les groseilles, les cerises, les fraises, les framboises, les ronces, les airelles, les sorbes, dans la pulpe des tamarins et des tomates, les fruits de l'églantier, du *cyphomandra* de l'Amérique du Sud et du Mexique, etc.

On ne l'a trouvé que très rarement en combinaison : avec la chaux dans l'oignon, les feuilles du pastel et la pomme de terre; avec la potasse, dans les mêmes tubercules et les topinambours; avec la chaux et la magnésie, dans les feuilles et les tiges de la gaude.

On a assayé vainement jusqu'ici de le créer de toutes pièces.

Extraction. — *Suc de citron.* — C'est habituellement du suc de citron qu'on retire l'acide citrique, par un procédé analogue à celui qui sert à obtenir l'acide tartrique. En effet, on sature à chaud ce suc au moyen de la craie. Il se forme du citrate de chaux insoluble, qu'on lave bien et qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique. 100 kil. de suc de bons citrons ne fournissent pas plus de 5 kil. 1/2 d'acide cristallisé.

On prépare le suc de citron très en grand dans les pays chauds, notamment en Sicile, aux environs de Messine, en soumettant à la presse les fruits privés de leur écorce jaune, ou *zeste*, et débarrassés de leurs semences. Le temps de

presser les citrons commence vers la mi-novembre ou en décembre, parce que jusqu'alors ces fruits ne contiennent que peu de suc, et continue jusqu'en mars. Deux cents citrons donnent, terme moyen, 4 litres 1/2 de suc. On presse plusieurs milliers de citrons à la fois. Le suc obtenu est renfermé dans de grandes *pipes*, et expédié sur le continent, principalement en Angleterre.

Le suc de citron est composé de beaucoup d'eau d'acide citrique d'acide malique, d'une petite quantité de sucre, d'un principe extractif qui y est en complète solution, et de beaucoup de mucilage, dont une partie n'est qu'en suspension et trouble la transparence du liquide. Abandonné au repos pendant quelque temps, il subit un commencement de fermentation, le mucilage se dépose pour la majeure partie, et le liquide s'éclaircit; on décante la partie supérieure, puis on filtre le reste. C'est en raison de cette grande proportion de mucilage que le suc de citron est si difficile à conserver.

Ainsi *dépuré* ou *clarifié*, le suc de citron a une couleur jaunâtre, une saveur acide, agréable, particulière, et une densité un peu plus grande que celle de l'eau. 18 grammes de ce suc saturent environ 2 grammes de carbonate de potasse sec. On le concentre ordinairement jusqu'à ce qu'il marque 24° à l'aréomètre de Baumé. Il est alors sous la forme d'un liquide presque sirupeux brunâtre.

Caractères distinctifs de l'acide citrique. — L'acide citrique pur est loin d'avoir la saveur agréable du suc de citron; néanmoins, c'est encore, de tous les acides végétaux, celui qui est le plus propre à faire des limonades. Ses cristaux sont assez volumineux, transparents, incolores, presque arrondis; ils dérivent d'un prisme droit à base rhombe, et renferment 17 0/0 d'eau de cristallisation; ils sont très solubles dans l'eau. La dissolution ne se conserve qu'autant qu'elle est concentrée; elle rougit fortement le tournesol.

On distingue aisément l'acide citrique de l'acide tartrique, avec lequel il a tant de rapports :

1° Parce qu'il ne répand pas, sur les charbons, l'odeur de pain grillé;

2° Parce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux et les sels de chaux;

3° Parce que, versé en excès dans l'eau de potasse, il ne faît naître aucun précipité cristallin;

4° Parce que, versé dans l'acétate de plomb, il produit un précipité blanc floconneux, soluble dans l'ammoniaque.

L'acide citrique n'attaque que le zinc, le fer et l'étain. Johnston assure cependant que le suc de citron dissout l'or; mais cette assertion mérite autant de croyance que celle de Pline, qui dit qu'en mettant sur le feu les membres d'un certain oiseau domestique avec de l'or, ce métal disparaît bientôt, et que celle de Beecher, qui prétend avoir trouvé de l'or dans les cendres de la vigne et du tamarin.

Ce qu'il offre surtout de curieux, c'est que chauffé à + 130°, il entre d'abord en fusion dans son eau de cristallisation, perd ensuite 2 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel acide qu'on a nommé *aconitique*. Cette conversion se comprend par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^{12}H^{5}O^{11},3HO} = 2HO + \underset{\text{Acide aconitique.}}{C^{12}H^{6}O^{12}}$$

Ce nouvel acide a pris son nom de l'*aconit napel*, belle plante de nos jardins, à fleurs bleues et en casque, dans laquelle Peschier, de Genève, l'a découvert en combinaison avec la chaux. On l'a retrouvé depuis dans la jolie fleur nommée *dauphinelle* (delphinium consolida), et dans les *prêles* ou *queues-de-cheval* des ruisseaux (*equisetum*).

Usages. — Les usages de l'acide citrique sont fort nombreux. Il est employé par les teinturiers pour obtenir le rouge de carthame et aviver les nuances de cette belle matière colorante; pour préparer une dissolution d'étain qui produit, avec la cochenille, de plus beaux écarlates que le sel d'étain ordinaire, surtout pour la soierie et le maroquin. Les indien-

neurs l'utilisent comme rongeant et pour faire des réserves. On s'en sert encore pour enlever les taches de rouille et les taches alcalines sur l'écarlate, pour préparer une dissolution de fer qui est en usage chez les relieurs de livres, pour donner à la surface de la peau une apparence marbrée.

DÉRIVÉS DE LA HOUILLE

ANTHRACÈNE
ALIZARINE ARTIFICIELLE.

C'est en 1832 que l'anthracène fut retiré pour la première fois du goudron de houille par deux grands chimistes français, Dumas et Laurent. Ils le préparèrent en exposant à un froid intense la matière huileuse qu'avait fournie comme dernier produit la distillation du goudron, et ils obtinrent ainsi un dépôt cristallin qui, isolé d'abord par expression et lavage à l'alcool, fut ensuite purifié au moyen d'une série de distillations, de cristallisations et de sublimations successives. Dumas et Laurent assignèrent à ce corps la formule $C^{15}H^{12}$, et comme cette formule est égale à une fois et demie celle de la naphtaline $C^{10}H^{8}$, ils donnèrent à la nouvelle substance le nom de paranaphtaline. Mais la composition chimique même de ce corps et son point de fusion peu élevé (180° centigrades) prouvent suffisamment que les deux chimistes français ont eu entre les mains un mélange d'hydrocarbures et non un composé chimique défini.

Plus tard, Laurent reprit l'étude de ce corps et prépara quelques-uns de ses dérivés; mais, ainsi que le fait remarquer le professeur Kopp, dans le long mémoire qu'il a publié dans le *Moniteur scientifique*, sous ce titre : L'ANTHRACÈNE ET SES DÉRIVÉS, Laurent n'a évidemment eu à sa disposition que de très petites quantités de ce mélange d'hydrocarbures; il lui était donc impossible de déterminer la véritable nature de cette substance à laquelle il donna le nom d'*anthracène.*

Il est maintenant généralement admis que le corps étudié par Dumas et Laurent n'était pas pur et que la formule qu'ils lui ont donnée est inexacte; ils considérèrent la paranaphtaline comme un composé bien défini ayant pour formule $C^{15}C^{12}$, et cela sans avoir à citer aucun fait nouveau qui vienne à l'appui de leur opinion. Au contraire, ils avouent que ce corps est peu connu, que les recherches dont il a été l'objet sont très anciennes et ont été faites très probablement non pas avec un produit pur, mais avec un mélange de paranaphtaline et d'anthracène.

En 1857, Fritsche décrivit un hydrocarbure retiré du goudron de houille et présentant beaucoup de ressemblance avec l'anthracène de Laurent; mais ce nouveau corps avait pour point de fusion 210 à 212° centigrades et pour formule $C^{14}C^{10}$.

En 1862, Anderson publia des recherches très étendues sur les hydrocarbures peu volatils du goudron de houille; il parvint à préparer l'anthracène à l'état de pureté et obtint un grand nombre de ses dérivés les plus importants, entre autres l'oxanthracène que lui avait donné Laurent, mais il admit la formule et le point de fusion déterminés par Fritsche.

Jusque-là, l'anthracène avait été préparé uniquement à l'aide du goudron de houille; mais, en 1866, Limprecht démontra qu'on pouvait le produire en faisant réagir en vase clos, à la température de 180° centigrades, l'eau sur le chlorure de benzyle. La même année, Berthelot publia ses premières recherches sur l'action de la chaleur sur les

hydrocarbures, ainsi que sur leur origine, leurs propriétés et leur composition. Il montra dans quelles circonstances l'anthracène se produit par l'action de la chaleur sur quelques-uns des hydrocarbures les plus simples, et il fit voir qu'on obtient ce corps en faisant passer dans un tube chauffé au rouge, soit du toluène, soit un mélange de benzine et de styrène, ou de benzine et d'éthylène.

Les résultats obtenus par Limprecht et Berthelot ne présentent encore à l'heure qu'il est, qu'un intérêt théorique, et il ne semble pas qu'ils puissent devenir le germe d'aucune application industrielle. Berthelot a aussi décrit la préparation de l'anthracène au moyen du goudron, ainsi que sa purification et ses propriétés, et ses recherches ont confirmé les résultats obtenus par Anderson.

Tous ces travaux n'avaient qu'un caractère purement scientifique; mais en 1868, deux chimistes allemands. MM. Græbe et Liebermann, réussirent à réduire l'alizarine de la garance et à en retirer un hydrocarbure présentant toutes les propriétés de l'anthracène d'Aderson.

Ce fut là le point de départ d'une des plus grandes révolutions qui se soient produites dans l'industrie chimique, car une fois que l'on eût réussi à préparer l'anthracène au moyen de l'alizarine, il devient relativement facile de convertir à son tour l'anthracène en alizarine, et l'on acquit ainsi la possibilité de reproduire artificiellement une des matières colorantes naturelles les plus importantes et les plus anciennement connues.

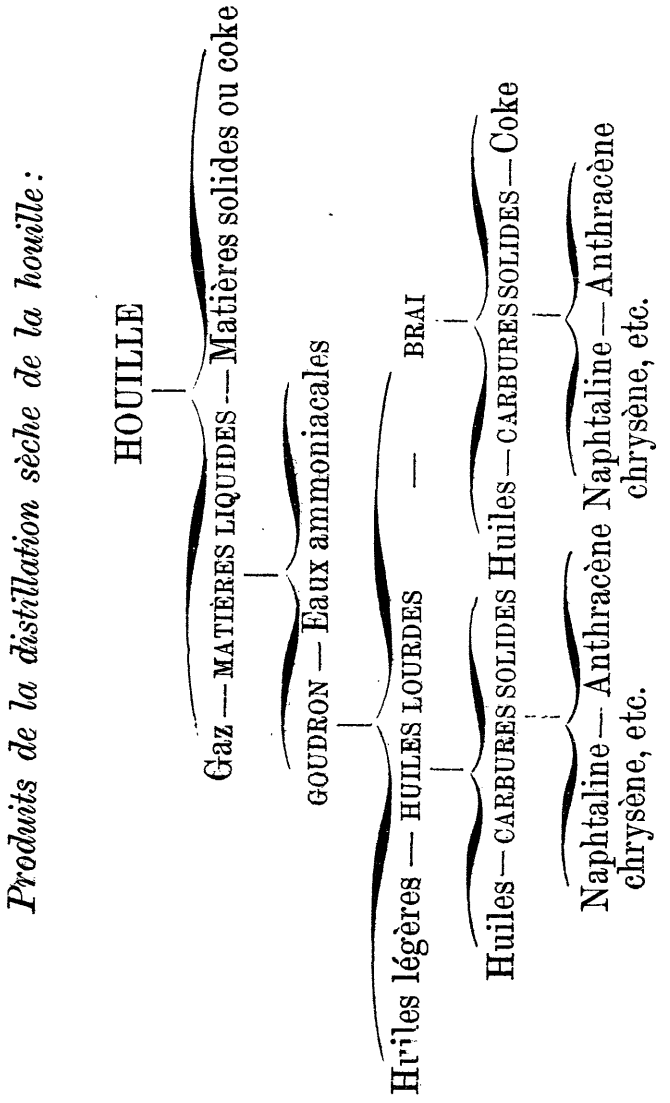
En Allemagne, plusieurs fabricants de couleur d'aniline se mirent immédiatement, avec plus ou moins de succès, à chercher la solution de ce problème, et bien qu'il y ait à peine cinq ans que fut faite la première expérience de laboratoire, nous voyons aujourd'hui un grand nombre d'usines importantes produire de grandes quantités de cette matière colorante artificielle. Dans cette fabrication, la question capitale était d'abord la production de l'anthracène en quantité suffisante.

On a peine à se figurer qu'une matière presque inconnue et sans la moindre valeur commerciale puisse d'un jour à l'autre devenir un produit des plus recherchés et d'une grande valeur. Ce fut pourtant ce qui eut lieu pour l'anthracène : il devint tout d'un coup plus important que tous les autres produits de la distillation du goudron. L'application de la benzine et de ses homologues à la fabrication des couleurs d'aniline, avait déjà, il est vrai, donné à cette série de carbures une importance inespérée, mais leur valeur devint presque insignifiante en comparaison de celle qu'a prise ainsi subitement l'anthracène.

Avant d'essayer de décrire la fabrication de l'anthracène, on nous permettra de faire quelques pas en arrière et d'appeler un instant l'attention sur la formation du goudron d'où on l'extrait.

Tout le monde sait que le goudron est un des produits accessoires de la fabrication du gaz d'éclairage. Dans cette fabrication, le charbon de terre, chauffé au rouge dans des cornues, se décompose en une série de produits volatils et non volatils; ces derniers restent dans les cornues et forment ce que l'on appelle le coke, tandis que les produits volatils, enlevés par un aspirateur, traversent un tuyau de dégagement, puis arrivent dans des condensateurs. Là les vapeurs se condensent sous forme liquide et les gaz permanents, après avoir traversé encore une série d'appareils épurateurs, se rendent dans les gazomètres. Les produits liquides, ainsi obtenus forment deux couches, l'une est du goudron, l'autre de l'eau ammoniacale; on les sépare par décantation.

Le tableau suivant présente l'ensemble des différents produits de la distillation de la houille. Nous ferons remarquer que nous n'avons pas eu l'intention de donner une liste complète des différents corps résultant de cette opération, mais que nous les avons réunis en aussi peu de groupes que possible, et en nous plaçant surtout au point de vue de l'extraction de l'anthracène.



Nous avons déjà dit que la distillation sèche du charbon de terre donne des produits solides, liquides et gazeux. Laissant de côté les produits solides et gazeux, nous trouvons que les produits liquides peuvent se diviser en goudron et en eau contenant beaucoup d'ammoniaque, et qui, pour cette raison, porte le nom d'eau ammoniacale. Soumis à la distillation fractionnée, le goudron produit des huiles légères, des huiles lourdes et du brai. Ces huiles contiennent plusieurs séries de carbures liquides dont la plus importante est la série de benzine, une série de bases azotées dont l'aniline

est le type, une série d'acides dont le plus important est l'acide phénique, et enfin, une série de carbures solides à la tête desquels se place l'anthracène.

Peut-être devrions nous donner une liste complète de tous ces corps; mais leur nombre est si grand (plus de soixante) que nous nous bornerons à mentionner les carbures solides comme les seuls qui se rattachent directement à notre sujet. Nous aurons d'ailleurs à les prendre en considération quand nous parlerons des impuretés qui accompagnent l'anthracène.

En se reportant au tableau précédent, on remarquera que nous y avons divisé le brai en produits qui finissent aussi par donner de l'anthracène ; cette subdivision se rapporte à un procédé secondaire dont nous traiterons séparément.

A première vue, la fabrication de l'anthracène paraît extrêmement simple, et c'est malheureusement l'opinion d'un grand nombre de distillateurs de goudron, ce qui explique pourquoi l'anthracène du commerce est souvent de si mauvaise qualité.

On se contente de distiller le goudron comme à l'ordinaire, on met de côté les derniers 10 ou 15 pour 100 des produits de la distillation, et on les laisse reposer pendant plusieurs semaines. Il se forme alors un dépôt cristallin de carbures solides, on sépare ce dépôt autant que possible de l'huile adhérente à l'aide de moyens mécaniques tels que la filtration, l'expression, etc., et on vend le résidu plus ou moins sec, plus ou moins impur comme anthracène brut.

Il n'y a pas de doute que c'est ainsi que l'opération devrait être commencée, mais il faudrait la pousser plus loin, de façon à obtenir un produit qui puisse servir sans nouvelle purification à la fabrication de l'alizarine, c'est-à-dire un produit contenant au moins 75 ou 80 pour 100 d'anthracène pur.

Il est vrai que, dans les premiers temps que l'on fabriquait de l'anthracène, et il n'y a que quatre ans de cela, les

fabricants d'alizarine acceptaient toutes les qualités d'anthracène, parce que l'avenir de la nouvelle matière colorante reposait sur la possibilité d'obtenir de grandes quantités de ce corps jusqu'alors inconnu. A cette époque, le fabricant d'alizarine achetait ce qu'il pouvait trouver, souvent peut-être sans connaître lui-même la valeur de ce qu'il achetait; mais il est évident qu'il le faisait contre sa volonté et uniquement par nécessité, comme le montre clairement quelques remarques du docteur Gessert, un des premiers et des plus heureux fabricants d'alizarine.

Il y a trois ans, le docteur Gessert s'exprimait ainsi :

« Il est regrettable que les distillateurs de goudron n'apportent pas plus de soin à la fabrication de l'anthracène commercial. Le fabricant d'alizarine n'a pas à sa disposition les appareils nécessaires pour purifier l'anthracène brut, et lorsqu'il est obligé de le faire, il perd beaucoup de temps et obtient en outre des résidus huileux qu'il ne peut utiliser en aucune façon.

Les distillateurs de goudron, au contraire, peuvent toujours utiliser ces produits secondaires en les mélangeant à leurs autres huiles; ils devraient apporter le plus grand soin dans l'expression des gâteaux d'anthracène, se servir pour cela de presses hydrauliques puissantes, et opérer d'abord à froid, puis à chaud. Ainsi préparé, l'anthracène brut peut être aisément pulvérisé et tamisé, et lorsqu'il est dans cet état de division, il est facile de le laver avec de l'essence de pétrole (point d'ébullition, de 70 à 90° centigrades), puis de le sécher de nouveau en le comprimant fortement.

Le prix de l'anthracène brut, de bonne qualité, est assez élevé pour engager les distillateurs à étudier la fabrication de ce produit et à y apporter tous leurs soins.

Ces remarques, écrites il y a trois ans, sont encore justes aujourd'hui. Bien peu de distillateurs comprennent quel avantage il y a à purifier leurs produits bruts et à livrer ainsi au commerce de l'anthracène de meilleure qualité. Il est vrai aussi que, maintenant que la question de production

en grande quantité est résolue, les fabricants d'alizarine sont peu enclins à acheter des produits pauvres en anthracène, et que l'on voit surgir une nouvelle classe de fabricants, les raffineurs d'anthracène, qui achètent l'anthracène brut et livrent aux consommateurs des produits aussi purs que cela est nécessaire. Il y a en Allemagne plusieurs de ces raffineurs et il y a au moins un en Angleterre; et le fait même que cette purification peut être entreprise avec succès et faire l'objet d'une industrie à part, vient démontrer victorieusement ce que nous avons dit plus haut, à savoir : que les distillateurs auraient avantage à raffiner leurs produits bruts.

Il ne faudrait pas croire cependant que nous nous fassions illusion sur les difficultés de cette industrie; au contraire, nous désirons vivement les faire connaître et exprimer notre conviction que toute cette fabrication doit être considérée bien moins comme une opération mécanique que comme un procédé chimique qui ne peut donner des résultats satisfaisants que sous la surveillance constante d'un habile chimiste.

Lorsque, en effet, on a isolé le premier produit brut, quelle est d'abord la question à résoudre? N'est-ce pas de séparer le corps que l'on veut produire d'avec un certain nombre d'autres substances présentant les mêmes propriétés physiques? Une telle séparation peut elle être effectuée, principalement quand on opère sur une grande échelle, sans une profonde connaissance de tous ces différents corps? Certainement non, et, de plus, la production du premier produit brut lui-même, devrait reposer sur des principes scientifiques, car il est très probable que la plus grande partie de ces carbures n'existent pas tout formés dans le goudron, mais sont le produit de la décomposition par la chaleur de composés plus simples. S'il en est ainsi, l'étude de l'action de la chaleur dans diverses circonstances ne sera-t-elle pas de la plus haute importance et ne devra-t-elle pas conduire aux résultats les plus pratiques? Nous n'ignorons pas que, pour le distillateur de goudron, la partie mécanique

Der Unterzeichnete erlaubt sich auf die seit 24 Jahren erscheinende

MUSTER-ZEITUNG

FÜR

FÄRBEREI, ZEUGDRUCKEREI, BLEICHEREI, APPRETUR, FARBEN-

UND

CHEMIKALIEN-FABRIKATION

aufmerksam zu machen.

Amtlich empfohlen vom Centralorgan der Sächs. Gewerbevereine 1874 Nr. 39.

Die Muster-Zeitung, die sich im In- und Auslande der allgemeinsten Anerkennung erfreut, ist für jeden **Färber** und **Zeugdrucker**, der nicht hinter den Anforderungen der Zeit zurückbleiben will, wie für jeden **Farbstofffabrikanten** und **Händler** fast unentbehrlich.

Dieselbe bringt ihren Abonnenten stets die neuesten und besten im In- und Auslande auftauchenden Recepte und Verfahren auf dem Gebiete der Färberei, Druckerei, Bleicherei und Appretur.

Im Laufe eines Jahres werden weit über 100 natürliche Stoffmuster nebst Recepten, sowie auch Abbildungen von Färberei-Maschinen und dergl. gegeben.

Inserate finden in der Muster-Zeitung die weiteste Verbreitung; da die zahlreichen Abonnenten die Zeitung meist binden lassen, so wirken dieselben Jahre lang.

Alle Buchhandlungen des In- und Auslandes nehmen Bestellungen an und liefern auch Probenummern gratis.

48 Nummern in Folio mit mindestens je 2 natürl. Stoffmustern kosten pro Jahr: 18 R.-Mk. = 12 fl. oe. Waehr. = 24 frs.

Bei frankirter Zusendung von Leipzig aus 20 R.-Mk. = 13 fl. oe. Waehr. = 28 frs.

Die Beachtung eines einzigen Receptes ersetzt den verhältnissmässig geringen Abonnementspreis leicht zehn- und hundertfach.

Bei Bestellungen und Inseraten wolle man stets „Muster-Zeitung für Färberei, Leipzig bei Gustav Weigel“ **genau angeben.**

Hochachtungsvoll

Gustav Weigel, Verlagsbuchhandlung.

Buchhandlung von **Gustav Weigel** in **Leipzig.**

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes.
3 R.-Mark = 2 Fl. ö. W. = 4 Frcs. = 1 Rub. 25 Kop. = 1 Dollar Gold.

Deutscher Färberkalender für 1875. Tägl. Notiz- u. Hülfsbuch für Färber, Zeugdrucker, Fabrikanten u. Händler von Farbstoffen etc. Herausg. v. d. Redaction der Muster-Zeitung für Färberei. Preis geb. 2 Mk. 75 Pf., franco per Post 3 Mk. = 2 fl. ö. W.

Meissner, G., Der practische Appreteur und Bleicher nach den Anforderungen der Gegenwart. Mit ca. 35 Tafeln Maschinen-Abbildungen. (Unter der Presse.) Preis: ca. 5 R.-Mk.

Drösse, die chemisch-trockene Reinigung. Mit 9 Abbildungen. Preis: 1 R.-Mk. 50 Pf.

Richter & Braun, die Wollengarnfärberei in ihrem ganzen Umfange. **3. Aufl.** mit **Musterkarte** von 320 gefärbten Proben in den verschiedensten Nüancen. 2 Bde. Preis 15 R.-Mk.

Dasselbe. Text apart (ohne Musterk.). **3. Aufl.** 500 S. Preis: 7 R.-M. 50 Pf. Die **Musterkarte** apart 10 R.-Mk. Bestes Werk darüber.

Beckers, die gesammte Anilinfärberei und Druckerei auf Wolle, Baumwolle und Seide. **5. Aufl.** mit über 70 prachtvollen Garn- und Stoffmustern. Preis: 10 R.-Mk.

Kubert, Analytische Tabelle mit den natürlichen Farben der Niederschläge. Geb. Preis: 2 R.-Mk.

Spirk, Handbuch der gesammten Färberei und Druckerei. **Vorzüglicher** Receptenschatz, alles **erprobte** Recepte; besonders für Druckindustrielle von grösstem Werthe. Mit Holzschnitten. 2. Aufl. 1874. Preis: 4 R.-Mk. 50 Pf.

v. Kurrer & Engels, Färberei und Druckerei. Neueste Erfindungen und Entdeckungen. **3. Aufl.** Preis: 5 R.-Mk.

Dasselbe. Nachträge zur 1. u. 2. Aufl. 2 R.-Mk.

Springmühl, Dr. Ferd., die chemische Prüfung der künstlichen organischen Farbstoffe. Preis: 2 R.-Mk.

Peissert, Tabellen für Techniker, insbesondere für **Färber** und **Drucker.** Geb. Preis: 1 R.-Mk. 50 Pf.

Persoz, Vorträge. Färberei u. Druckerei. Preis: 1 R.-Mk. 20 Pf.

Schrader, der Färber nach den Anforderungen der Gegenwart. **2. Aufl.** Preis: 6 R.-Mk.

Thl. I.: Färberei u. Appretur d. Wolle u. Wollenstoffe. 2 R.-Mk.
„ II.: Färberei u. Appretur d. Seide u. Seidenstoffe. 2 R.-Mk.
„ III.: Färberei, Bleicherei und Appretur der Leinen- und Baumwollstoffe etc. 2 R.-Mk.
„ IV.: Rationelle Farbwaarenkunde. 2 R.-Mk.

Besonders für kleinere Färbereien sehr empfehlenswerth.

Käppelin, die Bleicherei und Appretur der Wollen- und Baumwollenstoffe. Mit 6 Tafeln. Preis: 3 R.-Mk.

Ausführlichen Catalog, auch **Weberei, Spinnerei, Farben- u. Chemikalienfabrikation** enthaltd., send. **GUSTAV WEIGEL** in **Leipzig** XIII. gratis u. frco.

☞ *Genaue Angabe meiner Firma ist bei allen Bestellungen in den Buchhandlungen nothwendig.*

de son industrie est de la plus grande importance ; que, par exemple, il doit veiller avec soin à la bonne disposition de ses appareils, au transport économique de ses matériaux d'une partie de l'usine à l'autre, etc.; mais pour qu'il puisse tirer de ses opérations tout le bénéfice possible il faut aussi qu'il se guide sur les résultats fournis par les recherches chimiques.

En présence de l'importance commerciale acquise par l'anthracène, il était naturel qu'on fit de ce corps une étude approfondie. Aussi a-t-on, dans ces dernières années et principalement en Allemagne, publié d'importantes recherches sur presque tous les carbures solides du goudron. Précédemment, Berthelot avait isolé et décrit un certain nombre de ces corps; mais, sans doute, il n'avait pas eu à sa disposition des substances assez pures ou en assez grande quantité, car les travaux plus récents et principalement ceux de Græbe et Liebermann ont quelque peu modifiés ses conclusions.

Le tableau suivant donne, dans l'état actuel de nos connaissances, la liste de ces carbures avec leurs formules et leurs propriétés physiques :

Carbures solides.

NOMS	FORMULE	POINT DE FUSION	POINT D'ÉBULLITION
Naphtaline. . . .	C^{10} H8	70° centigrades	220° centigrades
Acénaphtène. . .	C^{12} H^{10}	100° —	285° —
Fluorène	»	113° —	303° —
Phénanthrène . .	C^{14} H^{10}	110° —	340° —
Anthracène . . .	C^{14} H^{10}	213° —	360° —
Pyrène.	C^{16} H^{10}	180° —	»
Chrysène	C H^{12}	248° —	360° centigrades
Rétène.	C^{18} H^{18}	95° —	400° —
Benzérythrène . .	»	»	»

L'anthracène du commerce contient des quantités variables de tous ces composés et leur séparation devient très difficile. La première condition à remplir est de débarrasser d'abord le produit brut autant que possible des matières huileuses qu'il renferme; ces matières huileuses sont en effet presque le meilleur dissolvant de tous ces carbures, y compris l'anthracène. Cette propriété est mise en évidence par ce fait que, quand le dépôt cristallin s'est formé dans l'huile, il suffit d'une légère élévation de température pour qu'il se dissolve, de nouveau. Si donc on venait à traiter par un dissolvant de l'anthracène brut contenant beaucoup de matières huileuses, l'action combinée de l'huile et du dissolvant enlèverait beaucoup plus d'anthracène que le dissolvant seul. Cette remarque est applicable aux analyses faites au moyen de l'alcool et du sulfate de carbone; les échantillons qui contiennent des huiles lourdes donnent toujours à l'analyse un chiffre inférieur à ceux qui ont été bien exprimés.

Il serait inutile d'essayer de donner les caractères distinctifs de ces carbures solides, car à l'exception du premier et du dernier, ils sont extrêmement semblables les uns aux autres, et il est très difficile de les séparer quantitativement. Il n'y a, entre l'action dissolvante exercée sur ces corps par l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le pétrole et autres dissolvants, que des différences de plus ou de moins. Les acides nitriques et sulfuriques, le chlore et le brome, donnent des produits d'addition ou de substitution tout à fait analogues.

Quand on verse dans les solutions de ces carbures de l'acide picrique, ont obtient des précipités dont la couleur varie depuis le jaune et l'orangé jusqu'au rouge sang foncé, mais qui sont si peu stables qu'un excès du dissolvant, l'alcool, par exemple, met de nouveau l'acide en liberté. Les produits d'oxydation que fournissent ces carbures présentent également la plus grande analogie. La naphtaline est assez facile à isoler; tous les liquides dont nous avons parlé la dissolvent très aisément; elle fond et distille à une tempé-

rature assez basse, et même la vapeur d'eau l'entraîne facilement.

On peut donc ainsi arriver à la purifier. Ce corps se forme pendant la fabrication du gaz d'éclairage, et le courant de gaz en emporte des quantités considérables. S'il vient à se produire un refroidissement, il se condense dans les tuyaux au point de les obstruer, ce qui devient très préjudiciable pour le fabricant de gaz, spécialement parce que la compensation de la naphtaline peut diminuer le pouvoir éclairant du gaz.

La benzérythrène, qui figure la dernière dans le tableau précédent, est très peu connue et a à peine été étudiée; c'est le dernier produit de la distillation du brai, et cette circonstance permet de l'isoler facilement; c'est une substance d'aspect résineux. Lorsque presque toute l'huile, chargée de carbures, a passé à la distillation, on voit paraître ce produit sous forme de vapeur rouge poudreuse. Exposé à la lumière, il perd bientôt cette belle couleur et passe au brun.

MM. Græbe et Caro ont encore retiré de l'anthracène brut une autre substance à laquelle ils ont donné le nom d'acridine C^{12} H^{9} Az. — Comme le montre sa formule, c'est une base azotée; elle se distingue par son action irritante très marquée sur la peau et les muqueuses. La moindre particule que l'on en respire produit des éternuements violents. Quoique ce corps ne se trouve dans l'anthracène qu'en très faible quantité, elle est souvent des plus gênantes pour les ouvriers.

Revenons maintenant au point de procédé de distillation où les produits se trouvent séparés en huile et en brai. Sachant que l'anthracène passe dans les derniers moments de l'opération, il était naturel de supposer qu'il en restait dans le brai et que l'on pourrait encore en extraire de cette substance en poussant plus loin ou recommençant l'opération. On a proposé beaucoup de procédés pour obtenir l'anthracène de cette manière sans cependant détruire le brai ni

le transformer en coke; mais toutes ces méthodes semblent avoir été proposées sans avoir été préalablement contrôlées par l'expérience.

Le professeur Kopp, dont nous avons déjà parlé plus haut, a, croyons-nous été le premier à proposer de fondre le brai dans un appareil convenable et d'en chasser les vapeurs d'anthracène au moyen de vapeur d'eau ou d'air surchauffés. On sait bien cependant ce qui doit se produire dans ce cas; la moindre trace d'eau est un grand inconvénient dans la distillation du goudron; elle fait mousser le liquide et le fait passer dans les appareils de condensation, et cela se produirait sûrement si on injectait de la vapeur surchauffée dans le brai fondu. — Pour ce qui est d'introduire un courant d'air dans la masse fondue, cela aurait un autre inconvénient: on serait sûr de mettre le feu au contenu de l'appareil et de produire une violente explosion. M. Kopp semble lui-même avoir prévu cette objection, car il recommande de priver l'air de son oxygène en lui faisant traverser des tubes de verre chauffés au rouge et remplis de charbon.

Mais le but de ces opérations est de pouvoir conserver le brai qui reste encore assez fluide pour être retiré de l'appareil à la fin de l'opération.

Feu le professeur Crace-Calvert, qui avait fait d'heureuses applications de la science à l'industrie et qui a le premier traité le sujet qui nous occupe, exprimait ainsi à Manchester son opinion sur ces procédés :

« On a proposé de distiller le brai de façon à en retirer les produits volatils que l'on obtient dans la fabrication du coke; mais cette opération présenterait beaucoup de difficultés; en outre, elle serait fort dangereuse et impliquerait une telle dépense que je doute qu'on puisse y avoir recours pour produire commercialement de l'anthracène relativement pur. »

Ces remarques se rapportent, croyons-nous, aux suggestions du professeur Kopp, et sous ce rapport, elle sont parfaitement justes.

Les registres du bureau des brevets montrent cependant que depuis quelques années on s'est activement occupé de résoudre ce problème. Le premier brevet a été pris par Brœnner et Gutskow; il avait pour but la conversion de l'anthracène en alizarine, mais aussi la production de l'anthracène au moyen du brai, et cela par le procédé que nous venons de décrire, c'est-à-dire en faisant passer un courant de vapeur dans l'appareil distillatoire.

Un autre brevet fut pris subséquemment par M. Henry Fenner et nous-mêmes, et nous sommes les premiers à avoir patenté nettement un procédé pour retirer l'anthracène du brai de goudron, soit comme continuation de la distillation du goudron, soit comme une opération à part; mais, dans l'un ou l'autre de ces cas, nous poussons la distillation jusqu'à complète conformation du brai en coke. Nous avons aussi, les premiers, mis ce procédé en pratique et obtenu par ce moyen de l'anthracène commercial. Notre brevet, comme tous ceux qui ont quelque valeur, a soulevé un certain nombre de critiques. On a d'abord prétendu que tout le monde l'avait suivi exactement depuis longtemps; puis on prétendit prouver qu'il était absolument impraticable; enfin, on affirma qu'il pouvait être mis en pratique, mais sans aucun avantage.

Si l'on considère la différence qu'il y a entre la distillation du goudron et celle du brai, on verra que ces deux opérations doivent donner des résultats un peu différents. Dans le premier cas, l'anthracène se trouve mélangé principalement de carbures qui passent avant lui à la distillation; dans le second cas, il contient surtout des carbures moins volatils que lui. On avait tout d'abord des préventions contre l'anthracène préparé au moyen du brai, et il y avait là un semblant de raison, car les acheteurs, ne connaissant pas la différence entre les impuretés des deux sortes d'anthracène, ne savaient pas varier le mode de raffinage avec la nature de ces impuretés, et par conséquent, ne réussissaient pas à convertir en anthraquinone l'anthracène du brai. On est cependant parvenu peu à peu à surmonter ces difficultés; on

a montré péremptoirement que cette sorte d'anthracène, lorsqu'elle est convenablement purifiée, est identique avec celle que l'on extrait du goudron proprement dit, et qu'elle est aussi facile à convertir en anthraquinone et en alizarine.

L'extraction de l'anthracène du brai est une opération des plus importantes, parce qu'elle accroît très notablement le rendement du goudron en ce produit. Seul, le goudron proprement dit fournit environ 1/2 pour 100 d'anthracène, tandis que, quand on traite à la fois le goudron et le brai, on obtient au moins 1 p. 100.

L'anthracène brut, retiré du brai, et soumis à un traitement analogue à celui que l'on fait subir à l'anthracène du goudron. On laisse reposer l'huile pendant quelque temps, puis on filtre. On exprime le résidu; on le traite par des dissolvants convenables et l'on se procure ainsi aisément un produit contenant au moins 70 pour 100 d'anthracène pur.

Le résidu de la cornue est formé de coke exempt de soufre et de phosphore ne renfermant qu'une quantité insignifiante de matières minérales et 90 pour 100 de carbone, et doué d'un pouvoir calorifique considérable. Il n'est pas besoin de dire qu'il est bien supérieur au coke des cornues à gaz, dans lequel se trouve réunies toutes les impuretés du charbon de terre. MM. Clarck, Lucas, Caspers, etc., ont pris encore quelques brevets relativement à la fabrication et au raffinage de l'anthracène, mais nous les passerons sous silence.

Aucun des bitumes naturels que l'on connaît jusqu'à présent ne semble pouvoir fournir d'anthracène. Nous avons nous même essayé des bitumes du Val de Travers, de la Trinité, et quelques autres, sans pouvoir en retirer aucun des carbures de cette série. Le goudron de houille doit donc être considéré comme la seule matière première de la fabrication de l'anthracène.

Le rendement du goudron en anthracène dépend jusqu'à

un certain point de la qualité du charbon de terre qui a servi à le produire et aussi du degré de chaleur auquel ont été portées les cornues. Ainsi on admet généralement que les charbons écossais produisent peu d'anthracène, tandis que ceux du Sud du Staffordshire sont riches en ce carbure.

L'anthracène pur cristallise en tables rhomboïdales qui, à 213° centigrades se fondent en un liquide clair incolore; il bout vers 360° centigrades. On obtient un produit presque pur en faisant fondre dans une cornue de l'anthracène purifié seulement en partie et faisant passer dans l'appareil un courant d'air rapide. L'anthracène se trouve emporté par le courant et se dépose sous forme d'écailles brillantes. On peut aussi la purifier par sublimation.

Nous avons déterminé la solubilité de l'anthracène pur dans l'alcool de différentes densités, ainsi que dans plusieurs autres réactifs. Nos résultats sont consignés dans ce tableau :

	ANTHRACÈNE pour 100 à 15° centig.			ANTHRACÈNE pour 100 à 15° centig.	
	EN VOLUME	EN POIDS.		EN VOLUME	EN POIDS.
Alcool à 800 densite	0 472	0 591	Ether	0 858	1 175
— à 825 —	0 424	0 574	Chloroforme . .	2 587	1 736
— à 830 —	0 408	0 491	Sulfure de carbone	1 180	1 478
— à 835 —	0 397	0 475	Acide acétique cristallisée. .	0 472	0 444
— à 840 —	0 387	0 460	Benzine . . .	1 470	1 661
— à 850 —	0 360	0 423	Pétrole	0 291	0 394

L'anthracène une fois obtenu sous forme commerciale, il est important de pouvoir déterminer sa valeur marchande, et c'est là, dans toute la question qui nous occupe, le point qui laisse le plus à désirer; aussi nous appliquerons-nous à l'élucider autant que possible.

Dans la plupart des analyses commerciales, les résultats obtenus par les chimistes sont exprimés en tant pour 100 d'un composé chimique, défini et pur, et cette donnée peut servir à calculer très simplement la valeur exacte du produit; il n'est pas possible, en général, de fausser les analyses ou d'y introduire des modifications susceptibles d'affecter les résultats. Il n'en est malheureusement pas de même pour les essais d'anthracène. Nous avons déjà appelé l'attention sur la difficulté qu'éprouve le fabricant à séparer ce carbure des autres corps qui l'accompagnent. Il est évident que cette difficulté doit être encore plus grande lorsqu'on opère en petit, et c'est à peine si l'on peu avoir réellement confiance dans une analyse quantitative de cette substance. Nous le répétons, les impuretés qui accompagnent l'anthracène lui sont tellement analogues dans leurs propriétés, qu'il est impossible de les isoler complètement soit par solution, soit par sublimation, soit par tout autre procédé mécanique; en outre, on ne connaît pas encore de procédé chimique satisfaisant qui permette de transformer l'anthracène en un composé chimique défini, bien différent des produits analogues fournis par les impuretés.

Un court exposé des principaux réactifs de l'anthracène viendra à l'appui de notre opinion. Les premiers lots d'anthracène qui parurent sur le marché furent vendus sans qu'on en fît l'analyse, et peut-être ni l'acheteur ni le vendeur ne savaient quel marché ils faisaient; mais bientôt les fabricants allemands d'alizarine s'adressèrent à tous les distillateurs de goudron de leur pays et il devint nécessaire d'adopter un réactif qui permît de déterminer la qualité et la valeur de ce nouveau produit.

Le docteur Gessert, d'Elberfeld, pensa avec juste raison

que l'on pourrait avoir une idée de la valeur commerciale d'un échantillon en déterminant ses points de fusion et de solidification, ainsi que la quantité de carbures insolubles dans l'alcool qu'il contient.

Essai par l'alcool.

Prenez 20 gr. de l'échantillon bien homogène; faites-le chauffer dans un verre de Bohême avec 150 pour 100 d'alcool d'une densité de 0.825, jusqu'à légère ébullition; laissez refroidir jusqu'a 15° centigrades; filtrez et lavez avec 2 fois 1/2 autant d'alcool qu'il en avait été employé pour la dissolution. Faites sécher le filtre et le résidu au bain-marie, détachez le résidu du filtre et pesez-le; le poids obtenu, multiplié par 5, donne le pourcentage en carbures insolubles. Triturez ce résidu pesé dans un mortier pour le rendre bien homogène, puis introduisez-le en petite quantité dans un tube de verre long d'environ 10 centimètres, de 1mm5 de diamètre intérieur et étiré en pointe à une de ses extrémités; plongez ce tube dans un petit bain de paraffine ou d'ozokérite, en même temps qu'un thermomètre très sensible, et chauffez graduellement.

» Notez la température à laquelle l'anthracène devient liquide c'est-à-dire à laquelle il se forme une goutte à l'extrémité du tube, vous aurez ainsi le point de fusion; élever maintenant la température jusqu'à 220° environ; enlevez la flamme et notez le point où la goutte liquide se solidifie, vous aurez ainsi le point de solidification qui, dans les bons échantillons, doit être voisin du point de fusion. Prenez la moyenne de ces deux températures et vous aurez la température qui devra être considérée comme représentant le point de fusion et de solidification du corps essayé.

On sait que l'anthracène fond et se solidifie à 213° centigrades, la partie insoluble devra donc fondre exactement à cette température; mais, même dans ce cas, on n'est pas certain que ce soit de l'anthracène pur, car, parmi les carbures qui accompagnent l'anthracène, les uns ont un point de fusion plus élevé, les autres un point de fusion plus faible que

ce corps, de sorte qu'un mélange de deux de ces carbures pourrait fondre à 213°. Cependant cela a peu d'importance, parce que, dans ce cas, il y aurait une différence notable entre le point de fusion et le point de solidification, tandis que, dans le cas d'un composé défini et pur, ces deux températures ne diffèrent pas sensiblement. La détermination du point de fusion est une opération qui exige beaucoup d'attention. Il faut d'abord faire usage d'un thermomètre très sensible et ne pas s'en servir avant de l'avoir comparé avec un thermomètre étalon. Ensuite le point de fusion de ces carbures, spécialement lorsqu'ils sont en petite quantité, varie souvent, comme celui du soufre, suivant l'arrangement moléculaire qu'ils ont pris par suite d'une fusion préalable ou de leur exposition à une chaleur plus ou moins considérable, ou enfin d'un refroidissement plus ou moins rapide.

Quoi qu'il en soit, l'essai par l'alcool peut servir à fixer approximativement la valeur des échantillons, pourvu que l'on opère toujours dans les mêmes conditions.

On n'a jamais exigé que le point de fusion obtenu fût exactement 213° ; son maximun fut d'abord fixé à 200°, puis la concurrence le fit descendre à 195°, et enfin à 190°, nombre adopté actuellement, c'est-à-dire qu'aujourd'hui l'essai par l'alcool donne la proportion de carbures insolubles d'un point de fusion de 190° au moins.

Tout le monde sait que cette partie insoluble n'est pas de l'anthracène pur; cependant cet essai est assez exact pour des expériences comparatives et exécutées toujours de la même manière.

Nous devons maintenant signaler quelques légères modifications que certains négociants apportent à ce mode d'essai dans le but d'avantager leurs produits. Sachant que moins l'alcool est anhydre, moins il dissout de carbures, ou, en d'autres termes, que plus la densité de l'alcool est grande, plus le résidu insoluble est considérable, ces fabricants se servent d'alcool ayant une densité de 0.830, 0.835, ou même 0.840.

En outre, l'orsqu'il se trouve qu'un échantillon impur ait son point de fusion beaucoup au-dessous de 190°, il arrive souvent qu'on exige du chimiste l'emploi d'une quantité d'alcool suffisante pour ramener le point de fusion à 190°, au lieu de se contenter de la quantité généralement employée.

Dans un pareil cas, l'analyse est obligée de se conformer aux instructions qu'on lui donne, et toute protestation de sa part n'aurait d'autre effet que de lui faire perdre un client.

On comprend pourquoi on emploie de l'alcool de différentes densités; on peut aussi élever ou abaisser la proportion de la matière insoluble. Mais de telles pratiques ne devraient pas être tolérées, car elles amènent le doute et la confusion dans toutes les transactions, et, en outre, elles déprécient les analyses chimiques en général.

Quelque temps après l'adoption de l'alcool comme réactif de l'anthracène, on introduisit dans la pratique l'essai par le sulfure de carbone. Cet essai se fait de la manière suivante :

Essai par le sulfure de carbone. — On prend 10 grammes de l'échantillon bien homogène, on les introduit dans un flacon à émeri, à large goulot, avec 30 centimètres cubes de sulfure de carbone; on agite bien et on laisse reposer une heure à la température de 15° centigrades; on verse alors le mélange sur un filtre, on lave avec 30 centimètres cubes de sulfure de carbone, on exprime doucement le filtre, de manière à le dessécher en partie, puis on termine la dessication au bain-marie ; on détache alors le résidu du filtre et on pèse ; ce poids, multiplié par 10, donne le pourcentage. On détermine ensuite comme ci-dessus les points de fusion et de solidification.

Cet essai repose sur le même principe que le précédent, à savoir, que les impuretés se dissolvent plus facilement dans l'anthracène dans le liquide employé. Le sulfure de carbone agit plus activement que l'alcool, et si l'on traite un même

échantillon par ces deux réactifs, on obtient toujours avec l'alcool une plus forte proportion de produits insolubles, mais aussi un point de fusion mois élevé, tandis que le sulfure de carbonne donne moins de produits insolubles, mais un point de fusion plus élevé. Il n'y a pas de relation constante entre ces deux résultats. Il est rare que le résidu du traitement par le sulfure de carbone ait un point de fusion inférieur à 200°, tandis qu'avec l'alcool, il n'y a qu'un très petit nombre d'échantillons qui atteignent ce point. Les résultats de l'essai par le sulfure de carbone se rapportent donc toujours à un produit plus pur et devraient correspondre à un prix plus élevé; mais comme il n'y a pas pour cela de règle bien précise, on emploie indistinctement les deux modes d'essai et il en résulte encore une nouvelle source de confusion.

Nous donnons ci-dessous le tableau d'un certain nombre de déterminations faites avec des échantillons provenant de différentes fabriques ; ces déterminations sont le résultat de 400 essais par l'alcool et 200 essais par le sulfure de carbone, et les déductions tirées de ces chiffres montrent d'une manière frappante la différence entre les deux modes d'essai et aussi la mauvaise qualité des produits livrés au commerce.

Essai par l'alcool de 400 échantillons.

POINTS DE FUSION	Au-dessous de 10 p. 100	10 à 20 pour 100	20 à 30 pour 100	30 à 40 pour 100	40 à 50 pour 100	50 à 60 pour 100	60 à 70 pour 100	70 à 80 pour 100	80 à 90 pour 100
Degrés centigrades.									
Au-dessous de 160 degr.	»	1	»	1	»	1	»	»	»
160 à 170 degrés . .	»	»	1	»	1	1	»	»	»
170 à 180 — . .	»	2	4	3	3	»	»	»	»
180 à 185 — . .	»	1	11	16	3	2	1	»	»
185 à 190 — . .	»	7	21	30	20	18	5	»	»
190 à 195 — . .	»	24	35	48	51	21	13	2	»
195 à 200 — . .	»	9	6	10	5	6	5	2	1
Au-dessus de 200 degr.	»	1	1	1	»	1	1	2	»
TOTAL. .	»	45	79	109	83	50	25	6	1

Essai par le sulfure de carbone de 250 échantillons.

POINTS DE FUSION	Au-dessous de 10 pour 100	10 à 20 pour 100	20 à 30 pour 100	30 à 40 pour 100	40 à 50 pour 100	50 à 60 pour 100	60 à 70 pour 100	70 à 80 pour 100
Degrés centigrades.								
195 à 200 degrés.	»	2	1	»	»	2	»	»
200 à 205 —	4	13	16	12	9	4	»	»
205 à 210 —	5	24	47	35	6	»	4	»
210 à 215 —	2	11	32	8	4	»	»	»
215 à 218 —	5	»	»	2	2	»	»	2
TOTAL. .	16	50	96	55	21	6	4	2

En faisant le sommaire de ces résultats, nous trouvons, sur les 400 échantillons essayés par l'alcool :

47 ou environ 12 pour 100 contenant moins de 20 pour 100 de matières insolubles.
79 — 20 — — de 20 à 30 pour 100 de matières insolubles.
109 — 27 — — de 30 à 40 — —
83 — 21 — — de 40 à 50 — —
50 — 12 1/2 — — de 50 à 60 — —
32 — 8 — — plus de 60 — —

En ce qui concerne le point de fusion :

153	ou environ	38	pour 100	fondant	au-dessous de 190°	centigrades.
194	—	48	—	—	entre 190 et 195°	—
46	—	12	—	—	— 195 et 200°	—
7	—	2	—	—	au-dessus de 200°	—

Dans le cas du sulfure de carbone, on trouve, sur 250 échantillons :

16	ou environ	6	pour 100	contenant	moins de 10 pour 100	de matières insolubles.
50	—	20	—	—	de 10 à 20 pour 100	de matières insolubles.
96	—	38	—	—	de 20 à 30 —	—
55	—	22	—	—	de 30 à 40 —	—
21	—	8	—	—	de 40 à 50 —	—
12	—	5	—	—	plus de 50 —	—

Et pour le point de fusion :

5	ou environ	2	pour 100	fondant	entre 195 et 200°	centigrades.
58	—	23	—	—	200 et 205°	—
121	—	48	—	—	204 et 210°	—
57	—	23	—	—	219 et 215°	—
9	—	4	—	—	215 et 218°	---

Avec l'essai par l'alcool, on trouve que les 80 0/0 des échantillons essayés contiennent moins de 50 0/0 de matière insoluble, mais il n'y a que les 2 0/0 de ces échantillons dont la teneur en carbures insolubles s'élève au-dessus de 70 0/0, ce qui est le minimum pour les produits destinés à la fabrication de l'alizarine. Sous le rapport du point de fusion, les 38 0/0 des échantillons fondent au-dessous de 190 degrés, qui est pourtant le minimum auquel les produits peuvent être vendus, et seulement les 2 0/0 de ces échantillons fondent au-dessus de 200° centigrades, qui n'est pas même le point de fusion de l'anthracène pur.

Avec l'essai au sulfure de carbone, les 94 0/0 des échantillons contiennent moins de 50 0/0 de matière insoluble, et il n'y a que les 5 0/0 des produits qui en contiennent une plus forte proportion. Pour les points de fusion, les 2 0/0 seulement des produits fondent au-dessous de 200° centigrades, et les 94 0/0 entre 200 et 215°.

Pour montrer la valeur comparative de ces deux modes d'essai, il était nécessaire de faire une série de déterminations à la fois avec l'alcool et avec le sulfure de carbone.

Ces 30 essais représentent des échantillons contenant avec de l'alcool depuis 20 jusqu'à plus de 70 0/0, et avec le sulfure de carbone depuis 5 jusqu'à plus de 70 0/0 de matière insoluble. Les points de fusion de ces carbures insolubles sont compris pour l'essai par l'alcool entre 154 et 211 degrés, et, pour l'essai par le sulfure de carbone, entre 201 et 208 degrés centigrades.

La différence entre les résultats obtenus varie d'une manière étonnante. Avec les produits qui contiennent peu de carbures insolubles, les résultats des deux essais peuvent différer de 4 à 1 et correspondre en même temps à des points de fusion très éloignés l'un de l'autre; mais, à mesure que les échantillons contiennent plus de parties insolubles, les nombres obtenus deviennent plus concordants. Avec le dernier échantillon, le résultat de l'essai par l'alcool est moins élevé que celui par l'essai de sulfure de carbone, et

cependant la différence entre les points de fusion correspondants (211 et 213 degrés) est très faible.

Résultats comparatifs des essais par l'alcool et par le sulfure de carbone.

ALCOOL		SULFURE DE CARBONE	
Pour 100.	Point de fusion en degrés centigrades.	Pour 100.	Point de fusion en degrés centigrades.
20	154	5	212
20	184	5	204
22	165	5	218
25	177	13	209
27	187	18	207
27	183	15	208
28	181	13	209
30	184	10	208
32	184	21	205
35	183	21	209
36	181	18	202
38	180	22	203
41	184	27	208
42	188	28	211
43	191	31	204
44	189	32	207
46	192	31	209
47	188	32	207
50	192	36	207
51	198	42	212
53	194	36	209
54	157	40	204
56	185	40	201
57	189	45	205
58	183	41	201
59	190	42	203
61	198	50	211
64	200	61	208
69	201	64	208
72 5	211	74	213

En ne considérant dans tous les tableaux que nous avons donnés que le point de fusion, on voit que la matière insoluble dans le sulfure de carbone a un point de fusion qui ne diffère pas beaucoup de celui de l'anthracène. Dans les premiers tableaux, les deux tiers des produits insolubles dans

l'alcool avaient un point de fusion plus élevé que 190°. Dans ce dernier tableau, au contraire, il n'y a qu'un tiers des portions insolubles dans l'alcool dont le point de fusion soit supérieur à 190°.

On pourrait, dans la comparaison des deux modes d'essai, ne faire entrer en ligne de compte, parmi les résultats obtenus au moyen de l'alcool, que ceux correspondant à des points de fusion supérieurs à 190°. On trouverait alors qu'en moyenne les nombres fournis par l'essai à l'alcool sont de 1/3 plus élevé que ceux fournis par l'essai de sulfure de carbone. Mais comme le produit fourni par ce dernier dissolvant est plus dur que l'autre, il ne faut pas oublier que, de deux résultats identiques obtenus l'un au moyen de l'alcool, l'autre au moyen du sulfure de carbone, le dernier correspond à une plus grande valeur de l'échantillon essayé. On ne doit donc pas employer indifféremment l'un ou l'autre de ces réactifs. En tout cas, les résultats que nous venons de rapporter montrent que l'on doit s'efforcer d'améliorer la qualité des produits fournis au commerce, spécialement en séparant autant que possible les matières huileuses des carbures solides. En attendant que l'on en soit arrivé là, nous proposerions, avant d'essayer les échantillons d'anthracène soit par l'alcool, soit par le sulfure de carbone, de les laver avec une huile légère de pétrole et de les soumettre ensuite à l'expression et à la dessiccation. L'analyse donnerait alors des résultats plus concordants.

Quoi qu'il en soit, ces modes d'essai ne donneront jamais que des résultats approchés, et depuis longtemps on a senti le besoin d'une méthode d'analyse plus exacte.

Dans la fabrication de l'alizarine, la première phase du procédé est la transformation de l'anthracène en anthraquine, et cette réaction semble pouvoir servir de base à une méthode analytique.

M. Luck, chimiste de la maison Meister, Lucius et Cᵉ, a publié, il y a quelques mois, dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, un procédé d'analyse dont voici les détails :

Essai par l'anthraquinone. — On fait chauffer dans un matras, jusqu'à légère ébullition, 1 gr. de l'anthracène à essayer avec 45 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable ; on ajoute peu à peu, à des intervalles de cinq à dix minutes, une solution de 10 gr. d'acide chromique dans 5 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et 5 centimètres cubes d'eau.

Pour éviter de perdre de l'acide acétique pendant l'ébullition, le matras est en relation avec un réfrigérant, de sorte que l'acide volatilisé se condense et retombe dans le mélange.

La décomposition est en général terminée au bout de deux heures d'ébullition ; on laisse alors refroidir, on ajoute 150 centimètres cubes d'eau et on abandonne le mélange à lui-même pendant deux heures. Le liquide vert ainsi obtenu laisse déposer pendant ce temps des aiguilles jaunes d'anthraquinone.

On jette le tout sur un filtre, on lave le résidu cristallin d'abord avec de l'eau, puis avec une solution chaude et très étendue de potasse, jusqu'à ce que la liqueur passe bien claire ; enfin on termine par un nouveau lavage à l'eau pour enlever toute trace d'alcali.

On dessèche alors le filtre au bain-marie, puis on en détache les cristaux d'anthraquinone et on les pèse. Il vaut mieux opérer ainsi que de poser le filtre avec les cristaux, car on n'a reconnu que le mélange d'acide chromique et d'acide acétique dissout une partie du filtre. Un filtre taré n'aurait donc plus après l'opération le même poids qu'auparavant.

Avant de déduire le poids de l'anthracène de celui de l'anthraquinone, il y a une correction à faire : on a trouvé en effet, que, dans les conditions que nous venons de décrire, 50 centimètres cubes d'acide acétique et 150 centimètres cubes d'eau dissolvant 0 gr. 01 d'anthraquinone ; le poids obtenu doit donc être tout d'abord augmenté de cette quantité.

Lorsque l'anthracène contient des matières terreuses ou autres impuretés insolubles dans l'acide acétique, il est nécessaire de filtrer d'abord cette solution sur un petit filtre. Les échantillons, très huileux, doivent en outre être préalablement desséchés entre des feuilles de papier buvard.

Ce mode d'essai repose donc sur cette hypothèse, que l'athracène pur se convertit intégralement, sous l'influence de l'acide chromique en anthraquinone, et que les autres carbures se trouvent soit déduits par l'oxydation, soit convertis en composés solubles dans l'alcali étendu. Suivant nous, il en est bien ainsi avec l'anthracène pur, et comme le liquide employé dissout réellement 1 0/0 d'anthraquinone, nous admettons bien, dans ce cas, la correction indiquée plus haut quoiqu'elle sorte des usages ordinaires ; mais dès qu'on a affaire à un mélange, les conditions ne sont plus les mêmes et une pareille correction retirerait toute valeur à l'analyse.

Un autre inconvénient résulte de la difficulté de détacher l'anthraquinone du filtre sans enlever des particules du papier ou perdre une partie des cristaux.

Mais une cause d'erreur bien plus grave résulte de ce que les autres carbures donnent avec l'acide chromique des produits analogues à l'anthraquinone, et qui, de même que ce corps, sont presque insolubles dans les alcalis étendus.

Le phénanthrène, dissous dans l'acide acétique, s'oxyde très lentement sous l'influence de l'acide chromique, et six ou huit heures ne suffisent pas à son oxydation complète.

Le phénanthraquinone se présente sous forme d'aiguilles jaune orangé fondant à 203° et se distinguant par là de l'anthraquinone, qui ne fond qu'à 375° ; le phénanthraquinone, se décompose ensuite en acide biphénique $C^{14}H^{10}O^4$, mais cette réaction ne se produit qu'au bout d'un temps assez long.

Traité de même, le chrysène donne aussi un quinone cristallisant en aiguilles jaune orangé et insoluble dans les alcalis.

Voilà donc deux impuretés de l'anthracène et peut-être les

plus importantes qui donnent avec l'acide chromique des composés semblables à celui qui devraient être seul dans toute la série. La séparation n'est donc pas complète et le réactif n'est pas satisfaisant. D'un côté, les résultats peuvent être trop faibles ; de l'autre, ils peuvent être trop forts.

Nous avions espéré trouver dans l'acide picrique un moyen de séparer les différents carbures ; mais, comme nous l'avons déjà indiqué, toute la série forme des picrates, et ces composés sont si peu stables et si difficiles à isoler nettement qu'il n'y a pas à songer à en faire la base d'un procédé analytique.

Pour le moment, nous sommes obligés d'avouer que nous n'avons pas encore de procédé satisfaisant pour l'essai quantitatif de l'anthracène, et nous ne sommes pas certains que l'on puisse arriver à une complète solution de ce problème. On peut comparer les difficultés en présence desquelles on se trouve avec celles que l'on a eues à vaincre pour l'analyse des quinquinas. Là aussi nous avons une série de composés très analogues dans leurs caractères physiques comme dans leurs propriétés chimiques ; là aussi l'un des membres de la série, la quinine, a plus d'importance que tous les autres, et quoique cette question soit depuis longtemps à l'étude, quoiqu'on ait proposé et adopté différentes méthodes, on n'en a pas encore qui donne des résultats parfaitement sûrs et satisfaisants.

Mais si la chimie est impuissante dans la partie analytique de la question, c'est au fabricant à l'appeler à son aide toutes les fois qu'il le peut pour améliorer ses matériaux bruts. Qu'il livre au commerce des produits plus riches en anthracène et il applanit une partie des difficultés qui s'opposent à la détermination de leur valeur commerciale.

Nous ne parlerons que brièvement de la conversion de l'anthracène en alizarine ; mais nous devons auparavant dire quelques mots de la garance et de ses dérivés dont l'existence est sérieusement compromise par cette nouvelle industrie de l'alizarine.

La garance est connue en Orient depuis les temps les plus reculés ; elle fut importée de la Grèce, en Italie, puis dans le sud de la France, en Alsace, en Hollande et en Allemagne. Il y a trois cents ans qu'on la cutive en Hollande ; en France, elle a acquis une grande importance depuis le milieu du siècle dernier, principalement à Avignon. qui fournit maintenant à la moitié de la consommation totale et en produit par an pour une valeur d'environ 18,750,000 francs. La Turquie et le sud de la Russie fournissent aussi de grandes quantités d'une bonne variété de cette plante. On a, il y a quelques années, essayé d'introduire la culture de la garance dans le Derbyshire, mais sans obtenir de bons résultats. Le sol, le climat, la température ont une grande influence sur la croissance de cette plante et le développement de son principe colorant. Ainsi, la garance de Hollande peut donner du rouge, mais ne donne pas du violet et ne teint pas bon teint, la garance de Naples donne de bons rouges et de bons violets, mais ces couleurs ne tiennent pas non plus ; la garance de Turquie donne, au contraire, des couleurs fort bon teint. La garance française présente deux variétés : les garances *rosées*, qui donnent de beau rouge et rose, et les garances *paluds* (la meilleure qualité française), avec lesquelles on obtient de bon violet et de bon rouge, et qui tirent leur nom de ce qu'on les cultive dans des terrains marécageux. (1)

La culture de la garance et l'extraction de ses principes colorants demandent beaucoup de temps et une grande attention. Les racines doivent rester en terre pendant un temps fort long (en France pendant deux ou trois ans ; en Turquie, pendant cinq et sept ans.) On a ensuite à les dessécher et à les concasser, puis il faut les abandonner de nouveau pendant un an ou deux pour développer les matières colorantes qui ne sont pas toutes formées dans la racine.

Pendant longtemps et jusqu'au commencement de ce siècle, on avait employé à la teinture les racines elles-mêmes, sans

(1) Page 49. Nous donnons tous les détails concernant la Garance.

chercher à en extraire la matière colorante et à s'en servir sous forme de produit isolé ; mais les progrès de l'industrie et de la science ont conduit à séparer les principes actifs des matières inertes qui les contiennent. Le premier pas fait dans cette direction fut la préparation de la *fleur de garance.* Ce produit consistait en garance lavée pour la priver de ses parties solubles dans l'eau et desséchées ensuite, son volume se trouvait ainsi réduit à 60 0/0 du volume primitif. Les eaux de lavage contiennent une grande quatité de sucre que quelques fabricants français transforment en alcool. Une tonne de garance donne environ 68 litres d'alcool d'une saveur désagréable, mais susceptible d'être employés aux usages techniques.

D'autres produits furent ensuite introduits dans la pratique. La garancine est de la garance traitée par l'acide sulfurique qui détruit une partie de la fibre ligneuse et laisse la matière colorante sous forme de poudre brun clair.

L'alizarine verte et la purpurine sont les produits du traitement de la garance par l'acide sulfureux qui dissout ces deux principes, en ajoutant de l'acide sulfurique à la liqueur et chauffant à 40°, il se sépare environ 1/2 ou 3/4 0/0 de purpurine, et, en continuant à chauffer jusqu'à 110°, on obtient en outre 3 0/0 d'alizarine verte.

L'alizarine jaune s'obtient par la purification de l'alizarine verte.

Les extraits de garance s'obtiennent généralement en traitant la racine par l'eau bouillante et ajoutant au précipité qui se forme par refroidissement de la gomme ou de l'amidon, et de l'acétate d'alumine. On obtient ainsi un mélange de matière colorante et de mordant, et ce produit peut-être employé pour imprimer directement.

En ce qui concerne maintenant l'alizarine artificielle et sa production au moyen de l'anthracène, nous dirons tout d'abord que cette fabrication comprend trois produits principaux :

L'anthracène $C^{14}H^{10}$
L'anthraquinone $C^{14}H^{8}O^{2}$
L'alizarine $C^{14}H^{8}O^{4}$

La conversion de l'anthracène en anthraquinone n'offre aucune difficulté : elle a été étudiée par Anderson longtemps avant qu'on ait songé à en faire une application pratique.

On l'effectue aisément soit à l'aide de l'acide chromique, soit à l'aide de l'acide nitrique, mais l'acide chromique est préférable à cause de la formation de produits nitrés à laquelle donne lieu l'emploi de l'acide nitrique. Le produit brut est facile à purifier par sublimation et l'on obtient alors l'anthraquinone en fines aiguilles jaunes fondant à 275° centigrades.

L'anthraquinone résiste fortement à l'action de tous les agents oxydants, et quoique Wartha ait réussi à en transformer de petites quantités en alizarine, en le chauffant avec une solution alcoolique de potasse, cette oxydation directe n'est pas possible dans la pratique. Il devenait donc nécessaire de convertir l'anthraquinone en un produit qui, sous l'action de la potasse, se transformât à son tour en alizarine.

On a pris un certain nombre de brevets ayant pour objet cette deuxième transformation. Une courte revue de ces procédés donnera une idée du rapide développement de cette nouvelle industrie.

MM. Græbe et Lieberman brevetèrent d'abord le traitement de l'anthraquinone par le brome ou le chlore; ils obtenaient ainsi de l'anthraquinone bibromé ou bichloré qui, fondu avec de la potasse caustique, donne de l'alizarate de potasse, et celui-ci décomposé à son tour par un acide produit de l'alizarine. Ils obtinrent aussi ce composé bromé ou chloré en faisant agir directement le chlore ou le brome sur l'anthracène et préparant ainsi de l'anthracène tétrabomé ou tétrachloré qui, bouilli avec de l'acide nitrique, donne de l'anthraquinone bibromé ou bichloré.

$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}$
$C_{14}H_8O_2$	$C_{14}H_6Br_4$
$C_{14}H_6Br_2O_2$	$C_{14}H_6Br_2O_2$
$C_{14}H_6K_2O_4$	
$C_{14}H_8O_4$	

Brœnner et Guzhow prirent ensuite un brevet assez obscur et difficile à comprendre. Ils semblent avoir substitué au traitement par le brome ou le chlore celui par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique. Ils prétendent produire non seulement de l'alizarine, mais aussi de la purpurine.

Un autre brevet de MM. Caro, Græbe et Liebermann, indique la préparation du sulfacide de l'anthraquinone en traitant cette substance par l'acide sulfurique, neutralisant l'excès d'acide par la craie, ajoutant du carbonate de soude, évaporant à sec la solution du sel de soude et le faisant fondre ensuite avec de la soude ou de la potasse caustique. Ils emploient aussi le traitement direct de l'anthracène par l'acide sulfurique et le convertissent en bisulfanthraquinone au moyen d'agents oxydants tels que le peroxyde de manganèse.

$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}$
$C_{14}H_3O_2$	$C_{14}H_3(HSO_3)^2$
$C_{14}H_6(HSO_3)_2O_2$	$C_{14}H_6(HSO_3)_2O_2$

Ce procédé de formation de bisulfanthraquinone a été aussi breveté par Perkin un jour après la prise du brevet de Caro, Crœbe et Liebermann.

Perkin breveta ensuite un autre procédé dans lequel il évite aussi la préparation directe de l'anthraquinone. Il fait agir l'acide sulfurique sur les composés bromés ou chlorés de l'anthracène et oxyde le produit formé au moyen du peroxyde de manganèse. Cette réaction a été plus tard simplifiée par Dale et Schorlemmer; ils font bouillir l'anthracène avec de l'acide sulfurique, enlevant l'excès d'acide par le carbonate de chaux et traitant la solution par la potasse caustique et le nitrate ou chlorate de potasse.

Le dernier brevet que l'on ait pris est au nom de MM. Meister, Lucius et Bruening. Il a trait au traitement de l'anthraquinone par l'acide nitrique fumant et à la formation d'anthraquinone mononitré.

Nous ne pouvons ici qu'indiquer les réactions que l'on se propose de produire sans nous attacher au détail des opérations. Il n'est pas besoin de dire que les moindres points de ces procédés réclament une grande attention parce que toutes les réactions doivent atteindre, sans la dépasser, une limite donnée.

Nous avons cité de préférence les sept brevets précédents, parce qu'ils montrent bien la tendance à simplifier les procédés primitifs qui étaient longs et coûteux, et la grande quantité d'alizarine produite, ainsi que le bas prix auquel on est arrivé à le produire, montre bien que le résultat cherché a été atteint.

L'alizarine artificielle est vendue le plus souvent en pâte, état sous lequel elle est d'un emploi plus facile qu'en poudre sèche. Il va sans dire que cette pâte n'est chimiquement pure. Il y a deux ans, elle ne contenait souvent pas plus de 5 p. c. d'alizarine; mais, aujourd'hui, elle en renferme une bien plus forte proportion.

On obtient presque toujours 10 à 127 l'alizarine pure en desséchant cette pâte et enlevant la matière colorante soit par lixiviation, soit par sublimation.

On a longtemps mis en doute que les teintures obtenues avec ce produit soient aussi bonnes que celles faites avec l'alizarine naturelle; mais MM. Bolley, Kopp, Schunck, Perkin, ont démontré péremptoirement que l'alizarine naturelle et l'alizarine artificielle sont identiques et donnent les mêmes résultats.

La question de prix a été aussi résolue. Il y a deux ans, la différence était en faveur de la garance; mais aujourd'hui, en raison de l'accroissement dans la production de l'alizarine artificielle cette différence a été annihilée.

Il existe maintenant en Angleterre une fabrique d'alizarine artificielle fondée par Perkin; il y en a également une en France et plus d'une douzaine en Allemagne et en Suisse. On se fera une idée de l'importance de cette industrie quand on saura que, l'année dernière, il a été produit plus de 1,000 tonnes de pâte à 10 p. c., ce qui représente une valeur de 12,500,000 francs, et on assure qu'une des maisons allemandes sera bientôt en mesure de fabriquer à elle seule 500 tonnes par an.

Cette activité a réagi très sérieusement sur la culture de la garance, et on se demande principalement à Avignon, si l'alizarine artificielle n'arrivera pas à supplanter complètement la garance. Le succès du produit artificiel est maintenant plus qu'assuré; mais quoiqu'il porte un grave préjudice à la culture de la garance, il n'est pas dit qu'il détruise complètement cette branche d'industrie. Les deux produits peuvent être employés simultanément, et si la production s'accroît, il n'y a pas de doute que la consommation s'accroîtra aussi.

On a vu pareille chose se produire lors de l'introduction des couleurs d'aniline; il a paru tout d'un coup sur le marché toute une série de couleurs nouvelles, et représentant une valeur annuelle de 50,000,000 de francs. Ces couleurs ont elles détrôné les anciennes matières tinctoriales, la garance, l'indigo, etc.? Non. On a trouvé de nouvelles applications de ces substances, et l'usage des étoffes teintes a pris de l'accroissement. Il en sera de même avec l'alizarine : plus on en fabriquera, plus on en consommera.

Il n'y a pas de doute que ceux qui cultivent la garance auront une terrible lutte à supporter, et il le savent déjà. Il n'y a que quelques jours, la Société des agriculteurs d'Avignon demandait à la Société industrielle de Mulhouse ce qu'ils avaient à craindre de l'alizarine artificielle. La réponse fut que, pour résister à la concurrence, il leur fallait améliorer leurs produits; qu'il ne leur suffisait plus de vendre des matières brutes ne renfermant que quelques centièmes de

principe colorant et qu'ils devaient appeler à leur aide le secours de la science; qu'il leur fallait fabriquer des extraits de bonne qualité, mais que, dès à présent, il leur était complètement impossible de chasser du marché l'alizarine artificielle. De cette façon, ce dernier produit aura encore l'avantage d'amener une amélioration dans la qualité de son ancien rival.

Mais, même en supposant la suppression complète de l'industrie de la garance, les avantages généraux ne compenseraient-ils pas les pertes individuelles? Il y aurait ainsi des milliers d'hectares de terres mis en liberté et sur lesquels d'autres récoltes donneraient plus de bénéfice que la garance, dont les racines doivent séjourner plusieurs années dans le sol. Il est rare que d'aussi beaux résultats aient été obtenus en aussi peu de temps; une matière huileuse, un produit de rebut, convertis tout à coup en une magnifique matière colorante; une nouvelle application de nombreux produits chimiques, l'établissement enfin d'un grand nombre de manufactures. Et la science elle-même, en accomplissant cette révolution, en tire aussi un large profit, car les recherches entreprises dans ces dernières années au sujet de ces applications nouvelles nous ont fait connaître la constitution et l'arrangement intime de bien des composés chimiques.

La partie pratique de la question est surtout importante pour l'Angleterre, parce que l'Angleterre est par excellence le pays producteur du goudron et par suite de l'anthracène.

Les neuf usines à gaz de Londres traitent par an 1 million 1/2 de tonnes de houille et produisent 60,000 tonnes de goudron. Aussi les Compagnies de gaz n'ont-elles pas tardé à profiter de la nouvelle industrie de l'anthracène; le prix du goudron a déjà plus que doublé, et cette augmentation suffit presque à réduire le prix du gaz à 0 fr. 10 les 1,000 pieds cubes (27 mètres cubes).

Finalement, l'alizarine est-elle la seule couleur que l'on puisse retirer des carbures solides? Cela est peu probable.

Déjà Bœttger a produit un orange d'anthracène, et Springmuhl a obtenu un bleu magnifique, mais qui, aujourd'hui, coûterait 30,000 francs le kil.; ce n'est là pourtant qu'une légère difficulté, parce qu'une fois le produit obtenu, on trouvera bien des procédés pour le produire à bon marché. Cependant, tout en attendant de nouveaux triomphes dans cette voie, n'oublions pas d'honorer et d'admirer le courage, la persévérance et le génie des hommes de science de tous pays qui ont contribué à la solution de ce grand problème : l'imitation des œuvres de la nature et la production, par des procédés scientifiques, d'une des couleurs naturelles les plus agréables à l'œil.

COULEURS D'ANILINE. (1)

Comme nous l'avons déjà dit en parlant de l'anthracène le goudron de houille est un liquide de consistance oléagineuse, résultant de la distillation destructive de la houille; c'est un des produits secondaires que l'on obtient dans les usines où se prépare le gaz de houille. A l'origine de ces établissements, le goudron de houille était un véritable fléau, et l'on se posait souvent, comme un problème insoluble, la question de savoir ce qu'il était possible d'en faire. Je n'ai pas besoin de dire qu'aujourd'hui cet état de chose est changé.

Les fabricants de gaz distillent la houille dans de grandes cornues de terre ou de fer; on en assemble plusieurs dans un même foyer qu'on nomme un four. Chacune d'elles s'engage dans une embouchure en fer, de laquelle part un tube vertical muni d'une porte, qui peut être verrouillée et boulonnée. L'opération consiste à les remplir de houille, au moyen d'appareils convenables; le portes sont soigneusement

(1) Conférence Perkin.

fermées et lutées, pour prévenir toute fuite de gaz. La distillation commence de suite, les cornues étant maintenues constamment à la température rouge. Le gaz et les autres produits qui se forment montent dans le tube vertical (celui qui part de l'embouchure) en suivant un coude, et descendant dans un long tube horizontal nommé le *principal hydraulique*. C'est dans ce parcours que se condense la majeure partie des produits oléagineux, à mesure qu'ils se déposent, ils descendent avec le gaz dans le principal, et s'écoulent dans un bassin disposé pour les recevoir. Ces produits oléagineux constituent le *goudron de houille*.

Le gaz de houille se séparant du goudron, poursuit sa route vers les condenseurs, et il dépose encore une petite quantité de goudron; il est ensuite épuré et emmagasiné dans les immenses réservoirs destiné à cet effet. Mais le gaz, en ce moment, n'est pas ce qui nous intéresse.

Voilà donc comment on obtient le goudron de houille; nous allons maintenant en considérer la composition. On ne saurait nullement y voir un corps défini, mais il contient un grand nombre de substances parmi lesquelles vous remarquerez particulièrement l'*aniline* comme étant l'une des principales sources des matières colorantes. L'aniline fut découverte en 1826 par Unverborden, dans les produits de la distillation de l'indigo, et en raison de sa propriété de former des sels cristallins avec les acides, elle reçut le nom de *cristalline*. Runge l'obtient ensuite par la distillation de la houille, et, comme elle donnait une couleur bleue à une solution de chlorure de chaux, il la nomma *kaynol* ou huile bleue. Plus récemment, Frizsche a obtenu l'aniline en distillant de l'indigo avec de la potasse hydratée, et lui a donné le nom qu'elle porte aujourd'hui, dérivé de l'anile, le nom portugais de *l'indigo*. Vers le même temps, Zinin découvrit une réaction remarquable au moyen de laquelle il retira l'aniline d'une substance nommée *nitrobenzol*; mais il lui donna le nom de *benzidam*. Les produits obtenus par ces divers chimistes ne furent pas d'abord reconnus identiques; c'est le docteur Hofmann qui a démontré le premier, dans

ses recherches sur ce sujet, qu'ils ne formaient tous qu'une seule et même substance, l'aniline. Le procédé de Zinin pour la conversion du nitrobenzol en aniline consistait à traiter le nitrobenzol par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium; il a été beaucoup perfectionné par Béchamp, qui a remplacé le sulfure d'ammonium par un mélange de fer en poudre fine et d'acide acétique.

Je viens de tracer une courte esquisse de l'histoire de l'aniline jusqu'à l'époque de la découverte de la teinture mauve. Cette teinture ne fut d'abord qu'un produit de laboratoire; elle n'était préparée qu'en petites quantités pour les recherches scientifiques. Les chimistes ont toujours cherché à produire artificiellement les corps organiques de la nature et dans plusieurs cas ils y ont réussi. C'est dans les recherches auxquelles je me livrais pour résoudre une question de ce genre que j'ai découvert la *mauve*. Je m'efforçais de convertir une base artificielle en quinine, alcaloïde naturelle; mais mon expérience, au lieu de la quinine incolore, produisit une poudre rouge. Voulant m'expliquer ce résultat, je choisis une autre base d'une construction plus simple, qui était l'aniline, et j'obtins un produit parfaitement noir. Ce produit fut purifié et séché; digéré ensuite avec des esprits de vin, il me donna la teinture mauve.

Vous remarquerez l'origine toute forfuite de cette découverte. Quoi qu'on en ait dit quelquefois, elle n'est due à aucune tentative pour obtenir une couleur quelconque; elle est née d'expériences qui n'étaient faites que dans un but exclusivement théorique. Je montrai cette matière colorante à plusieurs amis : ils me firent envisager la possibilité de la fabriquer sur une grande échelle, et, à tous hasards, je me déterminai à en faire un essai; mais j'avoue que ce ne fut pas sans d'assez vives appréhensions du résultat, malgré la perspective encourageante qu'on mettait devant mes yeux. Dans l'établissement de cette nouvelle fabrication une première difficulté se présentait, celle de savoir à quelle source on devait puiser l'aniline pour l'obtenir à assez bon marché. Il fut d'abord évident que l'indigo était trop coûteux

pour cet objet. En conséquence, l'attention se porta sur l'extraction de l'aniline du goudron de houille, mais de nombreuses expériences démontrèrent que la difficulté de l'épuration rendait encore trop dispendieux et pratiquement inadmissible l'emploi de ce produit. Il ne restait plus qu'une troisième source, le nitrobenzol; mais, si on l'adoptait, il devenait nécessaire d'en fonder une fabrique spéciale.

Le nitrobenzol, à cette époque, n'était qu'un article de commerce; on pouvait facilement le préparer en petites quantités; mais quand il fut question d'en obtenir des tonnes à un prix limité, on rencontra de sérieux obstacles.

Puisque j'ai parlé de nitrobenzol, je dois m'arrêter un instant pour vous dire deux mots du corps dont on l'extrait et de sa préparation en quantités plus ou moins considérables.

Le nitrobenzol s'obtient de l'un des dérivés du goudron de houille, nommé benzol. Il est formé exclusivement de carbone, d'hydrogène, et c'est par conséquent un hydrocarbure.

La découverte du benzol fut faite par Faraday, en 1825, un an avant celle de l'aniline par Unverdorben. Son existence dans le goudron de houille fut signalée par le docteur Hofmann en 1845, et plus tard, Mansfield a montré que cette source peut en fournir des quantités presque illimitées.

Le benzol est une huile volatile bouillant à une température de 80° centigrades, à peu près à 20° au dessous du point d'ébullition de l'eau fuligneuse. Lorsqu'il est enflammé, l'eau ne peut l'éteindre, parce qu'il monte à la surface de ce liquide. Sa vapeur mélangée avec l'air est explosive. Cette vapeur est très dense et il est facile de le démontrer : on peut, en effet, enflammer une petite quantité de vapeur de benzol qu'on a décantée plusieurs fois d'un vase dans un autre.

On a eu des exemples d'accidents attribuables à cette propriété dans la distillation du benzol pratiquée en grand;

la vapeur s'échappant par une fissure, descendait sur le sol, s'y répandait comme une nappe liquide et prenait feu au contact d'un foyer placé à 10 ou 15 mètres de l'appareil de distillation, qui ne tardait pas à être atteint par la flamme. Une des plus remarquables propriétés du benzol consiste en ce que, par un abaissement de sa température, jusqu'au voisinage de zéro, c'est-à-dire du point de la congélation de l'eau, il se solidifie en une belle masse cristalline. On utilise quelquefois cette propriété pour obtenir le benzol dans un état de pureté parfaite, les impuretés dont il est imprégné à l'état liquide ne se solidifiant point par le refroidissement qu'on obtient avec la glace.

Le benzol est vendu quelquefois sous le nom de *benzine Collas* pour sa propriété de dégraisser les vieux vêtements. Mais occupons nous des moyens de séparer le benzol des nombreux produits avec lesquels il est associé dans le goudron de houille. La première opération consiste à distiller le goudron, à mesure qu'il arrive de l'usine à gaz, dans de vastes alambics, d'une capacité de plusieurs tonnes, qui souvent sont construits avec d'anciennes chaudières à vapeur. Les produits sont d'abord légers et très volatils, mais leur densité augmente, et on les recueille jusqu'à ce qu'ils ne flottent plus sur l'eau; ils constituent l'huile de naphte légère. On continue la distillation, qui donne des huiles lourdes, ou, suivant l'expression technique, des huiles *mortes*, et l'on obtient un mélange de produits solides oléagineux, avec une sorte de gâteau pour résidu dans la chaudière, mais ces dernières substances n'ont en ce moment aucun intérêt pour nous.

L'huile légère, ou le naphte cru de goudron de houille, est ensuite épurée au moyen d'une ou deux distillations au bain-marie, et d'un traitement par l'acide sulfurique concentré : elle se présente alors sous l'aspect d'un liquide incolore. Dans cet état de pureté elle contient, avec le benzol, au moins quatre ou cinq corps différents. Ceux-ci, généralement, sont moins volatils que le benzol; en conséquence, le naphte

est distillé de nouveau; il est même repris plusieurs fois de suite; dans chacune des distillations, on ne recueille que les produits de l'opération, et l'on obtient finalement le benzol du commerce. Quelques fabricants emploient des alambics construits suivant un système qui permet de réduire le nombre des distillations successives.

Le benzol, ainsi obtenu, étant traité par l'acide nitrique fumant, subit un changement remarquable. D'abord, les deux liquides se mélangent, en prenant une couleur d'un brun foncé, et ils s'échauffent légèrement; au bout de quelques instants, des fumées rouges apparaissent et le mélange entre en ébullition. Pendant cette violente réaction, la couleur du liquide s'éclaircit, et elle passe à l'orange. Si maintenant on ajoute de l'eau, le benzol, ce corps si léger, se transforme en une huile jaune, épaisse et dense, qui se dépose au dessous de l'eau : cette huile est du nitrobenzol. Le nitrobenzol a été découvert par Misscherlich, en 1834; il se solidifie en masse cristalline à la température de 3° centigrades; son odeur rappelle celle de l'huile d'amandes amères. Avant la découverte et l'industrie des couleurs de la houille, il était préparé en petite quantité et vendu, sous le nom d'*essence de Myrbane*, pour les savons de senteur et autres articles de toilette.

Nous passons maintenant aux procédés qui ont pour but de convertir le nitrobenzol en aniline. Ainsi que je l'ai déjà dit, Zinin a trouvé le premier que le nitrobenzol pouvait se convertir en aniline, ou, suivant son expression, en benzidam. Son procédé consistait à traiter une solution alcoolique de nitrobenzol par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré. Ce procédé dont la découverte avait, sous plusieurs points de vue, une grande importance, était long et fastidieux. Heureusement Béchamp a trouvé qu'en remplaçant l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré par un mélange d'acide acétique et de fer en poudre fine, on rendait très rapide la conversion du nitrobenzol en aniline, et ce procédé a été reconnu jusqu'à ce jour le meilleur pour les grandes fabrications d'aniline. Beaucoup d'autres réactifs ont été proposés tels que l'arsénite

de soude, le zinc en poudre, etc., mais aucun d'eux n'a donné les avantages d'acide acétique et de fer en poudre.

Nous abordons maintenant la première des couleurs qu'on a fait dériver de l'aniline, la teinte *mauve.*

D'abord, on prend de l'aniline et de l'acide sulfurique dans les proportions convenables pour former du sulfate d'aniline, on les mélange avec de l'eau dans une grande cuve, et l'on fait bouillir jusqu'à dissolution parfaite. Dans une autre grande cuve, on fait dissoudre du bichromate de potasse. Les deux solutions, après leur refroidissement, sont elles-mêmes mélangées dans une cuve encore plus grande que les précédentes, et on les y laisse séjourner pendant un jour ou deux. On obtient ainsi, en grande quantité, un beau précipité noir; on le recueille en couches minces sur un filtre, on le lave avec de l'eau, et on le fait sécher. Quand il est sec, il forme une poudre d'un noir de suie, dont l'aspect n'est pas très beau et il contient divers produits, indépendamment de la mauve. Le plus fâcheux et le plus opiniâtre de ces compagnons de la mauve est un produit résineux, d'une nuance de brun foncé, soluble dans presque tous les dissolvants de la matière colorante elle-même.

Primitivement, on se débarrassait de cette substance résineuse en faisant digérer le produit avec du naphte de goudron de houille, et l'on procédait à l'extraction de la matière colorante en la dissolvant dans les esprits de vin méthylénés et distillant la solution : la mauve restait au fond de l'alambic en masse fusible de couleur de bronze.

L'opération qui avait pour objet de faire digérer le précipité noir avec du naphte ou du fort esprit de vin devait être effectuée sous une assez grande pression ou dans des vases parfaitement clos, afin d'éviter des pertes considérables de ces dissolvants; mais on rencontra sur ce point de sérieuses difficultés : en raison de la nature expansive des vapeurs de ces liquides, on chercha longtemps les moyens de s'opposer à leur fuite. Mais on est parvenu à éluder ces difficultés en remplaçant les forts esprits de vin par des esprits méthylénés

et dilués, ceux-ci ayant le pouvoir de dissoudre non seulement une petite quantité de la matière résineuse, mais encore toute la matière colorante, de sorte que la digestion avec le naphte est devenu inutile.

On verse dans un alambic la solution de la matière colorante ainsi obtenue dans l'esprit de vin méthyléné et affaibli, on chasse par distillation la partie volatile, et l'on recueille la matière colorante en solution aqueuse; on la filtre, et on la précipite par de la soude caustique; on rassemble le précipité sur un filtre, on lave à l'eau, et on laisse égoutter et sécher jusqu'à ce que la matière ait pris la consistance d'une pâte épaisse, ou même qu'elle ait atteint un plus grand degré de dessiccation.

Le mauve solide se dissout très facilement dans les esprits de vin, et la solution a une couleur intense. La solubilité dans l'eau est faible, mais elle produit une espèce de gelée.

L'affinité de l'aniline pour la soie ou la laine est très remarquable. Si je plonge un peu de laine dans une solution de mauve, vous verrez avec quelle rapidité elle l'absorbe, même dans une solution très diluée.

Mauve.

La mauve du commerce se trouve dans trois états différents : en pâte, en dissolution et en cristaux; mais elle est rarement sous la dernière forme, qui la rend beaucoup plus chère, sans avantages correspondants pour le consommateur.

La mauve est la couleur pourpre la plus stable que l'on retire du goudron de houille, principalement en ce que la lumière n'a sur elle aucune action.

Je vais essayer de vous montrer par des chiffres les quantités des divers produits successifs qu'on obtient avec une quantité donnée de houille, dans la préparation de la nuance. 100 kil. de houille donnent : goudron, 10 kil. 340 gr. ; naphte, 241 gr. ; benzol, 78 gr. ; nitrobenzol, 120. ; aniline 64 gr. ; mauve, 7 gr.

Vous voyez combien est faible le poids de mauve donné par 100 kil. de houille ; mais en revanche, la puissance colorante de la mauve est tellement prodigieuse qu'on peut dire ici que la petite quantité est rachetée par la qualité.

Le pourpre d'aniline, quand il apparut comme une nouvelle matière colorante, d'ailleurs la première de son espèce, rencontra des préjugés hostiles, des résistances d'autant plus difficiles à vaincre que son adoption rendait nécessaire de nouveaux procédés, ou du moins des modifications dans les procédés employés. Cependant, ces difficultés une fois surmontées, les progrès furent très rapides. Il fut d'abord employé pour les teintures et impressions sur soie, son application à la soie étant relativement facile ; ce n'est qu'après un intervalle de plusieurs années, qu'on en a étendu les usages aux impressions sur le calicot.

Nous devons actuellement passer à une autre matière colorante dont le nom vous est bien connu, je veux parler du *magenta*, qui a reçu également les noms de roséine, de fuchsine, d'aniline rouge et d'autres encore.

Fuchsine, Magenta.

La découverte du magenta est due à une circonstance digne de remarque, c'est-à-dire au choix particulier des produits qui furent employés pour la préparation de l'aniline destinée à fournir la mauve. Si, pour obtenir la mauve, on

avait employé, au lieu de benzol du commerce, l'aniline contenue dans le goudron de houille, ou celle que donne l'indigo, le magenta et tout son cortége de dérivés colorés nous seraient encore très probablement inconnus aujourd'hui; cela résulte de ce simple fait, que l'aniline pure ne peut convenir pour la production du magenta, et que la présence d'un second corps est nécessaire.

Parmi les produits contenus dans le goudron de houille, il s'en trouve un nommé toluol, dont le point d'ébullition diffère peu de celui du benzol. Pour cette raison, le benzol du commerce contient toujours du toluol, et ce second possède presque toutes les propriétés du premier. Avec l'acide nitrique il forme le nitrotoluol, parfaitement analogue au nitrobenzol, avec le fer et l'acide acétique, il se convertit en une base, la toluidine, qui est de même parfaitement analogue à l'aniline, si ce n'est qu'au lieu d'être liquide, elle est solide dans son état de pureté.

On comprend donc que l'aniline préparée avec le benzol du commerce contient toujours un peu de toluidine, laquelle est le second corps nécessaire pour la formation du magenta.

C'est Hofmann qui a découvert la nécessité de la toluidine, aussi bien que de l'aniline pour la production du rouge d'aniline, en trouvant que l'une ou l'autre seule se montrait impuissante à le produire, tandis que par leur réunion dans les conditions convenables, on l'obtenait avec abondance.

Il paraîtrait que le magenta fut observé pour la première fois par Natanson en 1856, dans l'examen de l'action du chlorure d'éthylène sur l'aniline; en 1858, Hofmann le rencontra en étudiant l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline; mais la découverte de ce corps, au point de vue industriel, fut faite par Verguin, de Lyon, en 1859, trois ans après celle de la mauve. Le procédé de Verguin consistait à traiter l'aniline du commerce par un liquide fumant nommé tétrachlorure d'étain et il fut appliqué par MM. Renard frères de Lyon.

Depuis 1859, on a fait breveter, pour la préparation du

magenta au moyen de l'aniline, une multitude de procédés, où l'on mettait à contribution presque toutes les matières chimiques, qu'elles fussent ou non capables de produire ce rouge; j'en mentionnerai un qui a eu, passagèrement, une certaine vogue, et qui est encore pratiqué en Allemagne; il consiste à faire agir le nitrate de mercure sur l'aniline du commerce.

Le procédé qui prévaut aujourd'hui, consiste dans l'emploi de l'acide arsénique, proposé par Meddeloc, qui en janvier 1860, prit un brevet pour cette préparation.

Pour la préparation du magenta, on introduit dans un vase une certaine quantité d'aniline qui contient environ 25 0/0 de toluidine, et une solution presque saturée d'acide arsénique. On mêle les matières avec l'excitateur, on en fait un mélange très intime, et ensuite on allume le feu. Par l'action de la chaleur, l'eau distille d'abord, puis vient l'eau mélangé d'aniline, et enfin l'aniline presque pure. Après quelques heures, on enlève le couvercle avec les pièces qui en dépendent, et on laisse les matières refroidir avant de les extraire du vase.

On emploie quelquefois un appareil de plus grandes dimensions, qui réalise plusieurs avantages importants. Le vase de fer, beaucoup plus grand que le précédent, est muni, dans sa partie inférieure, d'une porte latérale qui est tenue soigneusement fermée et lutée pendant l'opération. L'arbre de l'excitateur est un cylindre creux, et il reçoit son mouvement d'une machine à vapeur. Lorsque la chaleur a produit tout son effet, on donne l'essor à un courant de vapeur d'eau, qui arrive par l'intérieur de l'arbre; après l'addition de l'eau le produit est bouilli, et ensuite extrait du vase par la porte latérale. Entre autres avantages, cette disposition dispense d'enlever le couvercle pour introduire les matières, aussi bien que pour recueillir le produit.

Ce produit encore brut qu'on obtient en chauffant de l'aniline avec de l'acide arsénique, est transvasé dans des cuves où on le fait bouillir avec de l'eau, après quoi on filtre

la dissolution. On ajoute du sel marin qui précipite le rouge d'aniline, non encore pur; on dissout le précipité dans l'eau bouillante, on filtre, et le liquide dépose, en se refroidissant, une matière colorante cristalline; c'est le magenta du commerce, du moins après une nouvelle cristallisation.

La fuchsine du commerce consiste dans des cristaux brillants longs quelquefois d'un centimètre, remarquables par leur éclat métallique et leur couleur d'un beau vert à reflets dorés. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau chaude, qui en reçoit une coloration très intense en rouge pourpre. Le docteur Hofmann, qui a fait une étude approfondie du rouge d'aniline, a trouvé qu'il constitue un sel dont la base est de nature organique, et il a donné à cette base le nom de *rosaniline.*

Le rouge qu'on obtient en chauffant l'aniline avec le nitrate de mercure, et le *nitrate de rosaniline*; celui que donne l'acide arsénique est l'*arsénite* de même base, mais la suite de l'opération convertit ce dernier sel en chlorhydrate; le magenta du commerce est le plus communément le *chlorhydrate de rosaniline.* Cependant pour les consommateurs les plus difficiles sur la pureté du produit, on prépare quelques autres sels, notamment l'*oxalate* et surtout l'*acétate*; à cette effet, on prend la rosaniline la plus pure, on la combine avec l'acide qu'on a choisi et l'on recueille les cristaux d'une solution aqueuse. L'acétate de rosaniline cristallise en magnifiques octaèdres qui possèdent au plus haut degré l'éclat métallique; c'est le sel de rosaniline le plus soluble que l'on connaisse.

Fabrication du rouge, d'après Coupier. (1)

Les méthodes de Coupier, aujourd'hui adoptées par Meister, Lucius et Bruening, dont on a beaucoup parlé dans ces derniers temps, se distinguent de toutes les autres sous

(1) Bolley et Kopp.

un double rapport. On doit tout d'abord reconnaître à ce fabricant le mérite de s'être efforcé de faire disparaître toutes les éventualités auxquelles la préparation du rouge restera soumise, tant que l'on opérera avec une matière non exactement connue, avec l'aniline commerciale, c'est-à-dire avec une aniline de composition imparfaitement déterminée. S'appuyant sur la théorie de la formation du rouge émise par Hofmann, il prépara dans un état de pureté aussi grand que possible les bases qui concourent à la formation de la rosaniline, afin de pouvoir faire un mélange répondant aussi complètement que possible aux indications théoriques. Cet effort, dont l'importance ne saurait être méconnue, a eu pour résultat la découverte de la base isomère de la toluidine, la pseudotoluidine et de son rôle caractéristique dans la production du rouge. Les travaux de Coupier conduisirent en outre à préparer sans aniline des matières colorantes rouges, que nous étudierons bientôt avec détails.

Enfin, une tentative toute récente n'ayant aucun rapport avec les perfectionnements indiqués relativement aux méthodes de préparation de la fuchsine, tentative qui a pour but la suppression de l'acide arsénique comme agent oxydant, paraît aussi devoir être couronnée d'un plein succès.

Nous parlerons d'abord des expériences ayant pour but l'examen de l'influence des trois bases, l'aniline, la toluidine et la pseudotoluidine sur la production de la matière colorante rouge.

Le professeur Rosensthiel, de Mulhouse, avait dès 1866 montré par des expériences que la toluidine liquide (livrée au commerce par Coupier) fournit avec l'acide arsénique et l'acide chlorhydrique, comme cela a lieu dans la préparation de la fuchsine, à 41 0/0 de rouge cristallisé, mais que, comme on devait s'y attendre d'après la théorie d'Hofmann, ni l'aniline ni la toluidine cristallisée ne donnaient des produits utiles, lorsqu'on opérait sur les deux substances isolées ou sur la dernière seulement en employant de l'acide chlo-

rhydrique, afin de produire la liquéfaction de la masse. Enfin ses expériences ont montré que la toluidine cristallisée ne produit, avec 20 0/0 d'aniline et de l'acide arsénique, que des quantités insignifiantes de rouge, mais qu'en mélangeant:

1° 50 0/0 d'aniline pure et 50 0/0 de toluidine pure cristallisée;
2° 75 — 25 —
3° 25 — 75 —

et en traitant en même temps ces mélanges par l'acide arsénique et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en chauffant, etc., on obtenait des quantités moyennes de fuchsine cristallisée, s'élevant avec le premier mélange à 22, 4 0/0, avec le second à 11, 1 0/0 et avec le troisième à 3, 6 0/0, et que par conséquent l'acide chlorhydrique, dans les cas notamment où le mélange renfermait plus de 25 0/0 de toluidine cristallisée, était nécessaire pour la liquéfaction de la masse et contribuait par suite à améliorer le résultat.

Par ces expériences on a été amené à conclure que l'aniline du commerce, dans laquelle se trouve, outre l'aniline, de la toluidine cristallisée, contenait aussi de la toluidine liquide, conclusion dont l'exactitude a été plus tard confirmée par l'expérience; on fut en outre conduit à penser que le rouge préparé avec la toluidine liquide (*pseudorosaniline de Rosensthiel*,) était différent que celui qu'on obtient avec un mélange d'aniline et de toluidine cristallisée. L'exactitude de cette opinion semble aussi avoir été démontrée par des recherches ultérieures. Il résulte des nouvelles expériences de Rosensthiel qu'un mélange de 2 parties de toluidine cristallisée et de 1 partie de pseudotoluidine donne, avec l'acide arsénique, 39 0/0 de rouge cristallisé.

Si l'on soumet à l'action de l'acide arsénique, d'après le procédé en usage pour la préparation de la fuchsine, 2 parties de pseudotoluidine pure et une partie d'aniline, on obtient 50 0/0 d'un rouge très pur et très bien cristallisé.

Dans la réaction de l'acide arsénique sur les deux toluidines isomères, il se dégage, lors du chauffage, un alcaloïde,

qui consiste essentiellement en aniline; ce phénomène n'a pas encore été expliqué.

Il n'existe pas de descriptions spéciales des procédés employés par Coupier pour la préparation de ces couleurs rouges; il ne doivent pas probablement différer de ceux en usage dans la fabrication de la fuchsine.

La deuxième partie des innovations introduites par Coupier, la suppression de l'acide arsénique dans la fabrication du rouge, a été examinée et décrite avec détails par Schützenberger dans un rapport à la Société industrielle de Mulhouse sur la question de savoir si les méthodes étaient applicables sur une grande échelle et pouvaient être employées avec un avantage réel, question de laquelle dépendait l'adjudication d'un prix proposé par la société.

Coupier prépare différents rouges: 1° avec l'aniline pure ou presque pure fabriquée par lui et du nitrotoluène; 2° avec l'aniline commerciale ordinaire et la nitrobenzine ordinaire; 3° avec le nitrotoluène et la toluidine ou avec le nitroxylène et la xylidine, et dans tous les cas il se sert en même temps de fer et d'acide chlorhydrique, ou, d'après un perfectionnement plus récent, il ajoute du perchlorure de fer et de l'acide chlorhydrique. Dans les deux premiers cas on obtient un rouge identique avec la fuchsine ordinaire, et dans le dernier on a un produit auquel Coupier donne le nom de *rosotoluidine,* de *rouge de toluidine* ou de *rouge de xylidine.*

Il emploie, par exemple : 95 parties de nitrotoluène avec 65 parties d'acide chlorhydrique, qui sont mélangées avec 67 parties de toluidine et 7 ou 8 parties de perchlorure de fer.

Nous ferons tout d'abord les remarques suivantes: sous le nom d'*érythrobenzine*, Laurent et Casthellaz avaient obtenu dès 1861 une matière colorante rouge, qui avait pris naissance par le contact de la nitrobenzine et de la limaille de fer avec l'acide chlorhydrique (par conséquent sans l'intervention de l'aniline), mais dont la production n'avait pas

paru avantageuse; ce procédé a été essayé dans le laboratoire de l'Ecole polytechnique de Zurich par Bolley, qui a trouvé qu'il était inapplicable; l'action de l'aniline commerciale sur la nitrobenzine du commerce (sans fer ni acide chlorhydrique) a également été essayée dans le même établissement, mais on ne put la considérer que comme une réaction se manifestant par une coloration rouge et non comme moyen à employer pour produire la matière colorante; enfin le professeur Städeler, de Zurich, a également obtenu une couleur rouge avec la nitrobenzine et l'aniline, mais la quantité de cette matière était encore insuffisante. Il résulte des faits précédents qu'au point de vue du rendement il serait plus avantageux d'opérer en présence du fer et de l'acide chlorhydrique. En grand, l'opération se fait de la manière suivante. Dans un vase de fonte émaillée on chauffe peu à peu jusqu'à 200° un des mélanges précédents. On se rend compte de la marche de la réaction soit d'après les indications d'un thermomètre plongé dans le mélange, soit d'après la nature des vapeurs qui se dégagent, soit enfin d'après l'aspect de la masse, dont on prélève de temps en temps un échantillon. Le produit, une fois que l'opération est terminée, offre, lorsqu'il est encore chaud, la consistance d'un liquide épais, mais par le refroidissement il se prend en une masse solide, cassante ayant l'aspect de la fuchsine brute. On le pulvérise, on le fait bouillir dans l'eau, au moyen d'une solution de carbonate de soude, on précipite de la dissolution la matière colorante et l'on purifie celle-ci à la manière ordinaire, comme pour la fuchsine, en la redissolvant et la faisant cristalliser.

Schützenberger assure que, si l'on tient compte du poids du corps nitré, on obtient d'une belle matière colorante rouge un rendement au moins aussi grand qu'avec l'emploi de l'acide arsénique. La nuance du produit qui se forme avec l'aniline et le nitrotoluène se rapproche beaucoup de celle de la fuchsine, tandis que celle du corps obtenu avec le nitrotoluène et la toluidine est plus violette.

Les *propriétés des différentes matières colorantes rouges*,

à la production desquelles les travaux de Coupier et de Rosensthiel ont donné l'impulsion, ont été étudiées avec soin, du moins en partie, par ce dernier. Nous avons vu que des rouges peuvent être produits :

1° Avec de l'aniline pure et de la toluidine cristallisée;
2° — et de la pseudotoluidine;
3° Avec de l'aniline commerciale;
4° Avec de la toluidine liquide.

Les deux rouges qui prennent naissance avec les mélanges 1 et 2 se montrent identiques aussi bien dans leur composition que dans la forme cristalline de leurs chlorhydrates, comme aussi sous le rapport de la solubilité de ces derniers, de leur nuance et de leur pouvoir tinctorial. Il s'agit donc de savoir s'ils doivent être considérés comme isomères ou comme des corps réellement identiques. Leur non identité est démontrée par une réaction très caractéristique découverte par Rosensthiel.

Si l'on réduit ces deux matières colorantes par l'acide iodhydrique, c'est-à-dire si l'on régénère les alcaloïdes avec lesquels elles ont été composées, il se forme avec le rouge n° 1 seulement de l'aniline et de la toluidine cristallisable, et avec le n° 2 de l'aniline et de la pseudotoluidine. D'après cela, on doit les regarder comme *isomères* et en même temps comme des *isomorphes*, puisque les chlorhydrates ont les mêmes formes cristallines. Les fuchsines du commerce doivent par conséquent être des mélanges des deux matières colorantes et isomères et isomorphes. Cette hypothèse à *priori* a été trouvée exacte par Rosensthiel sur six sortes différentes de fuchsines; il a obtenu par le même moyen de l'aniline, de la toluidine et de la pseudotoluidine, cette dernière en quantité prédominante.

Les propriétés et la composition des produits de Coupier, le rouge de toluidine et le rouge de xylidine, ne sont pas encore exactement connues.

Mais c'est ici le lieu de mentionner que A. W. Hofmann, de Berlin, a obtenu, en chauffant un mélange de xylidine,

pure et d'aniline pure, additionné par un agent oxydant susceptible de former de la rosaniline, un rouge cramoisi magnifique se rapprochant beaucoup de la fuchsine par l'intensité et la nuance de sa coloration ; il regarde provisoirement la composition de ce rouge comme correspondant à la formule :

$$C^{44}H^{23}Az^3,2HO = (C^{22}H^{23}Az^3,H^2O) = \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Alinine}} + \underbrace{2C^8H^{11}Az}_{\text{Xylidine.}} + H\,O - 3HO$$

Il est évident que le rouge de xylidine de Coupier, qui serait préparé avec de la xylidine et du nitroxylène, doit avoir une composition différente de celle du corps obtenu par Hofmann.

Géranosine.

La géranosine ou le *ponceau d'aniline* est une matière colorante dérivée de la fuchsine, qui a été préparée par Luthringer et pour laquelle celui-ci a pris un brevet.

Pour l'obtenir, on dissout 1 kilog. de fuchsine dans 100 litres d'eau bouillante, on filtre le liquide bouillant, on laisse refroidir le liquide filtré à 45° et l'on y verse une solution étendue de peroxyde d'hydrogène, on agite bien et on laisse refroidir. Sous l'influence du peroxyde d'hydrogène la solution de fuchsine vire au jaune et elle peut à la fin devenir tout à fait incolore. Lorsqu'elle ne montre plus qu'une faible coloration rouge, on la filtre, on la chauffe à 110° avec de la vapeur et on la maintient pendant quelque minutes à cette température. On laisse refroidir, on filtre et l'on peut livrer au commerce le liquide qui ne contient que 1 / 1000 de matière colorante, ou bien, comme il est très étendu, on peut l'évaporer à sec dans le vide. Quelquefois aussi on précipite la matière colorante de la solution aqueuse avec du sel marin. Avec la masse sèche évaporée dans le vide on pourrait facilement préparer une solution alcoolique concentrée.

Pour obtenir le peroxyde d'hydrogène nécessaire pour la préparation de la géranosine, on introduit, d'après le brevet

de Luthringer, 4 kilog. 1/2 de bioxyde de baryum dans 35 litres d'eau, on agite jusqu'à ce que la dissolution de la baryte soit aussi complète que possible, puis on ajoute peu à peu 11 kilogr. d'acide sulfurique anglais à 66° Baumé et l'on verse dans la fuchsine la solution encore troublée par le sulfate de baryte qui s'y trouve en partie suspendu.

Ecarlate. — On peut préparer une matière analogue à la géranosine, l'*écarlate* qui en 1869 a été brevetée au nom de *C. C. P. Ulrich.*

Pour l'obtenir, on mélange ensemble 4 parties en poids d'acétate de rosaniline et 3 parties aussi en poids d'azotate de plomb dissoutes dans la quantité d'eau bouillante nécessaire, on fait bouillir et l'on évapore à sec. La masse sèche doit être chauffée à 150 ou 200, jusqu'à ce qu'elle soit devenue tout à fait violette. Après le refroidissement, on la fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau faiblement acidulée avec de l'acide sulfurique. On sature la solution acide avec un alcali et on la filtre bouillante. La matière colorante se trouve dans la dissolution. Pour l'en extraire, on ajoute du sel marin qui précipite la couleur. Le précipité est recueilli sur un filtre et desséché.

Cette écarlate fournirait par éthylation (ou méthylation) une *matière colorante rouge-rose.* Dans ce but il faut la dissoudre dans l'alcool, mélanger la dissolution avec de l'iodure d'éthyle (ou de méthyle) et chauffer pendant quelque temps à 150° dans un vase fermé. La nouvelle matière colorante rouge-rose doit être extraite du produit de la même manière que le violet Hofmann dont nous parlons plus loin. La description du procédé laisse beaucoup à désirer; on ne connaît pas encore parfaitement le mode de formation de cette couleur; il en est de même pour la géranosine.

Safranine. (1)

La meilleure manière de préparer la safranine consiste à traiter, par l'acide arsénique sirupeux, les combinaisons azotées que l'on obtient en faisant réagir l'acide nitreux sur les huiles lourdes d'aniline, qui renferment de la toluidine et dont le point d'ébulition est compris entre 198-200° centigrades : procédé analogue à celui que l'on emploie pour préparer la fuchsine; mais il faut, pour la safranine, opérer à plus basse température. On obtient également la réaction qui produit la safranine, lorsque l'on substitue l'acide nitrique à l'acide arsénique, mais le rendement n'est jamais satisfaisant. Il faut sans doute attribuer cette infériorité à la formation du phénol et des dérivés nitrés. De l'acide picrique se produit, dans ce cas, en grande quantité. Ce fait a été observé par Wekker et Ad. Kopp, au laboratoire du Polytechnicum fédéral. Il est facile, d'après ces chimistes, de reconnaître par l'odorat la modification volatile du mononitrophénol. Lorsque l'on oxyde avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, il se forme immédiatement des produits résineux, mais il est probable qu'on arriverait à de meilleurs résultats, si l'on opérait en présence de l'acide acétique.

Revenons maintenant à la description du procédé que nous avons mentionné en commençant. Il est très important d'éviter, autant que possible, la formation de l'acide hypoazotique, parce qu'une partie considérable de l'huile lourde d'aniline se transforme alors, par oxydation, en une matière blanche, cristalline, et que la production de la matière colorante se trouve ainsi notablement diminuée. M. Durand, de Bâle, manufacturier bien connu, a observé, lui aussi, cette matière cristalline (ainsi que M. le professeur Kopp me l'a communiqué) et il a émis l'opinion que ce corps cristallin se transforme en matière colorante; mais il n'en est pas ainsi,

(1) Adolphe Ott de Berne.

car la dissolution ne se colore pas à l'air et elle ne se colore pas davantage sous l'influence des agents oxydants.

Pour la préparation du gaz nitreux, on se sert avantageusement d'un mélange d'une partie d'amidon et de 8 parties d'acide nitrique que l'on chauffe dans un matras ou bain-marie. Avant d'introduire ce gaz dans l'huile, on le fait passer à travers de l'acide sulfurique; il ne faut pas le laver dans l'eau, car la vapeur entraînée décomposerait les combinaisons bi-azotées. Lorsque le liquide est brun marron et cristallise sur un vert de montre, on peut procéder à l'oxydation; j'ai pris, à cet effet, pour 100 parties d'huile dont le point d'ébullition était très élevé, 90 parties d'acide arsénique à 72 pour 100, c'est-à-dire la moitié environ de la quantité employée par Girard et de Laire pour la préparatoin de la fuchsine. Lorsqu'on observe les proportions indiquées par cet auteur pour la préparation de la fuchsine, l'oxydation est beaucoup trop rapide, et il y aurait lieu de rechercher si l'on ne réussirait point en employant le corps oxydant en quantité beaucoup plus faible que celle indiquée ci-dessus. Pour éviter que la masse ne séchauffe trop rapidement, on introduit l'acide arsénique peu à peu, puis on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce qu'une coloration violette apparaisse; en agitant le ballon, on voit le liquide violet découler le long de ses parois.

D'après une notice de Reimann il suffirait, pour obtenir la safranine, de chauffer, pendant cinq minutes, avec de l'acide arsénique. Il est possible qu'il en soit ainsi, lorsqu'on opère, dans un verre à réactif. J'ai trouvé qu'en opérant sur 50 grammes de matière, il faut au moins deux heures.

On fait ensuite bouillir avec de l'eau calcaire, dans laquelle la matière colorante violette et insoluble, et, pour séparer le dépôt qui s'est formé, on verse le tout sur des filtres de laine sur lesquels se trouve une couche de sable, on sature légèrement par l'acide chlorhydrique, et on ajoute du chlorure de sodium en excès. La safranine qui se précipite est purifiée ensuite en la redissolvant dans l'eau acidulée et en la repré-

cipitant par le chlorure de sodium. On obtient alors la matière colorante tout à fait pure.

On sait que, dans le commerce, on trouve deux qualités de safranine : la safranine ordinaire et une autre qui tire sur le jaune. Cette dernière doit-elle cet aspect à de l'acide picrique incorporé à dessein dans la matière colorante, ou bien à une très faible quantité du corps ci-dessus mentionné, qui colore le papier à filtre en jaune intense? Il serait intéressant d'élucider cette question par des recherches spéciales. Quand à cette substance, remarquons qu'on peut l'observer sur les parois du matras, lorsqu'on laisse refroidir le contenu. On peut l'obtenir par le procédé suivant, à l'état de pureté. On traite la masse par l'eau bouillante, on filtre à travers du sable pour séparer les matières résineuses, on laisse refroidir, on presse les aiguilles qui se déposent, et on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau.

On traite ensuite par l'éther et l'on extrait à l'aide de ce dissolvant une huile brun jaunâtre qui n'est pas de l'aniline. La combinaison ainsi purifiée se dissout facilement, à froid et à chaud, dans l'eau et dans l'alcool; elle se décompose, l'orsqu'on la chauffe légèrement, en abandonnant une masse brune, résineuse, qui se boursoufle beaucoup et qui brûle

complètement dans le tube à réactif. Les cristaux sont tout à fait incolores et leur dissolution ne se colore point à l'air. Elle présente une réaction acide, mais elle ne contient pas d'acide nitrique. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré et elle est décomposée par les alcalis. Elle donne aussi la réaction de l'azote; cependant une analyse élémentaire, exécutée avec toutes les précautions possibles, n'a pas permis d'en formuler la composition. Je me propose de continuer mes recherches à ce sujet.

Eosine.

En 1871, le chimiste Bayer découvrit toute une série de matières colorantes en traitant diverses substances organiques par de l'acide phtalique. Ces matières colorantes découvertes par M. Bayer ressemblaient bien aux matières colorantes contenues dans les bois en usage de la teinture.

Comme celles-ci, les couleurs de Bayer produisent des précipités colorés avec les sels métalliques.

Nous devons à Bayer la découverte de très intéressantes réactions de l'acide phtalique sur les différentes compositions organiques produisant une série de couleurs artificielles. Il serait impossible de les relater toutes dans un mémoire, et il est très probable qu'en suivant les idées de ce chimiste, on arrivera dans un temps qui paraît assez rapproché, à la production des matières colorantes artificielles des bois de teintures, comme le fait s'est déjà produit pour la garance. Nous allons parler de cette magnifique couleur, dont l'extension tend à devenir très importante. L'oxidation de la naphtaline produit, comme l'on sait, l'acide naphtalique, autrement acide phtalique, dont la composition est $C^{16}\ H^4\ O^6$. C'est là le corps qui sert à la préparation des matières colorantes de Bayer.

L'asafétida qui nous est importée de l'Asie est une résine que tout le monde connaît, à cause de son odeur repoussante. En faisant fondre avec la soude caustique cette ré-

sine, on obtient un corps dont la composition s'indique par $(C^{12} H^5) HO^4$. Il est fusible à 99° et se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Elle colore d'abord en rouge et ensuite en brun. On lui a donné le nom de Résorcine. En traitant la résorcine par de l'acide phtalique à la température de 195°, Bayer obtint le corps auquel il a donné le nom de Fluorescéine. Ce corps cristallise de sa solution alcoolique en croûtes d'un brun rouge qui se dissout dans la potasse et qui se précipite par des acides en une poudre rouge brique. Sa composition se traduit par $C^{40} H^{12} O^{10}$.

Elle se transforme en une matière incolore au moyen des agents réducteurs et devient alors la Fluorescine, absolument comme la Hématéine, matière colorante du campêche, devient Hématoxyline au moyen des agents réducteurs.

Dans ces derniers temps la fabrique de couleurs d'aniline de Stuttgart s'est occupée de la fabrication industrielle d'une matière colorante remarquable par ses chatoiements et ses reflets, rose par transmission et jaune par réflexion. Elle produit sur laine est sur soie une couleur qui ressemble à celle de la cochenille, mais elle s'en distingue par sa pureté parfaite et son effet de dichroïsme. Le prix élevé seul de cette couleur, qui a valu il y a peu de temps encore fr. 1000 le kilo, a empêché qu'elle ne se répande dans l'industrie de la teinture. Le procédé de fabrication était naturellement gardé secret. Le nom d'Eosine qu'on lui a donné est une définition très heureuse, parce qu'il est la traduction du nom grec d'aurore.

Nous devons à M. Hofmann la composition de cette couleur et il résulte de son analyse, que l'Eosine est le sel de potasse d'un acide obtenu par réaction de l'acide phtalique sur la résorcine et que nous venons de désigner sous le nom du Fluorescéine. Lorsque l'on substitue dans cette combinaison 4 atomes d'hydrogène par autant d'équivalents de brôme, on obtient la fluorescéine qui est subtituée par le brôme.

$$C^{40} \begin{matrix} H^8 \\ Br^4 \end{matrix} O^{10}.$$

Lorsqu'on combine cet acide brômé ainsi obtenu avec de la potasse, on obtient l'Eosine.

La combinaison ainsi établie de cette matière colorante, permet de la reproduire à volonté, et l'orsqu'on pense qu'il n'y a pas longtemps encore on taxait d'impossibilité la synthèse d'un corps organique, on doit admirer ajourd'hui la grandeur du triomphe de la science par la découverte de ces colorations artificielles. Jusqu'à présent, le prix de l'Eosine ne paraît pas devoir baisser beaucoup, parce que l'on éprouve de grandes difficultés de fabriquer la résorcine, et le problème ne nous paraîtra difinitivement résolu que lorsque l'on sera arrivé à se passer des gommes résines dont nous avons parlé. Il paraît déjà que par certaines modifications de l'acide iodophénique avec de la potasse caustique, on obtient également de la résorcine.

Bien que l'on puisse considérer l'Eosine comme un dérivé indirect des couleurs du goudron, nous croyons devoir la distinguer totalement de la série des couleurs d'aniline. Contrairement aux couleurs dérivées de l'aniline, l'Eosine n'est pas une base, mais bien un acide coloré, ne contenant pas d'azote, sans lequel les couleurs d'aniline n'existeraient pas. Par contre, nous pouvons lui trouver une certaine analogie avec la coralline dérivée de l'acide phénique. Avant de terminer cet article, nous voulons encore mentionner que le prix de la « B. Anilin et Soda-Fabrik » pour cette nouvelle matière colorante est réduit de fr. 1000 à 450, de manière qu'il est à prévoir qu'elle fera sous peu une forte concurrence à la safranine et au safranum.

Nous allons maintenant considérer quelques-uns de ces dérivés du magenta, en commençant par l'aniline bleue, ou *Bleu de Lyon* :

Si l'aniline est traitée par un sel de rosaniline, ou par le magenta, il se produit une remarquable évolution de couleurs. D'abord la couleur devient pourpre graduellement, mais ensuite elle passe tout-à-fait au bleu, en même temps qu'il se dégage du gaz ammoniac. Cette réaction particulière

fut observée par Messieurs Girard et Delaire, qui reconnurent que le changement de couleurs était dû à la formation d'un nouveau corps qu'ils nommèrent *Bleu de Lyon.* Ils obtinrent aussi des produits intermédiaires dont nous nous occuperons bientôt; MM. Girard et Delaire firent breveter leur procédé en janvier 1861.

Ce nouveau bleu d'aniline est une des matières colorantes artificielles les plus importantes, et l'on a considérablement perfectionné la fabrication depuis sa découverte.

Bleu de Lyon.

Dans les établissements où le bleu de Lyon est préparé sur une grande échelle, le procédé se pratique de diverses manières; mais on emploie assez généralement un appareil qui comprend d'abord un bain d'huile établi dans l'intérieur d'un fourneau en briques et dont le couvercle est percé de grands trous. Dans ces trous sont placés des pots de fonte émaillée d'une capacité de 12 à 14 litres. Le couvercle de chacun de ces pots est solidement assujetti par des crampons, et au centre est un orifice muni d'une boite à étoupes que traverse la tige d'un excitateur. Il est en outre percé de deux trous, dont l'un, simplement fermé par une cheville de bois, donne le moyen de constater et de suivre les progrès de l'opération; l'autre sert de point d'insertion à un tube recourbé, qui débouche par son autre extrémité dans un tube collecteur, c'est-à-dire dans un long tuyau destiné à recevoir la vapeur qui se dégage de tous les pots, pour la conduire dans un serpentin où elle se condense.

Le bain d'huile a pour fonction de chauffer les pots, et un thermomètre, dont la boule plonge dans ce liquide, permet

d'en régulariser la température. Pour mettre en œuvre cet appareil, on introduit dans les pots un mélange de magenta, d'acétate de soude et d'aniline où l'aniline est en excès. On chauffe le bain d'huile jusqu'à ce qu'il atteigne la température de 190° centigrade, que l'on maintient à peu près constante.

La couleur rouge du mélange ne se modifie d'abord que très lentement, et ensuite le changement est rapide. On suit toutes les phases de l'opération et on les constate en débouchant un des orifices fermés par des chevilles de bois, et plongeant dans la matière une tige de fer qui en retient un échantillon. L'opération est terminée quand l'échantillon est d'une bonne couleur bleue; mais on n'arrive à saisir exactement le juste point que par une longue expérience. L'aniline en excès du mélange s'est volatilisée et condensée dans le serpentin, et on la recueille pour en faire le même emploi.

Le bleu cru du liquide visqueux qui reste dans les pots est la source de toutes les différentes qualités du bleu du commerce. Les qualités inférieures s'obtiennent en traitant ce produit simplement par l'acide chlorhydrique une ou plusieurs fois. Cet acide enlève l'aniline qui subsiste à l'état libre, ainsi que les autres matières de nuance rouge ou pourpre.

On obtient de meilleures qualités par un procédé analogue, mais un peu moins simple, qui consiste à mélanger d'abord le produit avec de l'esprit de vin méthylé, pour le verser dans de l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique; on lave ensuite en pleine eau la matière colorante qui s'est précipitée. Mais, pour obtenir le bleu le plus pur et de la plus belle qualité, on a imaginé divers procédés, qu'on applique au produit déjà épuré à un certain degré, et qui sont fondés sur l'insolubilité des corps étrangers dans l'alcool.

Le bleu d'aniline, ou *Bleu de Lyon*, était livré aux consommateurs sous la forme d'une grosse poudre, dont les grains ont le lustre du cuivre, ou bien en solution alcoolique. Il

était presque insoluble dans l'eau, et il doit être dissous dans l'alcool avant d'être versé dans le bain de teinture.

L'insolubilité presque absolue du bleu d'aniline dans l'eau était de nature à occasionner un grave préjudice dans l'emploi qu'on en faisait dans la teinture, parce qu'il s'en précipitait dans le bain une partie qui n'adhérait que mécaniquement aux étoffes et qui plus tard s'en détachait par un simple frottement.

Heureusement, M. Nicholson a trouvé le moyen de rendre ce bleu parfaitement soluble dans l'eau. Son procédé ne diffère pas essentiellement de celui qui est en usage pour obtenir la solubilité de l'indigo.

Bleus Solubles. (1)

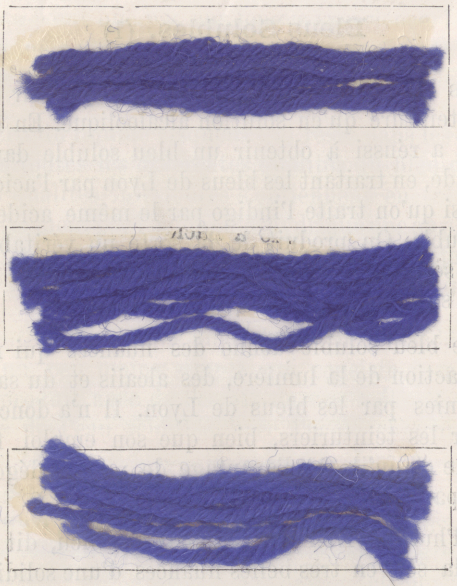
Tous les bleus ont l'inconvénient de ne pouvoir être employés en teinture qu'en solution alcaloolique. En 1862, M. Nicholson a réussi à obtenir un bleu soluble dans l'eau, même froide, en traitant les bleus de Lyon par l'acide sulfurique, ainsi qu'on traite l'indigo par le même acide pour le rendre soluble. On produit de la sorte un véritable acide conjugué semblable à l'acide sulfindigotique qui teint la laine et la soie.

Mais ce bleu soluble donne des nuances qui résistent moins à l'action de la lumière, des alcalis et du savon que celles fournies par les bleus de Lyon. Il n'a donc pas été adopté par les teinturiers, bien que son emploi fut plus économique et qu'il eût l'avantage de ne pas dégorger ni déteindre par le frottement.

Aujourd'hui M. Nicholson prépare un bleu, dit *alcalin*, qui teint la soie en très belles nuances d'une solidité suffisante et comparables à celles des bleus insolubles. Il est obtenu de la manière suivante :

(1). Girardin.

On introduit peu à peu 1 kil. de bleu BB réduit en poudre très fine dans 3 kil. d'acide sulfurique à 66°, placé dans une terrine refroidie. De l'acide clorhydrique est mis en liberté, et la masse se colore en brun rouge ; en la maintenant pendant cinq à six heures à une température de 30°, on obtient une solution qui, par l'addition d'un excès d'eau, laisse déposer un précipité volumineux. Celui-ci est lavé jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide, puis on le dissout dans une solution de soude caustique en ayant soin de ne pas en ajouter un excès. Le produit mis à dessécher sur des plateaux émaillés dans une chambre chaude, constitue le *bleu* dit *alcalin* de Nicholson.



Afin de donner un aperçu de la teinte fournie par le *bleu Nicholson*, nous donnons ici 3 échantillons obtenus avec des produits plus ou moins épurés.

Dans l'article *teintures* nous reviendrons sur l'emploi de ce colorant en donnant le mode d'emploi sur laine, soie et coton.

Bleu de Diphénylamine. (1)

Presque tous les agents oxydants capables de transformer l'aniline commerciale en matière colorante rouge peuvent servir avec plus ou moins d'avantage à opérer la conversion de la diphénylamine commerciale (mélange de diphénylamine et de ditoluylamine), en matières colorantes bleues. Mais celui de tous ces réactifs dont l'emploi nous a paru donner les meilleurs résultats, sous le rapport du rendement et de la rapidité de l'opération, est le sesquichlorure de carbone.

L'opération se pratique dans des cornues en fonte émaillées, munies d'agitateurs et chauffées au bain d'huile. Leur capacité est de cinquante litres environ. On y introduit douze kilogrammes de sesquichlorure de carbone et dix kilogrammes d'un mélange de diphénylamine et de ditoluylamine. On chauffe doucement et graduellement jusqu'à 180°. La réaction commence vers 160° et s'achève vers 180°. En dépassant cette température, on court le risque de détruire tout ou partie du bleu formé et de n'obtenir qu'une masse violette. Pendant toute la durée de l'opération, il distille du protochlorure de carbone que l'on condense et qu'on mesure ensuite dans une éprouvette graduée ; on doit retrouver à peu de chose près le volume de protochlorure de carbone, correspondant au poids de sesquichlorure employé. De temps en temps on plonge aussi une baguette dans la cornue afin d'examiner l'aspect de la masse en réaction et de la nuance de sa dissolution alcoolique.

Lorsque la matière ainsi essayée devient par le refroidissement d'un rouge cuivré, qu'elle ne tache plus les doigts,

(1) de Girard et Laire.

qu'elle est sèche et cassante, qu'elle se dissout dans l'alcool en bleu intense, que l'on a recueilli une quantité de protochlorure de carbone correspondant au sesquichlorure employé, ce qui arrive au bout de trois ou quatre heures, en général, l'opération est terminée.

On enlève alors la cornue et on coule sur des plaques de tôle la matière colorante.

Le bleu en cet état n'est pas assez pur pour les besoins de la teinture, il exige une purification qui peut être effectuée de plusieurs manières différentes.

1er *Procédé.* — On dissout à chaud, à une température qui n'a pas besoin de dépasser 100°, une partie de bleu brut, ainsi obtenue, est versé dans dix fois son poids de benzine petit à petit en agitant constamment. Cette opération s'effectue, à la température ordinaire, dans un vase fermé, pour éviter l'opération, et demande deux heures au moins. Le bleu se précipite en poudre impalpable, on le recueille sur un filtre en calicot. On le laisse égoutter, puis on le presse et on recommence ce traitement une seconde fois. Le bleu recueilli de la même manière, mais non pressé, est alors lavé avec cinq fois son poids de benzine dans le même appareil ou dans un appareil analogue permettant d'agiter. On agite deux heures.

Le produit recueilli par filtration est ensuite redissous dans deux fois son poids d'aniline avec l'aide de la chaleur, puis précipité par quatre parties d'acide chloridrique ou acétique ordinaire. On filtre pour recueillir le précipité qu'on laisse bien égoutter, et on le lave ensuite avec une petite quantité d'eau bouillante et en agitant afin d'enlever tout le chlorhydrate d'aniline. Ces eaux sont mises à part pour ne pas perdre le chlorhydrate d'aniline. On lave ensuite à l'eau bouillante plusieurs fois jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées. Il faut avoir soin de ne pas employer d'eaux calcaires.

2e *Procédé.* — Le bleu brut est traité à l'ébullition par une lessive alcaline et dans un appareil permettant d'agiter

constamment. La matière colorante passe ainsi à l'état de base. Cette base pressée, séchée, pulvérisée, est épuisée à chaud et dans des appareils fermés par des pétroles légers, bouillant à 70° à 100°.

Lorsque les pétroles n'enlèvent plus rien, la matière colorante bleue, qui constitue le résidu, est soumise à l'ébullition dans l'eau, afin d'enlever l'excès de pétrole, puis séchée et pulvérisée; on la dissout alors dans de l'alcool concentré à l'aide de la chaleur. Cette dissolution est filtrée; à la liqueur claire on ajoute 10 p. 100 d'acide chlorhydrique. On filtre de nouveau pour séparer le précipité de chlorhydrate de rosaniline triphénylique, qui contient encore des impuretés; la liqueur renfermant la matière colorante est exactement neutralisée par la soude et soumise à la distillation pour obtenir le bleu à l'état de poudre cristalline, enfin lavée à l'eau bouillante pour la débarrasser des sels alcalins.

3e *Procédé.* — Le bleu brut est dissous à la température ordinaire ou en ne dépassant pas 60° dans dix parties d'acide sulfurique ordinaire. Lorsque la dissolution est complète, on ajoute trente parties d'eau. Le bleu se précipite, tandis que la matière violette qui l'accompagne reste en grande partie dissoute dans la liqueur acide. On sépare le bleu précipité par filtration sur l'amiante ou sur des fragments de verre; on le lave encore une fois avec une solution acide faite dans les mêmes proportions que la première, et on continue par des lavages à l'eau jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide, on le presse, on le sèche et on achève la purification par un lavage à la benzine, et ce qui le suit comme dans le premier procédé, ou par les traitements au pétrole et à l'alcool décrits dans le second procédé.

Tous les résidus violets obtenus par les traitements de purification du bleu, soit dans ce dernier procédé, soit dans les deux premiers, doivent être recueillis et mis à part. Ils contiennent une proportion considérable de diphénylamine qu'on régénère par la distillation.

Jusqu'à ce jour ce sont deux maisons de Bâles, M. J.

Gerber et Uhlmann et M. J. Rod Geigy qui fabriquent les *Bleus divers* par ce procédé.

Verts d'Aniline. (1)

Il y a trois espèces de vert d'aniline : le vert obtenu par l'action de l'aldéhyde sur la solution sulfurique de la rosaniline, et le vert qui résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline et le vert de Paris.

Vert par l'aldéhyde ou aniline verte. — Il a été découvert par M. Cherpin, chimiste chez M. Usèbe, à Saint-Ouen, près Paris, puis breveté en octobre 1862 par ce dernier, qui sut rendre industrielle la préparation de ce vert qui est fort beau et qui a été promptement adopté dans les ateliers de teinture; on le connaît dans le commerce sous le nom de *vert Usèbe.* C'est en cherchant à donner au bleu à l'aldéhyde de M. Lauth la stabilité qui lui manque, au moyen de l'hyposulfite de soude, que M. Cherpin constata sa transformation en une nouvelle matière colorante verte.

Pour obtenir celle-ci, on commence donc par opérer comme s'il s'agissait de faire du bleu. On dissout 1 kil. de fuchsine dans 2 litres d'acide sulfurique étendu de 2 litres d'eau. Quand la solution est refroidie, on y ajoute 4 litres d'aldéhyde et on laisse en contact jusqu'à ce que le liquide étendu d'eau ou d'alcool prenne une belle couleur bleue; on le verse alors dans 25 litres d'eau contenant en solution 4 kil. d'hyposulfite de soude. On fait bouillir pendant sept ou huit minutes et on filtre. La liqueur qui passe retient le vert produit; il reste sur le filtre une matière d'un bleu gris.

La solution verte est additionnée d'acide tannique ou d'acétate de soude, qui opèrent la précipitation de la couleur; celle-ci, recueillie, est lavée à grande eau, puis mise à égoutter jusqu'en consistance de pâte. On la livre ainsi au

(1) Girardin.

commerce. C'est généralement une combinaison de tannin et de vert. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique qui se colorent en beau vert; elle est dissoute en jaune orange par l'acide sulfurique, mais l'eau l'en sépare sans qu'elle ait éprouvé d'altération.

Sa formule brut serait, d'après M. Hofman : $C^{44}H^{27}Az^{3}S^{2}O$.

Ce vert communique aux tissus de fort belles nuances, qui augmentent encore en beauté à la lumière artificielle; malheureusement, quand il est préparé depuis un certain temps, il perd de sa fraîcheur et finalement se détruit.

Pour teindre la soie, on délaye le vert en pâte (1 partie pour 3 de tissu) dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique, et on manœuvre la soie dans ce bain en élevant peu à peu la température jusqu'à 75°; on ne la retire que lorsque le bain est complètement refroidi.

Pour la laine, on prend par 10 kil. de fil ou tissu 2 kil. de vert en pâte qu'on délaye dans 500 litres d'eau à laquelle on ajoute 2 litres d'acide sulfurique, 500 gr. d'alun et autant de crême de tartre. On chauffe progressivement au bouillon pendant qu'on manœuvre la laine dans ce bain.

Pour les impressions sur laine, on suit le procédé indiqué par Horace Kœchlin : on mélange à 2 kil. de vert sec, 1 litre de bisulfite de soude à 42°, 1 litre d'ammoniaque et on épaissit à la gomme ou à l'amidon. Après l'impression, on passe en vapeur.

Pour l'impression sur coton, ou ajoute au mélange précédent 1 kil. de tannin.

La plupart des teinturiers préparent eux mêmes ce vert d'aniline au fur et à mesure de leurs besoins, afin d'éviter la détérioration qu'il éprouve avec le temps. Ils se dispensent alors de le précipiter par le tannin, et se servent de la liqueur verte séparée par le filtre de la matière d'un bleu gris dont il a été parlé plus haut. Ils obtiennent ainsi des couleurs plus fraîches.

Chaque teinturier a des proportions qu'il emploie de préférence. La recette suivante est très en faveur :

Rouge d'aniline.	300	grammes.
Mélange formé de 3 p. c. d'acide sulfurique et de 1 p. c. d'eau	900	—
Aldéhyde.	450	—

L'aldéhyde doit être ajouté petit à petit dans la dissolution froide de sulfate de rosaniline. Lorsque tout est versé, on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que la masse soit bien homogène; on retire de temps en temps avec une baguette en verre une goutte de mélange, que l'on jette dans de l'eau légèrement acidulée. Dès que l'on obtient une belle dissolution bleu verdâtre, on arrête la réaction.

On verse alors le tout dans 60 litres d'eau bouillante contenant en dissolution 900 grammes d'hyposulfite de soude cristallisé; on fait bouillir le mélange quelques minutes au moyen d'un jet de vapeur, et on filtre.

La liqueur claire ainsi obtenue constitue un excellent bain de teinture, à la condition d'être employée immédiatement.

Vert à l'iode (*vert de nuit*, *vert Hofmann*). — Lorsqu'on traite par l'eau bouillante les violets méthyliques et éthyliques, c'est-à-dire les violets Hofmann, on entraîne en dissolution une substance d'un bleu verdâtre. En ajoutant aux liqueurs du carbonate de soude on en précipite un peu de violet, tandis que du vert reste dissout. Après décantation ou filtration, une solution concentrée d'acide picrique détermine le dépot de la matière colorante verte en s'y combinant; on la recueille sur un filtre et on la lave deux ou trois fois à l'eau froide.

C'est seulement depuis le commencement de 1866 que les fabricants de couleurs artificielles ont mis ce vert dans le commerce, le plus habituellement sous forme de poudre. On le préfère dans les ateliers de teinture au vert préparé au moyen de l'aldéhyde.

La fabrication industrielle de cette belle couleur, dont la découverte est revendiquée par plusieurs chimistes, a été grandement perfectionnée par MM. Girard et de Laire. Ces messieurs opèrent dans des autoclaves en fer émaillé d'une grande capacité et à parois assez épaisses pour supporter une pression de 20 à 25 atmosphères. Les matières introduites dans l'appareil sont: 10 kil. d'acétate de rosaniline pur, 20 kil. d'iodure de méthyle pur et 20 kilogr. d'alcool méthylique bouillant de 64 à 67°. — On chauffe par la vapeur arrivant dans un double fond ou au moyen du bain-marie, en ayant soin de ne pas dépasser 110°, parce que au-delà le vert se décompose. L'opération dure entre quatre et cinq heures. On cesse de chauffer, et douze heures après, lorsque la pression intérieure est descendue de 10 à 11 amosphères à 4 environ, on procède à la distillation des liquides alcooliques et éthérés qui restent dans l'appareil. Le résidu demi fluide est alors soutiré et versé dans 600 litres d'eau distillée chauffés par un courant de vapeur. Le vert produit se dissout entièrement tandis que les matières violettes qui y sont mélangées restent insolubles, à l'exception d'une petite quantité qui est entraînée par l'acide devenu libre pendant la réaction. Une première filtration retient les violets insolubles.

Au liquide filtré, on ajoute alors 34 à 35 kil. de sel marin, on continue l'ébullition et on sature l'acide libre par 1 kil,500 à 1 kil,700 de cristaux de soude. La dissolution complètement refroidies et filtrée sur des filtres de sable afin de séparer les matières bleues ou violettes. Tant qu'elle n'est pas d'un beau vert pur, on y ajoute du carbonate de soude et on répète les filtrations sur le sable.

On précipite ensuite le vert par une solution saturée à froid d'acide picrique exempt d'acide azotique. Il faut à peu près $3^{kil},460$ de cet acide. Le précipité est en pâte extrêmement fine qu'on lave légèrement et qu'on livre au commerce dès qu'elle a été suffisamment égouttée.

Le peu de solubilité dans l'eau du picrate vert obligeait les teinturiers à recourir à l'alcool pour montrer leurs bains. MM. Girard et de Laire, pour obvier à cet inconvénient, ont eu l'idée de substituer à l'acide picrique un sel de zinc qui forme avec le vert un composé double, soluble dans l'eau, qu'on peut avoir à l'état solide, et qui donne une nuance d'un vert moins jaune que le picrate.

Ce vert de rosaniline a été obtenu, par MM. Hoffmann et Ch. Girard, en petits cristaux prismatiques très nets, durs, cassants et bronzés. Sa constitution chimique est très compliquée.

Vert de Paris. — Dont nous donnons le mémoire descriptif du brevet d'invention pris par M. Poirier, Bardy et Lauthe.

Mémoire descriptif du brevet d'invention.

On obtient ce produit en faisant réagir sur la benzyl aniline, ou sur la di-benzyl aniline, sur la tolyl aniline ou la di-tolyl aniline de tous corps susceptibles d'éliminer de l'hydrogène.

Ainsi les agents oxydants, l'iode, le brôme, le chlore ou les iodures, les bromures, les chlorures sont employées avec plus ou moins de succès.

Les corps que nous employons avec préférence sont : l'acide nitrique faible à petite dose, les nitrates de mercure, de cuivre, etc., le chlorure d'iode étendu de 10 fois son poids d'eau, ou les agents qui peuvent engendrer l'iode et le chlorate de potasse, plus essences iodées, bromées, chlorées; la glycérine bromée, l'acide arsénique, etc. Nous employons équivalent pour équivalent nous chauffons généralement à

une température qui ne dépasse pas 120 à 130°. Nous mettons en présence 100 parties benzyl-aniline ou di-benzyl aniline ou mélange de benzyl-aniline et de di-benzyl, 100 parties chlorate de potasse, 20 parties iode; nous chauffons à 100°. Pour diviser la masse et favoriser la réaction nous pouvons ajouter du sable; dans ce cas la réaction se fait à une température moins élevée.

Au bout de quelques heures, quand la masse est devenue dure et cassante, nous la traitons d'abord par l'eau bouillante, puis par une solution alcoolique de potasse à l'ébullition, de cette façon nous obtenons le produit à l'état de base pure. Nous reprenons cette base de l'acide acétique fort, et à cet état, la matière colorante verte peut être employée pour la teinture et l'impression de la laine, de la soie, etc.

On peut la purifier davantage par des dissolutions alcooliques filtration et précipitation par soude et acide.

Pour employer le vert de Paris en teinture on le fait dissoudre de l'alcool, on verse la dissolution dans un bain de teinture auquel on ajoute un peu d'acide sulfurique ou un mordant neutre ou acide. En fait, ce vert s'applique comme les bleus d'aniline.

Nous obtenons les alcaloïdes désignés ci-dessus que nous employons pour la préparation du vert, en faisant réagir sur l'aniline le chlorure de Benzyle ou de tolyle, etc.

Nous mettons en présence 1 partie aniline, deux ou trois parties chlorure de benzyle, deux parties alcool ou éthylique ou méthylique et nous laissons en contact pendant quelques jours à la température ambiante.

On peut varier les préparations ci-dessus, de même au lieu d'aniline on peut faire réagir la chlorure de benzyle ou de tolyle ou des alcools supérieurs sur la toluidine, la xylidine ou sur un mélange de l'aniline et de ses homologues et enfin au lieu d'agir à la température ambiante, on peut exposer le mélange à la chaleur dans un appareil clos ou à cohobations, la réaction a lieu alors beaucoup plus rapide-

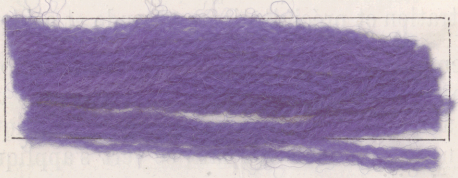
ment, soit en quelques heures si l'on chauffe à 100° ou à une température supérieure.

L'addition d'alcool éthylique ou méthylique n'est pas indispensable; nous trouvons seulement qu'elle favorise la réaction.

Quant la réaction est terminée, on évapore l'alcool, le chlorure de benzyle en excès, puis on ajoute de l'eau bouillante qui dissout le sel d'aniline s'il en existe encore et les nouveaux alcoloïdes cristallisent.

Pour les purifier nous les faisons recristalliser dans la benzine ou dans l'alcool.

Ce sont ces produits que nous employons pour l'obtention du vert.



Quand on fait réagir le chlorure de tolyde sur l'aniline ou ses homologues il y a toujours formation de matière colorante verte en même temps qu'il se forme de la tolyde et de la ditolyde aniline.

En résumé :

Nous revendiquons la production d'un vert dérivé de la benzyle aniline de la di-benzyle ou d'un mélange de ces deux corps, ou bien de la tolyle aniline ou de di-tolyle aniline ou du mélange de ces deux corps, ou de la benzyle et di-benzyle toluidine ou de la benzyle et di-benzyle xylidine ou de la tolyl et di-tolyl aniline tolyl ou di-tolyl toluidine ou du mélange de ces divers corps et l'application de ce vert à la teinture et à l'impression.

(*Brevet en date du 24 septembre 1869.*).

Violets. (1)

Violet Hofmann, éthylrosaniline, dahlia. — C'est en 1863 que A. W. Hofman fit des expériences dans le but d'obtenir des produits de substitution de la rosaniline avec les radicaux des alcools mono-atomiques, en se servant des méthodes depuis longtemps en usage dans la chimie. Kopp avait dès 1861 observé la formation de ces dérivés. Le procédé de Hofmann fut breveté en Angleterre, le 22 mai 1864, et en France, le 11 juillet de la même année.

Dans le brevet le procédé est décrit de la manière suivante : On prend 1 partie en poids de rosaniline ou d'un sel de rosaniline, 3 parties d'iodure d'éthyle et 3 parties d'alcool concentrée (à 90 0/0) ou d'esprit de bois, et l'on chauffe ces substances dans un vase de fer ou de verre fermé et pouvant résister à la pression qui se produit à la température de 100°, à laquelle le mélange doit être maintenu pendant 3 ou 4 heures, ou jusqu'à ce que toute la rosaniline soit convertie en une matière colorante violette. Après le refroidissement on dissout dans l'alcool, ou dans l'esprit de bois; la solution peut être employé telle quelle pour la teinture. Afin de retirer l'iode, on fait bouillir la matière colorante avec un alcali avant ou après sa dissolution dans l'alcool, et de cette façon on obtient de l'iodure de potassium en dissolution et le corps violet à l'état insoluble. On peut laver celui-ci avec de l'eau et le redissoudre dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool ; il se dissout aussi dans l'acide acétique étendu. A la place de l'iodure d'éthyle on peut employer iodures de méthyle, de propyle, de capryle, d'amyle ou les bromures correspondants.

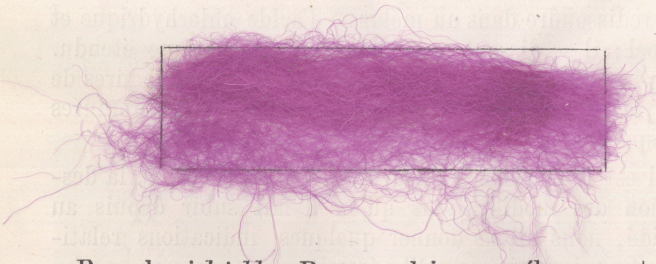
Tel est le contenu du brevet. Avant de passer à la description des modifications qu'on a fait subir depuis au procédé, nous allons donner quelques indications relativement aux substances qu'il nécessite.

(1) GAUTHIER, Matières Colorantes.

La *fabrication en grand de l'iodure d'éthyle* s'effectue de la manière suivante. L'appareil consiste en une chaudière de fonte émaillée, qui peut être chauffée à l'aide d'un double fond et qui communique avec un refrigérant, dont le serpentin est en cuivre. On introduit dans cet appareil 100 kilogr. d'iode et 60 kilogr. d'alcool, on ajoute à la masse par petites portions, et en faisant bien attention à ce qu'il ne se produise pas de réaction tumultueuse, 10 kilogr. de phosphore rouge (amorphe), et l'on abandonne le tout au repos pendant environ 48 heures. Au bout de ce temps on commence la distillation en injectant de la vapeur dans l'espace qui se trouve entre les deux fonds de la chaudière. L'iodure d'éthyle passe à 72°, aussi le serpentin doit-il être fortement refroidi. Le rendement atteint presque le chiffre indiqué par le calcul.

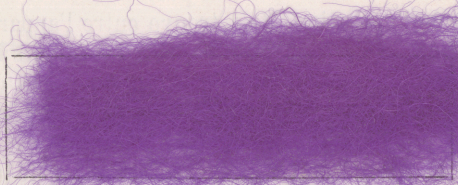
Depuis quelque temps on distingue dans le commerce trois violets Hofmann, un *violet rouge* R, un *violet bleu* B et un *violet lumière* BB.

Pour le *violet rouge* R on se sert d'un mélange de 10 kilogr. de rosaniline, de 100 litres d'alcool, de 8 kilogr. d'iodure d'éthyle ou de méthyle et de 10 kilogr. de potasse ou de soude caustique. Ce mélange est chauffé pendant 2 heures, entre 115 et 130° dans l'appareil indiqué plus loin



Pour le *violet bleu* B on emploie un mélange contenant 10 kilogr. de rosaniline, 100 litres d'alcool, 5 kilogr. d'iodure de méthyle, 5 kilogr. d'iodure d'éthyle et 10 kilogr. de soude ou de potasse caustique.

Pour le *violet lumière* BB, on prend 10 kilogr. de rosaniline, 20 kilogr. d'iodure de méthyle, 100 litres d'alcool éthylique et 10 kilogr. de potasse.



Les solutions alcooliques d'iodure de méthyle et d'éthyle les solutions de potasse doivent être introduites en plusieurs fois.

Ces recettes empruntées à la pratique actuelle fournissent de très beaux produits, elles sont cependant susceptibles de nombreuses modifications qui conduiraient au même but. Les quantités employées correspondent, dans la première recette, à 1 molécule 1/2 d'iodure de méthyle pour 1 de rosaniline, dans la seconde à 2 molécules d'iodure pour 1 de rosaniline, et dans la troisième à 4 molécules d'iodure de méthyle pour 1 de rosaniline.

La différence qui existe entre l'iodure d'éthyle et l'iodure de méthyle consiste en ce que, les quantités étant égales, on obtient avec l'iodure de méthyle une nuance plus bleue et plus soluble dans l'eau qu'avec l'iodure d'éthyle. Si l'on faisait agir l'iodure de méthyle sur la rosaniline pendant un temps plus long, il se produirait un bleu vert, duquel on fait également usage depuis quelque temps.

L'*appareil* dont on se sert maintenant se distingue de

l'ancien en ce qu'il est disposé pour que l'on puisse opérer seulement à la pression ordinaire. C'est une chaudière en cuivre munie d'un double fond et que l'on chauffe à la vapeur. Le tube abducteur adapté au couvercle communique d'une part avec un réfrigérant et d'autre part avec un appareil cohobateur. La communication avec cet appareil peut être interrompue au moyen de robinets. Tant que doit durer la réaction, le cohobateur seul est maintenu ouvert. L'iodure organique volatilisé et l'alcool se condensent et retombent dans la chaudière. Afin que l'on puisse observer facilement la marche de l'opération, il se trouve entre l'appareil cohobateur de la chaudière un tube de cristal à travers lequel on peut se rendre compte de la quantité des vapeurs qui s'élèvent. Lorsque la réaction est terminée, on ferme le cohobateur et l'on ouvre le robinet qui fait communiquer la chaudière avec le réfrigérant, afin de condenser et de recueillir l'alcool et l'iodure libre qui distille. Dans le couvercle de la chaudière se trouve une autre ouverture, un trou d'homme, par lequelle on peut introduire les matières brutes et retirer les produits.

Le produit, qui est de l'iodéydrate d'éthylrosaniline ou de méthylrosaniline, est purifié de la manière suivante. Après la distillation de l'alcool et de l'iodure libre, on arrose le résidu avec de l'eau bouillante, pour dissoudre et éliminer les alcalis caustiques et les iodures alcalins, et ensuite on traite le résidu avec l'acide duquel on désire préparer le sel.

Au violet Hofmann se rattachent les violets suivants :

1° Le violet préparé d'après le brevet de Wanklin. Celui-ci produit d'abord l'iodure de *pseudopropyle* en faisant agir l'acide iodhydrique sur la glycérine. Il mélange ce corps avec des parties égales de rosaniline, il ajoute de l'alcool et il chauffe en vase clos à 100°. La masse obtenue est traitée avec une lessive de soude caustique, et la matière colorante violette se produit dans un état suffisant de pureté.

2° D'après Dawson, on obtiendrait du violet en mélangeant 2 parties d'iodure d'allyle avec une partie de rosani-

line ou d'un sel de rosaniline et en chauffant le mélange dans un digesteur de *Papin*.

3° Un violet que Perkin a proposé et qui prend naissance lorsqu'on chauffe pendant 8 heures, à 140 ou 150°, une partie d'essence de térébenthine bromée avec une partie de rosaniline et 6 parties d'esprit de bois ou d'alcool.

4° Le violet que H. Levinstein produit, sous le nom de *dorothea*, avec 50 parties d'alcool à 90°, 35 parties de rosaniline et 7 parties d'éther azotique, qu'il chauffe pendant 2 ou 3 heures à 100°.

5° Lauth et Grimaux ont obtenu une belle matière colorante en faisant agir directement le chlorure de benzyle sur la rosaniline (*violet au chlorure de benzyle*), et lorsqu'on remplace la rosaniline par le violet Hofmann R (monométhylrosaniline), il se forme un violet tirant sur le bleu (*violet méthylique benzylique bleu*); ce dernier violet se produit également quand on fait réagir le chlorure de benzyle à l'ébullition, en présence d'un alcali, sur le violet Hofmann R.

Il est aussi très convenable de parler à la suite du violet Hofmann de l'*éthylmauvaniline* de Girard et de Laire. Cette base est traitée exactement comme la rosaniline dans le procédé de préparation du violet Hofmann.

Dans une cornue de verre on chauffe pendant une demi heure un sel de mauvaniline avec de l'alcool ou de l'esprit de bois et de l'iodure d'éthyle (ou l'iodure d'un autre radical alcoolique) en ayant soin de cohober pendant toute la durée de l'opération ce qui passe à la distillation, on ajoute ensuite de la soude ou de la potasse caustique, et l'on chauffe encore pendant 3 ou 4 heures. Les proportions indiquées par les auteurs sont : 1 kilogr. de mauvaniline, ou d'un sel de mauvaniline, 10 litres d'alcool ou d'esprit de bois, 2 kilogr. d'iodure d'éthyle ou de méthyle et 1 kilog. de potasse ou de soude caustique. A la fin, on distille l'alcool libre, on lave d'abord le résidu dans la cornue avec de l'eau et on le reprend ensuite par un acide (par l'acide chlorhydrique ou

l'acide acétique), et l'on obtient ainsi le sel correspondant d'éthylmauvaniline. Au lieu d'une cornue de verre on peut aussi employer un appareil comme celui dont on se sert pour le violet Hofmann. Les nuances sont d'autant plus bleues que la proportion de l'iodure d'éthyle, comparée à celle du sel de mauvaniline, est plus grande.

Violet de Paris. — Une idée, tout à fait analogue à celle que nous avons indiquée précédemment au sujet des différents modes de génération du bleu d'aniline, a également ouvert une nouvelle voie pour la production des combinaisons violettes éthylées et méthylées; d'après cette idée, au lieu de former de la rosaniline par soustraction d'hydrogène et de phényler ensuite celle-ci, lorsqu'il s'agit d'obtenir du bleu, on produit d'abord la phénylation de l'aniline et ensuite l'élimination de l'hydrogène, et dans le cas qui nous occupe on commence par éthyler ou méthyler l'aniline, puis avec un des agents ordinairement employés, par exemple le bichlorure d'étain, on transforme l'éthylaniline ou la méthylaniline en la triamine. La fabrique de Poirrier et Chappat, de Paris, fut la première qui s'effectua sur une grande échelle la préparation des dérivés de l'aniline commerciale qui prennent naissance par substitution des radicaux alcooliques, et elle en fit des couleurs, avec lesquelles elles se présenta en 1867. Cependant il est juste de faire remarquer que Greville Williams avait signalé dès 1860 l'amylaniline comme tout à fait convenable pour la production des couleurs et que, en 1861, Ch. Lauth a publié un travail sur les dérivés colorés de la méthylaniline.

Le brevet de Poirrier et Chappat (Bardy, le chimiste de la fabrique, a beaucoup contribué à l'introduction du nouveau procédé) se divise en deux parties. La première partie de leur procédé comprend la préparation des dérivés éthylés, méthylés, etc., de l'aniline. On a montré que l'on peut produire ces dérivés en mettant en contact les iodures des radicaux alcooliques et l'aniline. Mais cette méthode ne peut pas être employée dans les fabriques à cause du prix élevé de l'iode. Les titulaire du brevet se sont adressés aux

méthodes qui ont été indiquées par Berthelot et Juncadella pour la préparation des amines éthylées, et ils ont essayé si elles ne pourraient pas être appliquées en grand. Leur espoir fut réalisé, et ils se firent breveter pour trois procédés basés sur ces recherches. L'un de ces procédés, qui consiste à mélanger de l'éther azotique (250 parties) avec de l'aniline du commerce (160 parties) et à chauffer, fut regardé par eux comme offrant trop de dangers, et pour cette raison il ne fut pas employé.

Ils se sont arrêtés aux mélanges suivants : 1° 50 ou 80 parties en poids d'alcool méthylique et 100 parties également en poids de chlorhydrate d'aniline; 2° 100 parties en poids d'aniline du commerce, 160 parties en poids de chlorure d'ammonium, et 50 ou 80 parties également en poids d'alcool méthylique ou d'esprit de bois rectifié. Ces mélanges sont chauffés pendant 3 ou 4 heures à 250 ou 300° dans un digesteur de Papin émaillé (c'est ce qu'il y a de mieux). Le deuxième mélange attaque moins le fer, ce qu'il est important de savoir dans le cas où on ne peut pas employer un vase émaillé. La décomposition de l'alcool ordinaire et la formation de l'éthylaniline s'effectuent dans des conditions tout à fait analogues, cependant il faut en général une température un peu plus élevée que pour la méthylaniline. En chauffant plus longtemps, on peut opérer à des températures plus basses que celles qui sont indiquées.

L'iodhydrate ou le bromhydrate d'aniline permettent d'employer des températures moins élevées que le chlorhydrate d'aniline, et l'opération marche beaucoup plus uniformément. Seulement, lorsqu'on se sert de l'un ou l'autre de ces sels, on donne la préférence au procédé de Hofmann.

Le produit de la réaction est lavé plusieurs fois avec une lessive de soude caustique, qui décompose les sels de méthylaniline ou d'éthylaniline formés. L'huile qui se sépare est soumise à une seule distillation, et elle est suffisamment pure pour la fabrication de la matière colorante violette. Si l'on soumet au même procédé le premier produit de cette réaction, il se forme de la diméthylaniline, tandis que le

produit de la première réaction est le plus souvent de la monométhylaniline.

La deuxième partie du brevet concerne la transformation de ces anilines substituées en matière colorante. Dans ce but, on mélange avec 5 ou 6 fois son poids de bichlorure d'étain anhydre, en agitant fortement, le produit obtenu qui se compose de méthylaniline et de diméthylaniline. Le mélange est d'abord chauffé à 100°, jusqu'à ce que au bout de quelques heures il soit devenu solide et dur. Lorsqu'on trouve que la réaction est terminée, ce dont on s'aperçoit facilement avec un peu d'exercice, on laisse réfroidir; le produit est la nouvelle matière colorante. Si l'on interrompt le chauffage avant que la transformation de la méthylaniline en matière colorante soit complète, on trouve dans le vase, outre les sels de protoxyde et de bioxyde d'étain, une masse noire goudronneuse. On débarrasse la couleur de toutes ces matières étrangères en faisant bouillir la masse avec de la soude caustique et en la lavant; la base de la matière colorante reste avec une couleur foncée. On peut régénérer la couleur en ajoutant un acide quelconque.

A la place du bichlorure d'étain on peut aussi employer le bichlorure de mercure; on a trouvé que l'acide arsénique était trop difficile à manier. On trouve dans une addition faite plus tard au brevet la recette suivante : on prend :

Sulfate de méthylaniline.	100	parties en poids.
Chlorate de potasse pulvérisé.	100 ou 150	—
Eau.	100 ou 150	—

et l'on chauffe pendant plusieurs heures à 160°.

Les réactions qui se produisent lorsqu'on se sert de cette recette sont les suivantes : le chlorate de potasse se dissout peu à peu, il se forme du sulfate de potasse par suite de la décomposition mutuelle des deux sels, l'acide chlorique se décompose et la matière colorante se produit par absorption d'oxygène, phénomène qui est accompagné d'une élimination d'hydrogène et de la combinaison de l'acide chlorhy-

drique formé avec la matière colorante. La couleur obtenue est très soluble dans l'eau, même à froid.

La *composition* de cette matière colorante n'a pas encore été déterminée par l'analyse. Mais il est très probable qu'elle a une composition analogue à celle du violet Hofmann, on peut du moins regarder comme possible la formation de ce dernier corps par la nouvelle voie. Le violet de Paris est très apprécié à cause de sa pureté et de sa solubilité dans l'eau.

D'après les expériences faites autrefois par C. Lauth sur des matières colorantes qu'il obtint d'une manière analogue avec la méthylaniline, ces produits paraissent devoir donner des couleurs très intéressantes. En 1866 ce chimiste reprit ses recherches et il se fit breveter pour les perfectionnements suivants :

1° Il chauffe la méthylaniline à 120° avec la moité de son poids d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la matière colorante ait pris naissance, ou 2° à 100° avec la moitié de son poids d'azotate de cuivre, ou bien 3° il chauffe à 100° une partie d'acétate de méthylaniline avec la moitié de son poids de bioxyde de mercure. Il fait en outre remarquer qu'en chauffant plus longtemps, il se produit des nuances plus bleues. Les brevets relatifs à ces perfectionnements ont été cédés à la maison Poirrier et Chappat.

Violet de Paris benzylique. — Les violets produits par oxydation de la méthylaniline et de la diméthylaniline donnent avec le chlorure de benzyle de nouvelles couleurs violettes de plus en plus bleues.

A la suite du violet de Paris nous devons mentionner les matières colorantes obtenues récemment par Girard et de Laire par l'action des corps oxydants sur les monamines tertiaires mixtes, comme le méthyldiphénylamine, la benzydiphénylamine, la benzylphényltoluylamine, la benzylditoluylamine. La méthyldiphénylamine donne un violet très bleu ou plutôt un bleu violacé très beau, la benzyldiphénylamine des matières colorantes bleues et vertes.

Pour préparer ces différentes couleurs, il suffit, d'après Girard et de Laire, d'abandonner l'une des monamines précédentes pendant 4 ou 5 jours à une température de 45 à 70°, avec un des mélanges oxydants employés dans la préparation du noir d'aniline. Sur des plateaux en cuivre superposés dans une étuve chauffée à la vapeur, on place :

3kil,000 de chlorhydrate de méthylbenzylphénylamine,
1 ,000 de sulfate de cuivre,
0 ,200 de chlorate de potasse,
20 ,000 de sable non calcaire (sable siliceux de Fontainebleau).
2 ,000 de chlorhydrate d'essence de térébenthine.

L'étuve est disposée de façon à ce que l'air puisse y circuler librement; on y maintient toujours un excès d'humidité en y injectant un peu de vapeur, enfin on remue fréquemment le mélange. On considère l'opération comme terminée lorsque toute la masse a pris un aspect mordoré et qu'on n'aperçoit plus de corps huileux. Le produit est alors traité à deux ou trois reprises par l'eau bouillante, qui enlève les sels métalliques solubles. Afin de dissoudre la matière colorante mélangée au sable, on se sert d'alcool ou d'acide chlrorhydrique fort. Lorsque le sable est bien épuré, on réunit toutes les solutions colorées et on les distille, si l'on s'est servi d'alcool, ou bien on les étend avec de l'eau et on les précipite par le sel marin, si c'est l'acide chlorhydrique que l'on a employé. La matière colorante ainsi obtenue est ensuite transformée en bases par un traitement au moyen de la soude ou de la potasse. La base lavée à l'eau est reprise par l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique et ainsi transformée en chlorhy-

drate ou en acétate. Ces sels sont solubles dans l'eau et teignent en bleu violet.

C'est exactement le même procédé qui est employé aujourd'hui pour la fabrication du violet Poirrier au moyen des méthylanilines et déméthylanilines.

Matières colorantes violettes obtenues par l'action d'agents oxydants.

Violet de Perkin, mauvéine, aniléine (anciennement *indisine, pourpre d'aniline*). — W. H. Perkin est le premier chimiste qui prépara en grand une matière colorante avec l'aniline et qui la livra à l'industrie pour la teinture et l'impression des tissus. Pour garantir sa découverte, il prit une patente provisoire dès le mois d'août 1856. Il se fit breveter définitivement en Angleterre et en France dans les années 1857 et 1858. La patente primitive de Perkin décrit de la manière suivante la préparation de cette matière colorante violette : on mélange une solution saturée froide de sulfate d'aniline du commerce avec une égale quantité d'une solution saturée froide bichromate de potasse, dont la richesse en potasse est exactement suffisante pour donner, avec l'acide sulfurique du sel d'aniline, un sulfate neutre, et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 10 ou 12 heures. Au bout de ce temps on verse le tout sur un filtre, avec de l'eau on élimine le sulfate et l'on dessèche ensuite le résidu à 100°. Cette masse noire sèche et débarrassée d'une substance brune résineuse avec du naphte de houille ou de pétrole; après l'évaporation du naphte adhérent, on dissout la masse dans l'alcool ou de l'esprit de bois et l'on évapore l'excès du dissolvant.

Perkin a décrit dans ces derniers temps un autre procédé pour la purification du précipité qui se produit lorsqu'on mélange une solution saturée à froid de bichromate de potasse avec une solution également saturée à froid de sulfate d'aniline. Il indique maintenant 1 ou 2 jours pour le temps que doit durer la réaction. La poudre noire précipitée est rassemblée sur un filtre et desséchée. D'après l'ancienne méthode on perdait toujours une grande quantité de sulfate et d'alcool. L'élimination de la substance résineuse ne s'effectue plus maintenant par solution dans le naphte, on se sert dans ce but d'une solution étendue d'esprit de bois que l'on verse sur la matière. Cet esprit de bois étendu ne dissout que très peu du corps, résineux, mais il absorbe toute la matière colorante. La solution dans l'esprit de bois est soumise à l'évaporation dans un appareil distillatoire dans le but de recueillir le dissolvant. A la solution aqueuse de la matière colorante qui reste, on ajoute de la soude caustique qui précipite la couleur. On rassemble le précipité sur un filtre, on le lave un peu avec de l'eau, on le laisse égoutter, et on le livre au commerce sous forme d'une pâte ou à l'état sec.

On doit à A. Schlumberger une description exacte de la méthode de préparation du violet de Perkin. Il s'agit du procédé qui fut introduit dans la fabrique de couleurs de J. Müller et Cie (maintenant J. Geigy et Cie) de Bâle, et dont voici la description dans ce qu'elle a d'essentiel. On dissout 4 kilogr. d'aniline dans 2 kil. 120 d'acide sulfurique anglais et 60 litres d'eau que l'on verse dans une cuve d'environ 400 litres de capacité, on chauffe à la vapeur jusqu'à dissolution complète du sel d'aniline, on laisse refroidir et ensuite on y fait couler, sous forme d'un filet mince et en agitant continuellement, une solution refroidie de 6 kil. 360 bichromate de potasse dans 40 litres d'eau. La masse devient noire ; on la brasse de temps en temps pendant deux jours, puis on y verse de l'eau bouillante, jusqu'à ce que la cuve soit pleine. Au bout de quelque temps de repos, on décante le liquide, on agite plusieurs fois le précipité avec de l'eau, on le laisse

reposer et ensuite on le porte sur un filtre. Sur ce filtre on le lave avec un eau acidulée avec de l'acide sulfurique et marquant 2° Baumé. Après les lavages acides, on fait 8 ou 10 macérations à l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne s'écoule plus jaune.

Le résidu peut maintenant être encore purifié de différentes manières, ce que l'on fait en le traitant par l'eau ou par l'alcool et en précipitant ensuite la matière colorante de la dissolution.

Schlumberger fait remarquer que quelquefois on obtient en été un peu moins de précipité noir et de matière colorante qu'en hiver, et il attribue ce fait à la difficulté qu'on a en été de refroidir suffisamment les liquides avant de les mélanger. Schlumberger recommande en outre d'employer une aniline ayant tout au plus une densité de 1,007.

Comme rendement moyen, il indique 70 0/0 de matière colorante violette sous forme d'une pâte, qui contient 10 0/0 de matière colorante sèche.

Autres méthodes de production du violet d'aniline au moyen des agents oxydants.

Tabourin et les frères Franc mélangent (à la place du sulfate d'aniline) le *chlorhydrate d'aniline* avec du bichromate de potasse; du reste, leur procédé ne diffère pas essentiellement de celui de Perkin.

Greville Williams emploie des équivalents égaux de sulfate d'aniline et de permanganate de potasse.

Kay mélange ensemble 50 parties en poids d'aniline, 48 parties en poids d'acide sulfurique d'une densité de 1,85 étendues avec 14 parties d'eau et 200 parties également en poids de peroxyde de manganèse pulvérisé, et il élève à 100° la température du mélange. Le produit ainsi obtenu a été nommé *harmaline*.

Price prépare, sous les noms de violine, ou de pourpre

foncé, de purpurine et de roésine, plusieurs couleurs bleues ou violet-rouge en mélangeant de l'aniline avec un excès d'acide sulfurique étendu d'eau (2 équivalents et du peroxyde de plomb et en chauffant à 100°).

Guignon prétend obtenir une couleur violette en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans de l'aniline.

Ch. Lauth se sert de l'acide arsénique. Ce procédé ressemble complètement à celui de Girard et de Laire pour le bleu et le violet.

Les procédés dans lesquels la formation de la matière colorante violette est produite par le chlore, sous forme d'eau de chlore, de chlorure de chaux, de chlorure alcalin, sont les suivants :

Bolley a montré en 1858 que par l'action de l'eau de chlore sur l'aniline on obtenait des dissolutions violettes, desquelles la matière colorante peut être précipitée, mais qui peuvent aussi être employées directement pour teindre.

Beale et Kirkham se firent breveter en Anglerre, au mois de mai 1859, pour un procédé basé sur l'observation précédente.

Depouilly et Lauth ont fabriqué un violet d'aniline d'après un procédé breveté en France en 1860 (et qui consiste à mélanger une solution d'un sel d'alinine avec une solution de chlorure de chaux).

Smith prit en Angleterre en mars 1860 un brevet provisoire pour un violet, que l'on obtient en faisant agir de l'eau de chlore sur une solution aqueuse d'aniline saturée, et fit breveter définitivement le procédé au mois d'avril de la même année.

Coblentz fut breveté en France, le 23 mars 1860, pour un procédé d'après lequel on obtient un violet par l'action du chlorure de chaux, du chlorure de soude ou du chlorure de potasse sur l'aniline.

J. Dale et H. Caro prirent en Angleterre, le 26 mai 1860,

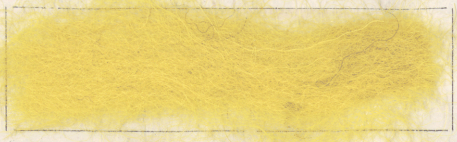
une patente pour une méthode de préparation du violet d'aniline ou d'un autre sel de cette base et 6 équivalents de perchlorure de cuivre ou d'un autre sel soluble de bioxyde de cuivre avec 6 ou 12 parties d'un chlorure alcalin.

G. Philippe fut breveté en France (janvier 1864) pour la préparation d'une couleur violette avec 300 parties de vitriol vert, 100 parties d'aniline et 40 parties de chlorure de chaux en solution dans l'eau.

Presque toutes ces méthodes sont incertaines et peu avantageuses au point de vue du rendement; c'est pourquoi elles n'ont pas été adoptées dans la fabrication du violet d'aniline. Parmi les méthodes qui reposent sur l'emploi des agents oxydants, que ceux-ci soient des corps cédant directement de l'oxygène ou des substances abandonnant du chlore, il n'y a que celle de Perkin qui soit l'objet d'applications étendues; des autres méthodes, celle de Dale et Caro serait la plus convenable. Le procédé proposé par R. Smith dans ses patentes, procédé qui consiste à produire un violet avec du prussiate rouge de potasse et de l'aniline, et que l'on doit également ranger au nombres des méthodes par oxydation, n'a pas été non plus accueilli plus favorablement dans la fabrication des couleurs.

Jaunes d'Aniline.

De toutes les matières colorantes jaunes dérivées de l'aniline, et il y en a un certain nombre, la mieux connue, parce qu'elle a été étudiée par M. Hofmann à la fin de décembre 1862, c'est celle que M. Nicholson, découvrit dans les produits secondaires de la fabrication de la fuchsine. Elle fut introduite dans le commerce par la maison Simpson, Maules et Nicholson, de Londres, sous le nom de *Phosphine* que M. Hofmann a changé en celui de *Chrysaniline* à cause du magnifique jaune d'or qu'elle donne à la soie et à la laine. Elle porte aussi les noms de jaune et d'orange d'aniline, d'aurine.



Elle se présente sous forme de poudre fine, ressemblant tout à fait au chromate de plomb récemment précipité, amorphe, à peine soluble dans l'eau qu'elle colore faiblement, mais très soluble dans l'alcool et l'éther.

Cette matière jaune est une base organique bien définie, $C^{40}H^{17}Az^{5}$, qui forme avec les acides deux séries de composés salins parfaitement cristallins. L'azotate est surtout remarquable par son insolubilité dans l'eau et la facilité avec laquelle il cristallise en aiguilles d'un rouge de rubis.

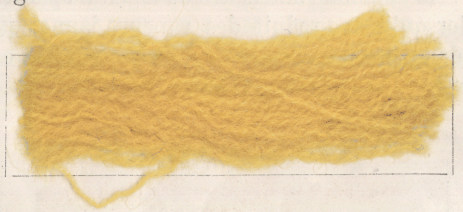
La chrysaniline paraît être isomérique avec la chrysotoluidine, autre base alcaline qui prend naissance dans les mêmes circonstances lorsqu'on agit sur l'aniline commerciale qui renferme toujours de la toluidine, ainsi que je l'ai déjà dit.

Le procédé à l'aide duquel on l'isole des nombreux produits se trouvant dans la matière brute obtenue par la réaction de l'acide arsénique sur l'aniline d'après la méthode de MM. Girard et de Laire pour la fabrication de la fuchsine, est trop compliqué pour qu'il soit utile de vous l'indiquer.

En faisant réagir sur les sels de rosaniline l'acide hypoazotique gazeux, M. Max. Volgel a vu se produire comme résultat final une matière colorante orangée insoluble dans l'eau froide, colorant l'eau bouillante et les acides concentrés en jaune d'or et les alcalis concentrés en bleu. Cette matière, nommée par son inventeur Zinaline, a pour formule $C^{40}H^{18}Az^{2}O^{6}$. Sa solution alcoolique teint la soie et la laine en beau jaune à reflet rougeâtre, que l'air et la lumière n'altèrent pas, mais que l'ammoniaque fait virer au rouge.

Lorsqu'on triture un mélange de chlorhydrate de rosani-

line, de stannate de soude et d'acide chlorhydrique ou mieux d'acide acétique concentré, on voit la couleur rouge disparaître et faire place à du jaune que l'on peut séparer par l'alcool de l'acide stannique devenu libre. Ce jaune desséché se présente sous forme d'une masse résineuse foncée, insoluble dans l'eau, mais dont la solution alcoolique teint les tissus animaux en jaune. Ces faits ont été découverts en 1863 par M. Hugo Schiff de Bâle.



Une autre matière jaune se produit, d'après M. Scheurer-Kestner, lorsqu'on soumet le violet d'aniline dissous dans l'acide chlorhydrique à l'action des corps réducteurs, tels que l'étain, par exemple. De bleue qu'elle était, la liqueur devient d'un jaune franc, et en l'additionnant de sel marin on en précipite un composé qui ressemble à du chromate de plomb; en le lavant avec de l'alcool, on sépare la matière colorante de l'oxyde d'étain. Ce jaune, soluble dans l'eau, est facilement altérable. Sa solution acétique teint la soie et la laine en jaune orangé, qui prend peu à peu à l'air une teinte rouge vineuse.

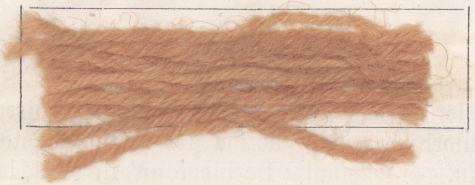
Bruns d'Aniline. (1)

On connaît plusieurs matières, colorant les fibres textiles en brun, en marron, en grenat, qui dérivent de l'aniline commerciale ou des sels de rosaniline. La première de ce genre a été signalée en 1863 par M. Perkin; c'est un produit secondaire de la réaction qui donne naissance à l'indisine ou mauvéine.

(1). Girardin.

Une autre a été découverte peu de temps après par MM. Girard et de Laire, qui l'ont obtenue de la manière suivante :

On chauffe à 240° quatre parties en poids de chlorhydrate d'aniline anhydre et une partie de fuchsine sèche ; on maintient le tout à l'ébullition jusqu'à ce que la couleur, qui est d'abord d'un beau rouge violacé, passe brusquement au marron ; cela demande une heure ou deux. L'opération touche à sa fin lorsqu'il se produit des vapeurs jaunes qui se condensent dans les parties froides de l'appareil ; on sent en même temps une odeur alliacée caractéristique.



Le brun ainsi obtenu, dit *Bismarck*, est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique. Il est précipité de ses dissolutions par les alcalis et les sels neutres en solution concentrée, ce qui permet de le purifier. Il est alors propre à la teinture et donne de fort belles nuances sur la soie et surtout sur la peau.

On obtient encore des bruns en faisant réagir sur la rosaniline soit l'acide formique (procédé de M. F. Wise), soit l'acide salycilique (procédé de M. R. Smith) ; mais ces procédés ne sont pas très économiques.

Noir d'Aniline. (1)

Aux couleurs si variées dérivant de l'aniline est venue s'ajouter, vers la fin de 1862, une nouvelle couleur plus

(1) Girardin.

modeste, mais peut-être encore plus utile, car elle a le double privillége d'être à la fois très belle et très solide, et de différer essentiellement, par la réunion de ces deux qualités, des autres matières colorantes précédemment décrites, dont la solidité est, il faut bien le dire, fort inférieure à leur éclat.

Mais ce noir d'aniline n'est pas encore connu dans sa nature chimique, malgré les nombreux travaux dont il a été l'objet depuis une dizaine d'années; on doute fort que ce soit une espèce chimique définie; on incline à le regarder comme un mélange de plusieurs matières colorantes distinctes.

Quoi qu'il en soit, on ne peut, quand il est produit, l'appliquer sur les tissus; il y adhérerait mal; il faut le former de toutes pièces sur ceux-ci avec des matériaux solubles et incolores dont on les imprègne. Ceux-ci, par suite d'une réaction chimique s'exerçant dans l'intérieur des fibres textiles, donnent une couleur noire qui les pénètre et y adhère fortement, absolument comme le fait l'indigo redevenu bleu et insoluble par l'oxydation de l'indigo blanc.

C'est à M. John Lightfoot, d'Accrington, qu'est due la découverte du noir d'aniline. Ce chimiste anglais fit breveter son procédé en France, en janvier 1863, et il en céda l'exploitation à MM. Muller et Cie, de Bâle, au mois d'avril de la même année. Ce procédé consiste à imprimer sur coton un mélange de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de potasse, de bichlorure de cuivre, de sel ammoniac, d'acide acétique et d'empois d'amidon, et à exposer les pièces à une température de 30° dans les chambres d'oxydation.

Sous l'influence de la chaleur, de la vapeur d'eau et des trois agents oxydants : chlorate, sel de cuivre et air, dont la réunion est indispensable, le mélange imprimé, qui n'a d'abord aucune couleur, prend peu à peu une teinte verte, mais qui, après trente-six heures, est assez intense pour paraître d'un noir foncé. Ce résultat étant obtenu, on lave les pièces dans une eau faiblement alcaline.

Cette nouvelle couleur immédiatement employée en Angleterre, en Suisse, en Allemagne et en France, à cause de sa beauté, ne tarda pas à être abandonnée en Alsace d'une manière presque complète en raison des inconvénients très graves que présente son application. En effet, le mélange qui lui donne naissance attaque les racles d'acier et les rouleaux à cause de son acidité et des sels de cuivre qu'il renferme, et comme la réaction chimique qui engendre la couleur ne tarde pas à se produire à la température ordinaire avant l'impression, il ne peut plus dès lors y avoir fixation de noir.

On a fait beaucoup d'efforts pour surmonter ces difficultés. MM. Camille Kœchlin, Cordillot, Lauth, Paraf et Rosenstiehl ont apporté des modifications heureuses au procédé primitif. De tous les moyens proposés, c'est certainement celui de M. Lauth (publié en novembre 1864) qui est le plus pratique. Il consiste essentiellement dans la substitution au bichlorure de cuivre du sulfure de ce métal qui est insoluble, idée heureuse, dont l'impression des toiles a fait son profit dans d'autres circonstances.

Voici, comme exemple, une des recettes les plus employées. On prépare isolément les deux mélanges suivants que l'on cuit à la manière ordinaire:

I		II	
Sulfure de cuivre en pâte.	150 gr.	Chlorhydrate d'aniline. . .	400 gr.
Amidon	500	Chlorate de potasse	150
Eau	2500	Sel ammoniac.	50
		Amidon grillé.	650
		Gelée de gomme adragante.	1/2 lit.
		Eau	925 gr.

Après leur refroidissement, ces deux compositions sont mélangées, et l'impression s'en fait à la manière accoutumée. Les pièces sont ensuite suspendues dans les chambres d'oxydation (entre 20 et 30°), pour que le noir se développe.

Au bout de vingt-quatre heures, l'effet est produit; on lave alors les pièces.

Vous comprenez que le sulfure de cuivre, étant insoluble, n'attaque ni les racles ni les rouleaux; il ne devient sulfate qu'au moment voulu et sous l'influence oxydante. Le mélange à imprimer, ne contenant à l'état soluble que du chlorate de potasse, du chlorhydrate d'aniline et du sel ammoniac, peut être préparé d'avance et se conserve très longtemps sans altération; son prix est faible : 90 cent. le litre; enfin il n'affaiblit pas les tissus.

M. C. Kœchlin a montré qu'il y a de grands avantages à substituer le tartrate d'aniline au chlorhydrate, parce que le premier est d'une innocuité absolue pour les tissus, même les plus délicats, et qu'il n'attaque pas les mordants à côté desquels il peut se trouver placé. Seulement on doit augmenter considérablement dans la composition de la couleur la proportion du sel ammoniac, afin que pendant la réaction qui s'effectue sur le tissu entre ce sel et le tartrate d'aniline il y ait production de chlorhydrate d'aniline pour rentrer dans les conditions ordinaires du procédé de M. Lauth.

La rapide adoption de ce procédé dans la presque totalité des fabriques d'indiennes de l'Alsace prouve tous les avantages qu'il offre. Grâce à lui, l'impression des toiles peintes s'est enrichie d'un noir nouveau, d'un aspect velouté, très riche, plus solide que l'étoffe même. Ce noir, résistant aux opérations de la teinture en garance et à celles que nécessite la production des roses et rouges garancés, résistant également à la plupart des oxydants et étant de plus inaltérable dans les bains les plus acides comme les plus alcalins, peut être associé à un grand nombre d'autres couleurs, et son emploi a donné naissance à divers genres d'impression qui n'avaient pas encore été réalisés avant sa découverte.

Outre ce noir qui est connu en Allemagne sous les noms d'indigo noir et de noir d'indigo, on en connaît deux autres modifications, savoir :

Le noir de Lucas ou noir de Petersen, qui est une masse

fluide, noire, composée de chlorhydrate d'aniline et d'acétate de cuivre, que l'on imprime mélangée avec de l'empois. La couleur se fonce d'elle même, à l'air, mais on accélère l'oxydation en suspendant les tissus dans un milieu humide chauffé à 40°;

Le noir des frères Heyl de Berlin, qui, après avoir été mélangé d'albumine, est imprimé et fixé au moyen de la vapeur.

Tous les noirs d'aniline ne se ressemblent pas, au moins dans leurs propriétés : les uns résistent plus ou moins bien à l'action de la lumière et des divers agents chimiques; d'autres verdissent plus ou moins facilement au contact d'un air chargé d'émanations acides ou sulfureuses.

D'après M. Brandt, un noir qui se développe en présence d'un excès d'aniline est toujours plus solide qu'un noir de même concentration qui se développe en présence d'un excès d'acide. Dans ce dernier cas, le noir verdit très facilement et ne supporte pas l'action du chlore; il est d'un bleu foncé violacé, tandis que, dans le premier cas, le noir produit est brun et très solide, mais il n'est pas aussi beau que celui qui résulte du mélange de ces deux sortes de noir. Pour avoir un beau noir, il faut que le mélange des deux nuances soit calculé de manière à obtenir à la fois le maximum de vivacité et le maximum de solidité. Cela dépend de la proportion de chlorate que contient la couleur, et il est préférable, d'après M. Brandt, de substituer au chlorate de potasse le chlorate d'aniline, en diminuant alors la quantité de l'autre sel d'aniline correspondant à l'aniline du chlorate de même base.

Leur noir d'aniline actuel pour l'impression se compose en réalité de deux noirs, dus à deux réactions différentes : l'un, noir brun dérivant des substitutions chlorées de la base; l'autre, noir bleu, provenant de l'oxydation du sel de cette même base.

Quoi qu'il en soit, lorsque les noirs d'aniline verdissent par les acides, un simple lavage à l'eau, et surtout à l'eau

alcaline, suffit pour les ramener à leur couleur primitive. La décoloration qu'ils éprouvent de la part des agents réducteurs n'est que transitoire et l'action oxydante de l'air la fait bientôt cesser.

Ces noirs d'aniline sont donc supérieurs à tous les autres noirs employés en teinture et en impression. Mais ce n'est que pour les fibres végétales qu'ils manifestent une affinité prononcée. C'est uniquement d'abord par voie d'impression qu'on les a utilisés; leur emploi en teinture a été plus difficultueux. M. C. Kœchlin a réussi le premier à obtenir des noirs unis sur coton et sur soie en remplaçant le sulfure par le bichlorure de cuivre et en suivant les proportions ci-après pour le bain :

Aniline,	1
Acide chlorhydrique,	2
Chlorate de potasse,	1
Bichlorure de cuivre,	1
Sel ammoniac,	1
Eau	20 à 30

Après avoir bien imbibé les tissus dans ce bain, on les étend dans des étuves à basse température et on les lave vingt-quatre heures après.

Postérieurement, en 1871, M. Persoz fils a réussi à teindre en noir tous les tissus de coton et de laine en tirant parti de la réaction qu'exerce le bichromate de potasse sur les sels d'aniline; elle donne lieu à une oxydation très énergique et à la formation rapide d'un abondant précipité noir. MM. Paraf-Javal, de Thann, avaient bien, dès 1865, essayé de teindre les tissus de coton par le simple passage de l'étoffe dans une solution contenant les deux agents précités; mais cette manière d'opérer, excellente en théorie, présentait dans la pratique des difficultés insurmontables, qui devaient, malgré bien des efforts, la faire abandonner complètement. Car, ou les liquides étaient très étendus, et alors on ne pouvait arriver au noir, ou ils étaient concentrés, et au bout de quelques instants le noir se précipitait dans le bain.

M. J. Persoz a résolu le problème en faisant arriver sur

le tissu en mouvement les deux dissolutions successivement ou d'une manière simultanée, mais dans ce grand état de division qui est connu sous le nom de *pulvérisation des liquides* et que M. Ch. Depouilly a ingénieusement appliqué dans l'industrie. La réaction, quoique très rapide, ne l'est cependant pas assez pour déterminer la production du noir avant que les liquides puissent se mélanger intimement sur la fibre et bien l'humecter.

Des nombreuses expériences de M. J. Persoz, il résulte :

1° Que les sels d'aniline à employer de préférence sont le chlorhydrate, le sulfate et l'azotate acides;

2° Que pour composer le bain d'aniline les meilleures proportions à employer sont :

	Pour le chlorhydrate.	Pour le sulfate,	Pour l'azotate.
Acide du commerce,	30 gr,	10 gr.	30 gr.
Aniline	10	10	10
Eau	200	200	200

3° Que le sulfate d'aniline ayant une tendance à donner des noirs roux, le chlorhydrate et l'ozotate des noirs à reflets violets ou bleus, il est préférable d'employer un mélange à volumes égaux de sulfate et de chlorhydrate, qui donne du noir plus pur;

4° Que le bain de bichromate ne doit pas contenir moins de 80 grammes de sel par litre;

5° Que l'on peut indifféremment foularder d'abord le tissu en bichromate et pulvériser immédiatement après le sel d'aniline, ou agir dans un ordre inverse, mais dans tous les cas, il est bon de faire agir sur la toile bien tendue une brosse horizontale animée d'un mouvement de va et vient vertical pour que les liquides pénètrent isolément et bien également le tissu.

Gris.

M. Castelhaz a breveté la préparation d'un gris d'aniline dont la constitution et la composition sont encore inconnues,

mais qui doivent être analogues à celles du bleu de M. Lauth.

Le procédé qu'il emploie est le suivant : il dissout dix kilog. de mauvéine en pâte dans onze kilog. d'acide sulfurique à 66°. Lorsque la solution est complète, il ajoute six kilog. d'aldéhyde. La réaction est abandonnée à elle-même pendant quatre ou cinq heures. Au bout de ce temps, on la verse dans l'eau. Le gris se dissout; sa solution est filtrée et précipitée par le sel marin. Ces précipitations et dissolutions alternatives sont répétées deux ou trois fois pour achever de purifier le produit. Cette matière colorante teint en joli gris de lin, mais son prix de revient est assez élevé.

Dans le cours de l'ouvrage, nous parlerons encore de différents produits tirés de la houille, en indiquant en même temps leur mode d'emploi. Nous traiterons les *Grenats, résidus de Fuchsine*, *Cerises*, *Grenats épurés*, dont on fait un si grand emploi dans l'industrie.

Nous nous occuperons des *Bleus spéciaux pour coton*, fabriqués par MM. Ibeyra et Baldamus. Nous donnerons quelques spécimens d'un colorant appelé *Xanthine* trouvé par M. Schlumberger, chimiste, dont nous avons eu l'occasion de parler plusieurs fois dans cet ouvrage, et à qui nous devons l'idée de la préparation des couleurs.

FALSIFICATION & ALTÉRATION

DES MATIÈRES TINCTORIALES

ET MOYENS DE LES RECONNAITRE

Ce chapitre, tiré en grande partie de l'ouvrage de M. P. A. Bolley, traduit par M. Gautier : *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques*, sera du plus grand intérêt pour le lecteur. Nous ne pouvons que lui recommander le travail si complet du célèbre chimiste.

Détermination de la valeur des matières colorantes du commerce

Méthodes en usage. — Les substances dont se servent le teinturier et l'imprimeur sur étoffes ne sont pas ordinairement des matières colorantes pures, mais des drogues brutes ou des extraits de celles-ci, et ces deux sortes de corps peuvent être constitués par des mélanges de substances d'espèces très différentes. Il n'y a que très peu de matières colorantes, comme par exemple, l'acide picrique et l'outre-

mer, qui soient des produits de fabrication chimique et non des résidus. Bien qu'en général la valeur d'une couleur brute ou préparée pour les usages de la teinture dépende de sa richesse en pigment pur, la notion de cette richesse ne constitue pas dans tous les cas une indication suffisante pour permettre de juger avec certitude la valeur de la matière : en effet, à côté du pigment pur, la substance colorée renferme d'autres éléments qui sont employés en même temps que celui-là, et, que ces éléments s'y trouvent naturellement ou qu'ils y aient été ajoutés, leur présence peut être nuisible ou bien au contraire avoir une certaine utilité. Si la drogue contient des substances de ce genre, qui sont susceptibles de troubler l'effet qu'elle doit produire lorsqu'on la met en usage, et si en même temps elle est riche en pigment pur, elle peut n'avoir qu'un avantage tout à fait illusoire sur une autre drogue plus pauvre en matière colorante.

C'est pourquoi il pourrait être rationnel de déterminer la *richesse en matière colorante pure*, mais au point de vue de la *pratique pure* cette méthode n'a aucune espèce de valeur. Du reste, l'extraction, la purification et la détermination du poids du principe colorant constituent dans la plupart des cas une opération difficile et très longue, et cette circonstance est déjà suffisante pour s'opposer à ce que la méthode en question puisse répondre au but tout spécial que l'on cherche à atteindre. C'est pourquoi on a substitué à cette manière d'opérer des méthodes plus simples qui naturellement ont les imperfections du procédé plus complet que l'on vient d'indiquer, mais qui en outre dans la plupart des cas sont susceptibles de donner lieu à d'autres erreurs.

Dans ces méthodes on suit deux voies différentes :

1° On se contente de préparer et de déterminer le poids du pigment incomplètement purifié;

2° On appécie la richesse en pigment de la matière colorante d'après l'intensité de la coloration de ses dissolutions, ou bien en mesurant l'énergie avec laquelle elle produit d'autres réactions. Sont compris dans ces méthodes :

a. Les essais avec le *colorimètre;*

b. La production de *précipités* à l'aide de réactifs (on produit des laques, et on en détermine le poids, ou bien on note la quantité du réactif précipitant);

c. Les procédés qui consistent à *décomposer le pigment* au moyens de liquides tirés; dans ce cas la richesse en matière colorante est proportionnelle à la quantité de liqueur normale employée.

Il sera question plus loin de la méthode indiquée en 1; on comprend qu'elle doit donner des résultats très incertains, parce que lors de la détermination du poids on pèse avec le pigment tout ce qui réagit comme celui-ci en présence du réactif employé pour la préparation.

Le procédé 2 *a* peut donner lieu à de graves erreurs, parce que les *nuances* des solutions aqueuses, alcooliques, alcalines, acides, etc. de deux drogues colorées, dont l'une est considérée comme normale, sont quelquefois différentes, et cette différence a pour conséquence de rendre difficile la comparaison du *degré* de la *coloration.* Les liqueurs normales s'altèrent quelquefois avec le temps, de telle sorte qu'à chaque expérience on est obligé d'en préparer une nouvelle. Enfin on aurait trouvé que pour quelques dissolutions la diminution de l'intensité de la coloration n'est pas en raison directe de celle de la matière colorante. Cette méthode, ainsi que les instruments qu'elle nécessite, seront décrits avec détails dans le paragraphe suivant.

Le procédé 2 *b* n'a été indiqué que pour un petit nombre de cas; la composition des laques étant, comme on le sait, extrêmement variable, on ne peut pas prétendre arriver à une grande exactitude.

L'inconvénient le plus grand du procédé 2 *c* réside dans cette circonstance, que les moyens de décomposition, qui ordinairement sont des liquides tirés ayant des propriétés oxydantes très énergiques, comme le chlorure de chaux, le chromate de potasse, le caméléon, le cyanure, de fer et de

potassium, etc., agissent aussi sur d'autres matières organiques contenues dans la solution à essayer (et celle-ci referme toujours); par conséquent, on emploie d'autant plus de liquide normal que la solution du pigment soumise à l'essai renferme une quantité plus grande de substances étrangères de ce genre. Il y a quelques cas isolés dans lesquels cette erreur est sans grande importance.

On ne doit donc pas s'attendre à obtenir, à l'aide des méthodes indiquées jusqu'ici, un résultat donnant une idée exacte de la nature et de la valeur de la substance colorée soumise à l'examen.

Le procédé indiqué sous le nom de *teinture d'épreuve* fournit des indications plus directes qui font connaître immédiatement au praticien ce qu'il veut savoir. Abstraction faite de toutes les questions chimiques et des expériences sur lesquelles elle est basée, cette méthode a pour but de déterminer quelle valeur a la marchandise au point de vue industriel. Elle est la reproduction en petit de ce qu'on exécute dans la pratique, aussi devra-t-elle être modifiée suivant les exigences de celle-ci; ainsi, par exemple, une drogue qui ne sert que pour la teinture de la laine doit être essayée sur la laine et en procédant comme l'industriel qui s'occupe de teindre cette substance. On donnera plus loin les indications générales qui se rapportent à ce procédé. Ce qu'il y a à dire pour les autres méthodes, à l'exception de la méthode colorimétrique, peut très facilement être indiqué à propos des cas spéciaux dans lesquelles elles sont employées.

Méthodes colorimétriques. — On a proposé différentes dispositions pour les instruments au moyen desquels on peut mesurer l'intensité de la coloration d'une solution de matière colorante. On désigne généralement ces instruments sous le nom de *colorimètres*. A l'aide de tous les colorimètres on ne peut arriver qu'à des résultats comparatifs, c'est à dire qu'une dissolution dont la richesse est connue, ou *solution normale*, doit être placée à côté de la liqueur soumise à l'essai, et l'on ramène l'intensité de la coloration de cette

dernière à celle de la solution normale. La mesure de l'intensité de la coloration peut être effectuée de deux manières distinctes.

1° On étend un volume connu du liquide coloré à essayer avec un volume mesurable d'eau et d'alcool (suivant la nature du liquide), jusqu'à ce que l'intensité de sa coloration soit tout à fait semblable à celle de la solution normale.

2° Pendant que l'on regarde à travers la couche de la solution soumise à l'examen, on fait varier l'épaisseur de celle-là jusqu'à ce que l'intensité de la coloration paraisse tout à fait égale à celle du liquide normal.

Le colorimètre de Houton-Labillardière est très simple. Il se compose de deux tubes de verre de 0^m, 015 de diamètre et de 0^m, 35 de hauteur, ils sont fermés par en bas, ouverts à la partie supérieure et placés tout près l'un de l'autre sur un support. Sur une longueur d'environ 0^m, 30, à partir de l'extrémité bouchée, ils sont divisés en deux parties égales. Par conséquent le point 0 se trouve à une hauteur d'environ 0^m, 15, et les 0^m, 15 qui viennent immédiatement après ce point sont divisés en 100 parties, telle sorte que le nombre 100 est situé à environ 0^m, 30 de hauteur; au dessus de ce nombre il n'y a pas d'autres divisions. La liqueur normale est versée dans l'un des tubes, et la solution à essayer dans l'autre. Comme en général le premier liquide aura une coloration un peu plus foncée qu'une solution préparée avec une égale portion d'eau (d'alcool, etc.) et la matière colorante en question, on verse les deux liqueurs dans ces tubes jusqu'au trait 0 et l'on ajoute à la solution normale de l'eau, de l'alcool, etc., en un mot du dissolvant incolore, jusqu'à ce que, après avoir agité, les deux dissolutions paraissent avoir la même coloration. Si, pour obtenir ce résultat, il a fallu ajouter de l'eau jusqu'au trait 50, c'est-à-dire si la substance normale étendue de trois volumes fournit une solution dont la coloration est la même que celle de la matière essayée étendue de deux volumes, on en conclut que la valeur de la substance soumise à l'essai est égale aux 2/3 de celle de la substance normale.

Il est évident que cet appareil peut être très facilement remplacé par deux burettes à pinces de même calibre, graduées de la même manière et que l'on suspend l'une à côté de l'autre. Ce procédé l'emporte sur les autres, parce que l'on trouve facilement dans tous les laboratoires l'appareil nécessaire pour son exécution.

Teinture d'épreuve. Comme dans toutes les opérations de teinture on n'emploie jamais une température s'élevant au-dessus de 100° centigrades, et comme la teinture d'épreuve doit être autant que possible effectuée suivant les règles de la pratique, il est convenable de faire cette opération au bain-marie ou sur un bain de vapeur. Il faut en outre s'arranger de manière à pouvoir faire plusieurs essais en même temps, et par conséquent à opérer pour chacun d'eux tout à fait dans les mêmes conditions. Dans ce but on se sert d'une petite chaudière de fer ou de cuivre munie d'un couvercle percé de plusieurs trous ronds (4 à 10) dans lesquels on peut suspendre des verres. La chaudière est à moitié remplie avec de l'eau et chauffée directement sur un feu de charbon, ou bien elle est mise en communication avec un tube amenant de la vapeur. On place dans les verres les échantillons des tissus et de la matière colorante à essayer, ainsi que le liquide. Des verres ayant une capacité d'environ 150 à 500 centimètres cubes seront suffisants dans la plupart des cas.

Pour exécuter tous ces essais, il faut supposer que l'on ait fait d'avance une échelle de tissus ou de fils colorés, pour la préparation de laquelle on s'est servi d'une matière colorante dont la bonne qualité est certaine et que l'on doit regarder comme normale. On peut suivre deux voies différentes pour déterminer à l'aide de ce procédé la valeur d'une substance colorée.

1° On prend une série d'échantillons de la matière colorante ayant des poids différents et connus, on teint tout en même temps des morceaux d'une étoffe préparée pour cette opération, ou bien des quantités de fil dont les poids sont égaux à ceux des morceaux du tissu, et l'on compare chaque échantillon d'étoffe ou de fil avec l'échelle qui a été faite de

la même manière. On arrive ainsi à savoir si, pour produire les mêmes intensités de coloration et les mêmes tons, des quantités plus grandes ou au contraire plus petites de matière normale ont été employées.

2° On pèse une certaine quantité de la drogue, on prépare le bain de teinture et l'on épuise celui-ci en teignant des échantillons de même poids, que l'on y plonge l'un après l'autre et que l'on compte. Le nombre des échantillons employés jusqu'à l'épuisement du bain, le poids total de ceux-là et la comparaison avec l'échelle normale sont les éléments à l'aide desquels on arrive à connaître la valeur de la matière essayée.

On pourra toujours employer utilement l'une des méthodes précédentes, lorsqu'il s'agira d'essayer une matière colorante. Le choix que l'on a à faire dépend de plusieurs circonstances, qui toutes ne peuvent pas ici être examinées attentivement. Le praticien trouvera facilement celle qui lui conviendra le mieux.

Il peut arriver que l'on ait à rechercher non pas seulement la richesse d'une matière colorante, mais aussi la nuance de la couleur. Dans ce cas on peut quelquefois arriver au but à l'aide de l'impression. On broie une quantité pesée de l'extrait à essayer ou de la substance colorée (pour la fuchsine, le violet et le bleu d'aniline, etc., on prend environ un demi-gramme), avec un mucilage de gomme assez épais et on imprime un morceau de flanelle blanche avec ce mélange; lorsque la couleur est desséchée, on expose le tissu à un courant de vapeur et enfin on le lave doucement. Si l'on a procédé de la même manière avec une couleur normale, il est facile de comparer les résultats obtenus dans les deux cas.

Soit parce qu'elles sont soumises à de nombreuses falsifications comme étant des substances d'un prix élevé, soit parce qu'elles sont importantes, quelques matières colorantes ont attiré particulièrement l'attention du chimiste et de l'industriel, et des indications plus complètes que celles qui sont fournies sur les autres.

Garance, garancine, alizarine, fleurs de garance, alizarine verte.

La *garancine* est un produit de l'action de l'acide sulfurique sur la garance, l'*alizarine* ou *pincoffine* et les *fleurs de garance* sont aussi des produits qui dérivent de la même substance; celle-là se forme sous l'influence de la vapeur surchauffée et celle-ci par fermentation.

Comme la garance employée pour la teinture tous ces produits constituent des poudres, qui quelquefois sont un peu plus foncées que la garance. Par conséquent, ils peuvent être mélangés avec presque toutes les subtances qui servent à falsifier la garance. On trouve quelquefois dans celle-ci :

1. Parmi les matières minérales : de la poudre de brique, de l'ocre jaune et rouge, du sable et de l'argile jaune.

La poudre de garance contenant des matières étrangères de ce genre, craque entre les dents, et projetée dans l'eau, puis agitée rapidement, elle donne promptement naissance à un dépôt.

Girardin a trouvé que les racines desséchées à 100° centigrades de la garance,

d'Alsace.	donnaient en	moyenne	7,20 pr	100 de cendres.
d'Avignon.	—	—	8,76	—
du Levant.	—	—	9,80	—
et que				
la garance bien épurée donnait.		—	5,00	—

On doit par conséquent admettre 1° que 100 parties de poudre desséchée à 100° centigr. et pèse sèche de garance de la meilleure espèce ne doivent pas laisser plus de 5 pour 100 de cendre, lorsqu'on les brûle dans un creuset de platine jusqu'à ce que le charbon soit entièrement détruit; 2° que la cendre fournie par une égale quantité d'une poudre de qualité moindre ne pas s'élever au-dessus de 9 p. 100.

Dans les espèces suivantes d'Avignon, Girardin trouva comme valeur moyenne de

6	expér.	sur	une garance	mulle.	4	pr 100
7	—	—	—	marquée SF	12,4-20	—
18	—	—	—	SFF	7,4-23	—
4	—	—	—	SFFRF . .	12 - 16	—
3	—	—	—	SFFP . . .	10 - 10,8	—
7	—	—	—	EXTF . . .	10	—

2. Une grande quantité d'humidité. On pèse une certaine quantité de la poudre que l'on forme en mélangeant plusieurs échantillons prélevés dans différents endroits du tonneau. Cette quantité doit s'élever à environ 10 grammes. On dessèche à 100° centigr. dans le bain d'air ou dans l'étuve à eau, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids et en observant les précautions; on note la perte de poids et on la rapporte à 100 parties. On trouve quelquefois des garances qui perdent jusqu'à 24 p. 100 d'humidité. La garancine notamment est quelquefois très humide.

3. Des substances organiques peuvent aussi être mélangées avec la garance du commerce : de la sciure de bois, de coques d'amande, du son, de l'écorce de pin, du bois d'accajou, du bois de Campêche, du bois de santal et de la garance ayant déjà servi.

Des substances de ce genre peuvent quelquefois être reconnues à l'aide du microscope ou d'une forte loupe, mais ordinairement ce n'est pas le cas. Pernoud indique un procédé très convenable pour découvrir au moins une partie de ces matières. Il les divise 1° en matières colorantes : bois de Brésil, bois de Cuba, bois de Campêche, etc. et 2° en matières contenant du tannin : écorce de pin, autres écorces, etc. En répandant à l'aide d'un tamis à mailles fines la poudre de garance en question sur un morceau de papier que l'on a trempé dans une solution de bichlorure d'étain, on reconnaît la première série de ces substances, et en remplaçant le sel d'étain par une solution alcoolique de perchlorure de fer on

obtient un renseignement analogue au sujet de la deuxième série : on voit apparaître des taches rouge-cramoisi pour le bois de Brésil, violettes pour le bois de Campêche, jaunes pour le bois de Cuba, tandis que la garance ne produit qu'une coloration jaune peu intense. Les substances contenant du tannin donnent avec la solution alcoolique de perchlorure de fer des taches noires-bleues. Les taches prennent naissance au bout d'une demi-heure environ, et elles deviennent évidentes après que l'on a lavé le papier avec un jet d'eau rapide. Il est nécessaire d'employer une solution alcoolique de fer parce que quelques substances tanniques renferment de la résine. Dans les cas où l'on a affaire à des substances étrangères autres que celles qui se trouvent comprises dans les deux groupes précédents, il faut déterminer la valeur de la garance, parce qu'il est évident que la présence de la matière de ce genre a pour résultats de diminuer la richesse en substance active du principe colorant. Toutes les méthodes de recherches nommées précédemment ont été proposées pour déterminer la valeur de la garance.

Teinture d'épreuve. Il faut d'abord teindre des échantillons de tissu avec une garance de qualité supérieure. Dans ce but, on prend un morceau de tissu de coton (calicot) mordancé à l'alun et dégorgé dans le bain de bouse et on le divise en coupons de 5 centimètres de côté; on teint 10 de ces coupons numérotés dans 10 bains différents de garance contenant des quantités croissantes de cette substance, depuis 1 gramme jusqu'à 10 grammes. L'opération se fait dans des flacons à large ouverture ayant environ un demi-litre ou un litre de capacité; on en place plusieurs les uns à côté des autres dans une chaudière de cuivre ou de fer dont le fond est plat et recouvert avec une planche percée de trous; on peut aussi se servir de verres suédois que l'on suspend dans des trous pratiqués dans une plaque de tôle servant de couvercle à la chaudière. Dans chacun des verres on place un morceau de tissu, la garance pesée avec soin et 1/3 ou 1/4 de litre d'eau à environ 40° centigr. Maintenant

on chauffe le bain d'eau, de manière à ce qu'il se maintienne pendant une heure et demie à 75°, puis on le fait bouillir pendant une demi-heure; on enlève alors les échantillons, on les tord dans de l'eau froide et on les dessèche. On divise le coupon en 2 moitiés et l'on en met une de côté : on place l'autre dans un bain formé avec 1 gramme et demi de savon ordinaire et 1 litre d'eau à 50° centigr. Au bout d'une demi heure on tord les petits morceaux de tissu et on les place pendant une demi heure dans un deuxième bain auquel on a ajouté un demi gramme de sel d'étain. On les tord de nouveau et on les fait sécher.

Pour essayer une espèce de garance (le mieux est de prendre l'échantillon vers le milieu du tonneau non encore entamé), on pèse 10 grammes de la poudre et avec cette quantité on teint un coupon provenant du même tissu qui a servi à préparer les échantillons types et de la même dimension que ces derniers. Après avoir avivé la moitié du coupon, on compare avec les échantillons types, et, si l'on prend comme numérateur le nombre de grammes de garance type, qui ont été employés pour produire la couleur ayant le plus de ressemblance avec le coupon préparé en dernier lieu, et pour dénominateur le nombre 10 (le nombre de grammes de la garance essayée), on obtient représentée en dixièmes, l'expression de la qualité de la garance examinée comparativement à celle de la garance type. Si c'est avec l'échantillon teint avec 6 grammes de garance que le coupon a le plus de ressemblance, 10 grammes de la garance essayée produisent le même effet que 6 grammes de la garance type, sa valeur est par conséquent égale aux 6/10 de la valeur de cette dernière.

La *garancine*, l'*alizarine* ou les *fleurs de garance* sont comparées de la même manière avec des échantillons types, seulement pour des morceaux de tissu ayant les dimensions données plus haut il ne faudra prendre que les 2/3 des proportions indiquées pour la garance, parce que sans cela les quantités de matière colorante que renferment ces substances ne sont pas complètement employées.

Afin d'avoir des échantillons types, l'industriel qui s'occupe de la teinture du fil peut, à la place des morceaux de tissu mordancés et passés au bain de bouse, teindre, par exemple, avec 10 quantités différentes de garance, des écheveaux pesant environ 10 grammes et apprêtés pour le rouge de Turquie (mordancés et huilés). Dans les deux cas on ne doit pas négliger de remplacer de temps en temps par des nouveaux les tissus ou les fils mordancés que l'on destine pour des essais de ce genre, parce que, comme on le sait, une matière préparée depuis très longtemps donne de mauvais résultats.

L'emploi des bains de savon et de sel d'étain est nécessaire notamment pour ce genre de recherche, parce que les matières colorantes rouges, le bois rouge, etc., ne résistent pas au contact de ces liquides.

Pour déterminer le pouvoir colorant de l'alizarine verte et de la purpurine préparées par la méthode de E. Kopp, on peut se servir du même procédé, seulement il faut prendre des proportions de matières beaucoup plus petites : on emploiera pour la purpurine 1/50 à 1/30 des quantités de garance indiquées précédemment et, lorsqu'on aura affaire à l'alizarine verte, on pèsera 1/15 à 1/20 de ces mêmes quantités, ou bien on pourra prendre des échantillons de tissu de plus grandes dimensions, ainsi que des proportions de liquides plus considérables, et cela en tenant compte des rapports que l'on vient d'indiquer; ces modifications sont basées sur ce que le pouvoir colorant de la purpurine de bonne qualité est environ 50 fois plus grand que celui de la garance et que la bonne alizarine verte comparée à cette dernière substance colore avec une intensité 20 fois plus grande les tissus sur lesquels elle est appliquée.

Détermination de la richesse absolue en matière colorante. A l'aide des méthodes que l'on désigne sous ce titre on ne peut pas prétendre arriver à une grande exactitude. Les liquides proposés pour dissoudre les principes colorants de la racine de garance entraînent toujours avec ceux-ci

quelques autres substances. Cependant, en laissant fermenter une petite quantité de garance, on peut la débarrasser de plusieurs éléments secondaires, notamment du sucre, qui s'y trouve en assez grande proportion, et d'une petite quantité de matière albumineuse. On mélange une quantité pesée de garance avec de l'eau et un peu de levûre de bière, puis on expose le tout pendant 24 heures dans un endroit dont la température est à environ 25° centigr.; afin que l'alcool formé ne dissolve pas un peu de matière colorante, on s'arrange de manière à ce que la fermentation alcoolique soit immédiatement suivie de la fermentation acétique; il suffit pour cela d'ajouter en même temps que la levûre une petite quantité de vinaigre. En procédant ainsi, le liquide séparé par décantation de la masse fermentée est toujours incolore. Schlumberger recommande de faire bouillir à deux fois différentes le résidu de garance avec de l'acide acétique d'une densité de 1,012 (c'est un liquide contenant 8 p. 100 d'hydrate d'acide acétique), de réunir les liquides filtrés, d'évaporer et de peser dans la capsule le résidu desséché à 100° centigr. Il a ainsi obtenu avec des racines de garance de bonne qualité 3,8 à 4,5 p. 100 en moyenne de matière colorante incomplètement purifiée.

Girardin modifie le procédé. Il carbonise de la garance en poudre avec son poids d'acide sulfurique anglais, il étend avec de l'eau, il lave jusqu'à ce que liquide s'écoule limpide, il enlève les substances grasses avec de l'alcool contenant de l'éther et il fait bouillir deux fois avec de l'esprit-de-vin (d'un poids spécifique d'environ 0,843); il distille, il dessèche à 100° centigr. et il pèse. Ce procédé n'est ni beaucoup plus exact ni beaucoup moins long que celui de Schlumberger. Il peut aussi être employé pour essayer la garancine et le garancé.

Essais colorimétriques. — D'après l'un des différents procédés, qui ont été proposés, on dessèche à 100° centigrades la garance normale et la garance à essayer, on en pèse 25 grammes que l'on traite à deux fois différentes avec 250 gr. d'eau à 20° centigrades, et enfin on lave avec de l'eau froide.

L'eau entraîne le sucre et la matière albumineuse. On dessèche les échantillons, on détermine la perte de poids et l'on prend 5 grammes de chacun d'eux pour les soumettre à la recherche.

Dans un ballon de verre on introduit les 5 grammes de garance de chaque échantillon, avec 200 grammes d'eau, tenant en dissolution 30 grammes d'alun pur, on fait bouillir pendant un quart d'heure, on décante, on répète deux fois la même opération, et on réunit les trois liquides de chaque échantillon.

On obtient ainsi deux dissolutions, dont l'une contient toute la matière colorante de la garance normale, et l'autre tout le pigment de la garance à essayer, et on détermine l'intensité de leur coloration. Cette opération s'exécute en mesurant, à l'aide du colorimètre de Collardeau ou de Muller, l'épaisseur des couches liquides qui fournissent des colorations d'une égale intensité, ou bien en introduisant ces liqueurs dans l'appareil de Houton-Labillardière, et en déterminant qu'elle quantité d'eau il faut ajouter à l'une d'elles pour qu'elle soit colorée avec la même intensité que l'autre. Le procédé de Haunes est un peu différent.

Il peut être employé pour la garance, la garancine, le garancé, les fleurs de garance et l'alizarine. On détermine d'abord la quantité d'humidité contenue dans la poudre, puis on prend trois quantités de $0^{gr},1$ de l'un des échantillons et on les introduit dans trois flacons bien bouchés, en ajoutant.

dans le premier, — $2^{gr},3$ d'une solution de potasse caustique (d'un poids spécifique de 1,335), et 10 centimètres cubes d'eau distillée;

dans le second, — $2^{gr},3$ d'une solution de carbonate de potasse pur (d'un poids spécifique de 1,335), et 10 centimètres cubes d'eau distillée;

dans le troisième, — $2^{gr},3$ d'ammoniaque caustique (d'un poids spécifique de 0,960), et 10 centimètres cubes d'eau distillée;

On procède de la même manière avec l'autre échantillon, on abandonne chacun de ces vases pendant douze heures dans un endroit dont la température est à environ 10 ou 15° Réaumur, et l'on a soin de les agiter fréquemment; au bout de ce temps, on étend chaque liquide à 300 centimètres cubes avec de l'eau distillée; on filtre, et, au moyen de deux burettes, on compare les liquides préparés avec le même dissolvant.

Un exemple fera comprendre cette manière de procéder :

$2^{gr},45$ d'une garancine A ont perdu par la dessiccation $0,^{gr},31$, tandis que la perte éprouvée par $3_{gr},10$ d'une autre garancine B, est égale à $0^{gr},85$.

La comparaison de 15 centimètres cubes du liquide filtré, provenant de 0^{gr}, 1 de la garancine A, traitée par le carbonate de potasse et étendue à 300 centimètres cubes, avec 15 centimètres cubes du liquide obtenu de la même manière, avec la garancine B, a fait voir qu'aux 15 centimètres cubes de la garancine A, il a fallu ajouter encore 10 centimètres cubes d'eau distillée pour leur donner une intensité de coloration égale à celle des 15 centimètres cubes de la garancine B.

En effectuant la même opération avec les liquides résultant du traitement par la potasse caustique, on a été obligé d'étendre les 15 centimètres cubes de garancine A, avec 9, 8 centimètres cubes d'eau; enfin les 15 centimètres, provenant du traitement par l'ammoniaque de la même garancine A, ont exigé 9,6 centimètres cubes. Comme on a encore à sa disposition au moins 280 centimètres cubes de chaque liquide, on peut facilement contrôler les expériences. La volatilité de l'ammoniaque fait que l'on n'obtient pas un résultat tout à fait exact, si l'on n'opère pas avec tout le soin nécessaire; cependant cette source d'erreur n'est pas aussi importante qu'elle paraît.

La moyenne des trois expériences donnerait $15 \quad \frac{29,4}{3} = 24,8$,

par conséquent, la valeur de la garancine A est 24,80 et celle de la garancine B, 15, à poids égaux et sans s'occuper de l'eau qu'elles renferment; si l'on tient compte de celle-ci, en se basant sur les valeurs trouvées, on obtient les équations suivantes:

$$\frac{2{,}11 \times 100}{2{,}42} = 87{,}23 \quad \frac{2{,}25 \times 100}{3{,}10} = 72{,}85;$$

$$\frac{87{,}23 \times 24{,}80}{100} = 21{,}63304 \quad \frac{72{,}58 \times 15}{100} = 10{,}8870.$$

D'après cela, l'effet utile de la garancine A serait 21,633... et celui de la garancine B, 10,887.... en employant des poids égaux de chaque matière, leur prix pourrait par conséquent être fixé d'après leur valeur.

Cochenille et Cochenille ammoniacale.

On rencontre dans le commerce plusieurs sortes de cochenille dont la valeur déjà assez variable est encore rendue plus incertaine par les nombreuses falsifications que l'on fait subir à ces matières colorantes.

On a trouvé la cochenille falsifiée avec du talc, du blanc de plomb, de la limaille de plomb, quelquefois même on prépare un produit tout à fait faux, en moulant des cochenilles au moyen d'une pâte faite avec des résidus de cochenille plongés dans une teinture concentrée de bois de Campêche ou de Fernambouc, et unis avec des substances mucilagineuses; on la mélange aussi avec de la poudre d'orseille, de bois de Brésil, ou de sang-dragon.

La cochenille rouge, qui est l'espèce la moins estimée, après avoir été chauffée dans la vapeur d'eau, est agitée avec du talc et du blanc de plomb, afin de lui donner l'aspect que l'on recherche dans la cochenille grise. La poudre blanche que laisse échapper cette fausse cochenille lorsqu'on la

frotte entre les mains suffit pour faire reconnaître la falsification. L'hydrogène sulfuré noircit rapidement cette poudre, si c'est le blanc de plomb qui a été employé. Si on projette la cochenille véritable dans l'eau, elle se gonfle, et l'on peut distinguer facilement les neuf anneaux qui se trouvent à la partie postérieure de l'insecte. La cochenille imitée se transforme en une bouillie; la substance mucilagineuse, qui unissait les particules, se sépare.

Pour reconnaître la limaille de plomb, on triture la cochenille avec de l'eau et on enlève la matière animale par lévigation.

Les imitations plus rares faites avec des pâtes rouges renferment en général des substances terreuses, que l'on peut reconnaître par incinération.

La détermination de la valeur de la cochenille s'exécute surtout à l'aide de trois méthodes.

1. *Procédés proposés pour déterminer la proportion de la matière colorante proprement dite.* — Ces procédés donnent difficilement des résultats dans l'exactitude desquels on puisse avoir confiance. Ils ne consistent pas seulement à préparer à l'état de pureté le pigment ou un extrait, dont la plus grande partie est formée de matière colorante, mais à précipiter le principe colorant à l'aide d'un réactif, c'est-à-dire à produire une laque. Dans ce cas, on admet deux hypothèses, qui, du reste, ne se réalisent pas : 1° on suppose, comme on l'a fait remarquer plus haut, que le dissolvant n'enlève que de la matière colorante et pas d'autres substances, dont l'action peut se faire sentir lorsqu'on opère la précipitation dans le but de produire une laque; 2° on admet que les laques ont une composition constante.

Il ne paraît pas nécessaire de décrire avec détail ces sortes de procédés. Anthon prépare un extrait aqueux et il enlève à celui-ci la partie soluble dans l'alcool; il évapore à sec, et avec le résidu il fait une solution qu'il étend à un volume déterminé, et qu'il précipite au moyen d'une dissolution titrée d'alun.

Bloch fait une solution aqueuse avec 1 gramme de poudre de cochenille et 250 grammes d'eau, puis il la précipite à l'aide d'une dissolution titrée d'acétate neutre de plomb. La quantité de ce dernier liquide qu'il est nécessaire d'employer pour décolorer la solution sert à faire connaître la richesse en matière colorante. Pour contrôler le résultat, on recommande de rassembler, de dessécher et de peser la laque de plomb, mais cette opération est non seulement peu exacte, mais elle exige aussi beaucoup de temps.

2. *Teinture d'épreuve.* — On teint les uns après les autres des échevaux de laine, pesant environ 6 grammes, jusqu'à ce que le bain soit épuisé : pour le rouge écarlate, on prend 1 gramme de cochenille, 2 grammes de tartre, 2 grammes de composition de zinc, et une quantité d'eau suffisante pour que la laine baigne complètement dans le liquide ; pour préparer le bain de rouge cramoisi, on emploie des quantités de cochenille et d'eau égales aux précédentes, mais on n'ajoute que 3/4 de gramme de tartre et 1 gramme 1/2 d'alun.

On conserve les échantillons teints dans de la cochenille reconnue comme de bonne qualité, et on les compare avec ceux obtenus dans chaque expérience, en tenant compte aussi bien des intensités de la coloration que de la quantité des fibres que l'on a pu teindre. Les deux teintures différentes sont nécessaires, parce que quelques espèces de cochenilles conviennent mieux pour l'une que pour l'autre.

3. On a aussi employé le colorimètre pour l'essai de la cochenille. On traite 1 gramme de cochenille par 1000 grammes d'eau bouillante. Il arrive souvent qu'une cochenille donne une dissolution dont la coloration tire sur l'orange, mais il est possible de modifier un peu sur la nuance, en ajoutant quelques gouttes d'un alcali; la liqueur peut alors être introduite dans le colorimètre pour être comparée avec une autre.

4. *Procédé volumétrique.* — Penny propose l'emploi d'une solution de cyanide de fer et de potassium pour opérer la décomposition de la matière colorante rouge, et du volume

de liquide nécessaire, pour cela il déduit la proportion du pigment.

Il prépare une solution de matière colorante en faisant bouillir 2 grammes de cochenille pulvérisée avec 50 grammes d'eau et un peu de potasse caustique, et il fait une dissolution titrée de prussiate rouge de potasse avec 1 gramme de cyanide de fer et de potassium, et 50 grammes d'eau. Après avoir laissé refroidir la solution de la matière colorante, on l'étend avec 50 grammes d'eau et l'on y verse la liqueur titrée contenue dans une burette, jusqu'à ce que le liquide soit devenu brun-jaune. Le nombre des centimètres cubes employés, comparé à celui qui est nécessaire pour décolorer une solution de cochenille normale, représente la valeur comparative de l'espèce en question.

Il est inutile de mentionner que d'autres substances oxydables, destinées par conséquent à remplacer le liquide titré, peuvent aussi agir comme corps décomposant.

La cochenille ammoniacale est une pâte dure et desséchée qui peut être mélangée avec une laque de cochenille de la laque de Florence, de la laque de Vienne, etc.; on reconnaît ces falsifications en déterminant le poids de la cendre. Du reste, on la soumettra aux mêmes essais que la cochenille.

Lac-dye.

Le meilleur moyen d'essai recommandé pour cette matière est la teinture d'épreuve. On prend du drap non teint et foulé, ou de la flanelle que l'on coupe en morceaux carrés de 10 centimètres de côté, et exactement égaux en poids. On chauffe à l'ébullition un échantillon ainsi préparé avec $0^{gr}.5$ de tartre, et 500 grammes d'eau. En attendant que cette opération soit terminée, on triture $0^{gr},5$ de lac-dye, avec deux fois autant de sel d'étain, et une petite quantité d'eau, puis on projette le mélange dans la solution bouillante de tartre. On laisse bouillir encore quelque temps : pour les

bonnes espèces de lac-dye, dix à douze minutes sont suffisantes, et pour les espèces inférieures, il faut attendre quinze ou vingt minutes; on retire l'échantillon du bain, on le lave à l'eau froide, on le dessèche lentement et on le comprime. D'après l'intensité de coloration de l'étoffe de laine, on juge de la qualité du lac-dye.

Indigo.

L'indigo du commerce présente des différences extrêmement grandes, qui tiennent la plupart du temps à ce que cette matière colorante provient de différents pays. La quantité de cendre laissé par l'indigo et très variable; ainsi, par exemple, Frisch en a trouvé 9,8 0/0 dans l'indigo de Java, et 15,31 0/0 dans une autre espèce non désignée. Il peut aussi être soumis à des falsifications; cependant cela arrive généralement moins fréquement que pour les autres substances colorantes. Persoz a attiré l'attention sur une falsification qui se rencontrera souvent et qui consiste à mélanger l'indigo avec de l'amidon. On peut découvrir ce corps et en déterminer approximativement la quantité de la manière suivante : on mélange l'indigo finement pulvérisé avec de l'eau de chlore, jusqu'à ce que la substance soit complètement décolorée; on porte le résidu sur un filtre, on lave, on dessèche et l'on pèse. S'il s'agit seulement de rechercher l'amidon, on décompose la matière colorante et l'on ajoute une goutte de solution d'iodure de potassium, qui donne naissance à une coloration bleue, si l'amidon est présent. On détermine la valeur de l'indigo à l'aide des méthodes précédemment indiquées.

Détermination de la richesse absolue en matière colorante.

1. Le procédé de Berzélius consiste à préparer à l'état de pureté le bleu de l'indigo : on épuise successivement la matière par la soude caustique, l'alcool, l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer le rouge d'indigo, le brun d'indigo et le gluten d'indigo, on réduit et on oxyde de nouveau le résidu ;

2. Le procédé indiqué par Puhg est plus simple: on mélange une cuve vitriolique avec une quantité pesée d'indigo, on prélève une partie du liquide total préalablement mesuré et on l'abandonne à l'oxydation dans une capsule plate ; on porte sur un filtre et on lave avec de l'acide chlorhydrique étendu. La filtration est très longue, parce que les pores du filtre se bouchent facilement, et en outre le procédé est incertain pour d'autres raisons; 3. Fritsche réduit dans une solution alcoolique de sucre de fécule additionnée de potasse caustique, et il opère comme dans les cas précédents. Cette manière de procéder est aussi une opération chimique qui demande beaucoup de temps, qui exige trop du technologiste, du marchand ou teinturier.

L'essai par la méthode colorimétrique, effectué avec des dissolutions sulfuriques d'indigo étendues de leur volume d'eau, ne peut pas donner des résultats assez précis pour les raisons suivantes: 1° le pourpre d'indigo qui se forme est insoluble dans l'eau et il y reste suspendu sous forme de flocons; 2° au bout de quelque temps la solution normale s'est profondément altérée (mais on pourrait, pour obvier à cet inconvénient, faire à chaque essai une dissolution normale); 3° les espèces d'indigo du commerce se dissolvent tantôt avec une coloration bleu-verdâtre, tantôt avec une coloration bleu-violet, circonstance qui est en opposition avec le principe de la méthode.

On a proposé d'employer, à la place d'une liqueur normale d'indigo, une solution de sulfate de cuivre ammoniacal; mais cette modification, tout en détruisant la deuxième objection, laisse subsister les deux autres.

La teinture d'épreuve a été proposée par Chevreul; mais ce procédé ne pourrait convenir que dans le cas où l'on n'en aurait pas un autre plus court à sa disposition. Il se sert de la solution d'indigo dans l'acide sulfurique, avec laquelle la laine peut être teinte facilement. On procédera comme il a été dit pour la cochenille.

Une méthode qui repose sur la solubilité de l'indigo dans

l'acide sulfurique a aussi été recommandée pour la détermination de la valeur de cette substance.

H. Reinisch a proposé de dissoudre l'indigo dans l'acide sulfurique étendu avec de l'eau, de filtrer et de déterminer le poids de la partie non dissoute préalablement desséchée. La quantité du résidu insoluble sera en raison inverse de la qualité de l'espèce essayée. Mais cette méthode est la moins exacte de toutes : 1° parce que, de même que des parties de matières colorantes entrent en dissolution, de même aussi il y en a qui restent non dissoutes, et 2° que la même chose a lieu avec d'autres éléments organiques et inorganiques, qui se trouvent en proportions très variables dans l'indigo.

On a proposé plusieurs procédés volumétriques basés sur la propriété que possède la matière colorante de l'indigo d'être décomposée par différents moyens d'oxydation.

L'eau de chlore, le chlorure de soude ou la solution de chlorure de chaux (Schlumberger), le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique (on ajoute d'abord l'acide chlorhydrique, puis on verse goutte à goutte une solution titrée de chlorate de potasse, Bolley) ou le bichrômate de potasse et l'acide chlorhydrique (Penny), et enfin le manganate de potasse ont été successivement indiqués comme moyens de décoloration. On peut à tous ces procédés reprocher l'inconvénient qui a déjà été signalé plus haut : en effet, l'oxygène qui devient libre ou le chlore ne décompose pas seulement la matière colorante bleue de l'indigo, mais il agit aussi sur d'autres éléments organiques de ce dernier, le brun d'indigo, le gluten d'indigo et le rouge d'indigo.

Des expériences récentes ont démontré que l'action exercée sur ces subtances par le chlore ou l'oxygène à l'état naissant est assez importante, de sorte que les méthodes sont toujours susceptibles de donner lieu à une erreur fâcheuse. Une autre source d'erreur dont l'importance n'est pas moins grande tient à ce que le chlore agit un peu lentement, de telle sorte que pour opérer une décoloration complète on ajoute une quantité trop grande du liquide décomposant. Mais les trois

premiers réactifs chlorés ont un autre défaut beaucoup plus grave. L'eau de chlore, le chlorure de chaux et le chlorure de soude appartiennent aux combinaisons chimiques dont la tendance prédominante est de se décomposer. D'un jour à l'autre ces dissolutions se modifient par l'influence de la lumière, le contact de l'air et des matières organiques, l'évaporation, et en outre le chlorure de chaux a la propriété d'attirer l'humidité. En opérant avec ces corps on n'a pas par conséquent la certitude qu'un volume de la solution mesuré aujourd'hui renferme une quantité de chlore égale à celle qui se trouvait dans un même volume employé hier. Mais il est très long et encore plus difficile de préparer de nouvelles dissolutions. Alors on devrait les titrer au moment de chaque opération, c'est-à-dire déterminer leur richesse actuelle en substance active. Ordinairement on se sert pour cela d'une solution d'indigo, et l'on se meut par conséquent dans un cercle d'erreurs, puisque l'on veut rechercher à l'aide d'une solution de chlore la richesse en bleu d'indigo que l'on ne connaît pas et avec une solution d'indigo la richesse en chlore qui est également inconnue.

On a à reprocher au chrômate de potasse de donner des liquides verts, qui rendent l'observation difficile. Le chorate de potasse exige que l'on chauffe le liquide chlorhydrique, c'est pourquoi nous nous arrêtons au caméléon, d'autant plus que ce corps, en dehors de cet usage, est fréquemment employé dans les laboratoires; nous décrirons également une autre méthode récemment indiquée par Ullgrenn.

C'est F. Mohr qui, le premier, a recommandé ce moyen. La première précaution que l'on doit prendre, et qu'il ne faut pas négliger pour toutes les méthodes nommées précédemment, c'est de diviser aussi finement que possible la matière colorante ; il est en outre indispensable de dissoudre celle-ci entièrement et d'étendre la solution avec beaucoup d'eau. Après avoir pulvérisé l'indigo sec, Mohr pèse 1 gramme de la poudre, il l'introduit dans un flacon d'une capacité d'environ 200 centimètres cubes et muni d'un bouchon de verre, et il ajoute 20 ou 30 grammes de petites pierres bien propres

et grosses comme des pépins de pomme, par exemple des grenats de Bohême, que l'on peut se procurer dans le commerce à un prix très modéré; il arrose avec environ 12 gr. d'acide sulfurique anglais, il agite et il expose le tout dans un lieu chaud, en ayant soin d'agiter fréquemment. Au bout de quelques heures il ajoute de l'eau, il agite, il verse la dissolution dans un flacon d'un litre et il lave les pierres avec de l'eau jusqu'à ce qu'il obtienne un liquide clair. Il amène à 1 litre le volume de la dissolution, il mélange bien et il prend 50 ou 100 centimètres cubes pour les soumettre à l'opération du titrage, après les avoir étendus avec 4 fois leur volume d'eau. De cette manière on conserve une quantité de liquide suffisante pour répéter l'expérience.

La solution de camaléon est déjà titrée, ou bien elle est rapportée à la solution de fer ou au titre de l'acide oxalique. On peut rapporter le titre à la matière colorante de l'indigo, soit à un indigo normal. On a par exemple titré suivant la manière indiquée une bonne espèce d'indigo du Bengale ou de Java : on note sa richesse en matière colorante, en indiquant le titre de fer ou celui de l'acide oxalique. Dans le dernier cas, par exemple, on exécute l'essai et le calcul de manière à savoir à combien de centimètres cubes d'acide oxalique normal correspond 1 gramme d'indigo. Lorsqu'on essaiera des indigos, on comparera avec cet indigo normal et l'on rapportera les résultat à 100 parties.

Le procédé de C. Ullgrenn est basé sur l'emploi d'une solution titrée de prussiate rouge de potasse.

On dissout l'indigo dans 10 fois son poids d'un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique distillé (ce dernier doit être ajouté en proportion telle que le mélange ne dégage que peu de vapeurs). La température ne doit pas s'élever au dessus de 50° centigrades, parce que, surtout lorsqu'on a affaire à des espèces impures, il se dégage une grande quantité d'acide sulfureux et il se forme avec l'acide sulfurique des combinaisons qui ne peuvent pas se dissoudre entièrement dans le liquide, lorsqu'on l'étend avec de l'eau. La solution ainsi obtenue doit être fortement étendue.

On prépare une solution normale d'indigotine en dissolvant 1 gramme de cette substance pure dans 10 grammes d'acide sulfurique. On ajoute de l'eau de manière à faire 1 litre de liquide, et l'on étend également à un litre 10 centimètres cubes de cette dissolution : on obtient ainsi une liqueur qui contient 10 milligrammes d'indigotine et qui sert de point de comparaison pour étendre la solution de l'indigo à esssayer : cette dernière doit être étendue de telle sorte qu'elle soit bien claire et pas plus foncée que la liqueur normale, et il faut faire en sorte qu'elle contienne à peu près 10 milligrammes d'indigotine.

On a en outre besoin d'une solution de carbonate de soude pur saturée à froid. On mélange 20 centimètres cubes de ce liquide avec la solution d'indigo que l'on a mesurée et étendue pour être titrée.

Enfin, la liqueur d'épreuve, qui doit aussi être très étendue, renferme 2^{gr}, 5115 de prussiate rouge de potasse par litre. 2 centimètres cubes de cette dissolution peuvent décomposer 1 milligramme d'indigotine (en transformant celle-ci en isatine).

Pour effectuer une détermination, on verse la solution de l'indigo à essayer (préparée comme il est dit plus haut et additionnée de 20 centimètres cubes de la solution de carbonate de soude) dans une grande capsule de porcelaine et l'on fait couler lentement la liqueur d'épreuve, en ayant soin d'agiter continuellement avec une baguette de verre. L'opération est terminée lorsque la couleur bleue du liquide a complètement disparue.

Parmi les méthodes volumétriques décrites jusqu'à ce jour, c'est celle de C. Ullgrenn qui donne les résultats les plus satisfaisants ; l'erreur que l'on commet n'est jamais que de quelques centièmes, tandis qu'avec les autres procédés volumétriques elle peut s'élever à 80 0/0. La quantité d'indigotine trouvée à l'aide du prussiate rouge de potasse est presque aussi grande que celle que l'on obtient en opérant par voie de réduction, c'est-à-dire en dosant directement

l'indigotine par l'une des méthodes mentionnées plus haut.

Orseille.

On rencontrera fréquemment l'orseille liquide (archil-liquor) mélangée avec de l'extrait de bois bleu ou de bois rouge.

En ajoutant une solution d'alun ou de sel d'étain à un liquide de ce genre on obtiendra une nuance tout autre que celle qui serait donnée par une solution d'orseille pure. Cependant la comparaison des réactions n'est pas suffisante pour permettre de conclure avec certitude à une falsification.

On est renseigné plus sûrement sur la présence du bois bleu ou du bois rouge en procédant comme il suit. Une solution d'orseille pure prend une coloration jaune pâle lorsqu'on la chauffe à l'ébulliton après l'avoir fortement étendue et acidifié avec de l'acide acétique, puis additionnée d'une solution de sel d'étain fraîchement préparée et de deux fois son volume d'eau. L'extrait de bois bleu soumis à ce même traitement n'éprouve pas d'altération, et il en est ainsi pour l'extrait de bois de Lima. L'orseille devient gris-bleu, si elle a été mélangée avec du bois bleu, et rouge si c'est le bois de Lima qui a servi à la falsifier. Mais ce procédé ne convient pas pour déterminer la quantité de ces matières étrangères.

Les nuances plus rouges ou plus bleues de l'orseille ne sont pas toujours dues à la prédominance de l'acide ou de l'alcali: les nuances bleues peuvent être transformées en nuances rouges en mélangeant avec de la matière colorante quelques gouttes d'une solution de prussiate rouge de potasse. On peut découvrir cette altération en décomposant l'orseille avec de l'eau de chlore et en ajoutant quelques gouttes de sulfate de protoxyde de fer: ce réactif doit donner naissance à un précipité bleu (bleu de Berlin).

Pour déterminer la valeur de l'orseille on peut employer la méthode colorimétrique. Comme cette matière colorante

offre des nuances très variables, et que ces nuances sont difficiles à comparer entre elles, on peut se servir du prussiate rouge de potasse pour donner la même nuance aux liquides essayés. Du reste on peut employer l'un ou l'autre des colorimètres précédemment indiqués.

Acide picrique.

On le rencontrera falsifié de diverses manières. On y aurait trouvé:

1° Des *substances résineuses.* — Que l'on peut séparer en dissolvant dans l'eau bouillante, ajoutant un peu d'acide sulfurique et filtrant ;

2° De l'*acide oxalique.* — On dissout dans l'eau bouillante, on ajoute de l'ammoniaque et un peu de chlorure de calcium, et on rassemble le précipité ;

3° Du *salpêtre.* — On dissout dans 10 volumes d'alcool bouillant, on filtre, on lave avec de l'alcool bouillant et l'on pèse le résidu ;

4° Du *Sel de Glauber.* — Que l'on peut découvrir de la même manière que le salpêtre ;

5° Du *sucre.* — On dissout dans l'eau, on sature avec du carbonate de potasse, on évapore à sec au bain-marie et on enlève le sucre avec de l'alcool bouillant. — Les réactifs ordinaires du sucre ne peuvent pas être employés dans ce cas.

Ces substances étrangères se rencontrent fréquemment dans l'acide picrique, mais nous devons faire remarquer que la présence des corps désignés en 1, 2 et 3 est due probablement au mode de préparation.

Alun.

L'alun contient assez souvent du fer dont la présence apporte de grands inconvénients dans la teinture. Pour le

reconnaître, on verse un peu de cyanure jaune dans la solution d'alun à essayer ; la liqueur prend alors une teinte bleue, sans donner d'abord de précipité ; celui-ci ne se forme que plus tard. En versant dans la solution d'alun un peu de décoction de noix de galle ou d'écorce de chêne, l'intensité de la coloration noire indique la proportion du fer.

Si la liqueur prenait une teinte brun marron avec le cyanure jaune, ce serait un indice de la présence du cuivre, qui serait aussi dénoté par la coloration bleuâtre produite en versant un excès d'ammoniaque dans la solution d'alun ; mais ce métal se rencontre fort rarement dans ce sel. Le fer se dose au moyen de la potasse versée en excès dans la solution saline ; l'excès d'alcali dissout l'alumine, qui s'est d'abord précipitée ; reste l'oxyde de fer, qui est lavé, séché et pesé.

Quelquefois on substitue à l'alun calciné l'alun ammoniacal. Ce dernier se reconnaît au dégagement d'ammoniaque que produit dans sa solution une légère addition de potasse ; tandis que cet alcali ne forme qu'un précipité gélatineux d'alumine, inodore, dans une solution d'alun de potasse.

Le *sulfate de soude* peut aussi former avec le sulfate d'alumine un alun sodique, reconnaissable en ce qu'il est très efflorescent.

Le sel qui porte le nom d'alun fibreux renferme du sulfate de magnésie au lieu de sulfate de potasse ; son aspect le fait reconnaître facilement.

Sulfate de Cuivre.

Le sulfate de cuivre peut contenir du fer. Si on le fait bouillir avec de l'eau acidulée par l'acide nitrique, et si l'on ajoute un excès d'ammoniaque de manière à redissoudre le précipité d'oxyde de cuivre, une poudre rouge brun d'oxyde de fer reste indissoute ; il est facile d'en prendre le poids, après l'avoir lavée et séchée.

Pour purifier le sulfate de cuivre, on le fait bouillir avec

un peu d'acide nitrique pur, afin d'amener le fer au maximum d'oxydation ; la liqueur est ensuite portée à l'ébullition avec un excès d'hydrate de cuivre qui précipite l'oxyde de fer; on filtre et on fait cristalliser.

Falsifications. — On associe souvent le sulfate de cuivre à des sulfates d'un prix moins élevé; tels sont les sulfates de fer, de zinc, de magnésie. Nous venons de voir comment on pourraît reconnaître la nature et la proportion du sel de fer. Il est facile de déterminer la quantité de cuivre, en précipitant ce métal au moyen du fer ou du zinc, ou bien encore en faisant usage du procédé cuprimétrique de Pelouze; il consiste à dissoudre un certain poids de la substance cuprifère, à l'additionner d'ammoniaque, de manière à redissoudre l'oxyde de cuivre, et à précipiter le cuivre dans la liqueur chaude au moyen d'une solution titrée de sulfure de sodium. La décoloration de la liqueur bleue indique la fin de l'opération.

Rien de plus facile que de doser le zinc dans les sulfates de cuivre qui en renferment, car il suffit de dissoudre un certain poids de ces derniers, et d'y ajouter un excès de potasse; le fer, le cuivre, la magnésie, s'il s'en trouve dans le produit essayé, sont seuls précipités, tandis que l'oxyde de zinc est maintenu en dissolution par l'excès de potasse. On rend alors la liqueur acide, après l'avoir séparée par filtration, des oxydes précipités, et on y verse un excès de carbonate de zinc lequel est lavé, séché et calciné dans un creuset de platine, après addition d'acide nitrique. Le poids de l'oxyde de zinc permet de déterminer celui du sulfate de zinc qui altérait le sulfate de cuivre.

On peut précipiter les différents métaux dont il vient d'être question par le sulfhydrate d'ammoniaque; on fait bouillir la liqueur après la séparation des sulfures, et l'on y verse une dissolution de phosphate de soude et d'ammoniaque. Au bout de vingt-quatre heures, on recueille le précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien, on le lave avec de l'eau légèrement ammoniacale et on le calcine; le

pyro-phosphate de magnésie, résidu de la calcination, contient 40 p. 100 de magnésie. Il est facile ensuite de calculer la quantité équivalente de sulfate de magnésie.

Du reste, il faut bien se mettre en garde contre les falsifications du sulfate de cuivre, et ne pas toujours considérer tous les sulfates de cuivre impurs du commerce comme des produits falsifiés. En effet, on trouve trois sortes de vitriol bleu: 1° le sulfate de cuivre pur ou presque pur; 2° le sulfate connu sous le nom de vitriol de Salzbourg; il est bleu verdâtre et cristallise en prismes quadrangulaires à base oblique, très volumineux; c'est un sulfate double de cuivre et de fer; sa composition varie avec son origine, et sa valeur commerciale est d'autant plus grande qu'il contient plus de sulfate de cuivre; on le divise en vitriol 1 aigle, 2 ou 3 aigles; ce dernier renferme le plus de sulfate de cuivre. Le vitriol de Salzbourg se fabrique depuis longtemps en France: Paris, Vienne (Dauphiné) et Boutwiller en Alsace, sont les principales localités d'où le commerce le tire; 3° le sulfate de cuivre mixte ou vitriol mixte de Chypre est un sulfate double de cuivre et de zinc, qui se présente en prismes rhomboïdaux obliques très volumineux et d'un beau bleu clair. Le commerce le tirait des mines de Chessy, près de Lyon.

Le vitriol de Salzbourg et le vitriol mixte ont une valeur de 25 à 40 fr. les 100 kilogrammes, tandis qu'une égale quantité de vitriol bleu pur vaut de 106 à 110 fr.

Sulfate de fer. (1)

Le sulfate de fer du commerce est toujours impur. Les substances qu'on y rencontre le plus fréquemment sont: un excès d'acide; du sous-sulfate de sesquioxyde de fer; des sulfates de zinc, de cuivre, d'alumine, de chaux, de magnésie, de l'alun, de la mélasse et quelquefois de l'arsenic.

Il est facile de reconnaître si le sulfate de fer contient un excès d'acide, car alors il fait effervescence avec les carbonates, lorsqu'il est en solution concentrée.

(1) Chevallier et Baudrimont.

On peut doser cet excès d'acide, soit en l'enlevant par l'alcool qu'on titre ensuite à l'aide d'une solution alcaline, soit en cherchant par un sel de baryte la proportion du sulfate de baryte que le sel ferreux peut donner : 100 parties de sulfate ferreux pur produisent 83,81 parties de sulfate de baryte.

Le sulfate de peroxyde de fer est décelé dans le sulfate de protoxyde par le précipité de bleu de Prusse qui se forme dans la solution du sel suspecté, lorsqu'on y ajoute du cyanoferrure de potassium, et par la coloration noire qui prend naissance dans le même liquide par suite de son contact avec une infusion de noix de galle et par sa coloration rouge au contact du sulfocyanure de potassium.

La présence du zinc dans le sulfate de fer est indiquée en ajoutant de l'ammoniaque en excès à la dissolution de ce sel, filtrant et chassant par l'ébullition l'excès d'ammoniaque de la liqueur : l'oxyde de zinc se sépare alors en flocons.

On reconnaît que le produit suspect renferme du manganèse, en en calcinant une petite quantité avec de la potasse caustique sur une lame d'argent; le résidu contient du caméléon vert, bien reconnaissable à sa couleur verte.

Le sulfate de cuivre se rencontre surtout dans les couperoses préparées avec excès d'acide; elles en contiennent en moyenne 31 pour 0/0 (A. Pommier). On constate la présence de ce sel en faisant dissoudre le produit à essayer, pour le mettre en contact avec une lame de fer; elle se recouvre aussitôt d'une couche de cuivre métallique.

La présence de l'alumine dans le sulfate de fer est aisément décelée en précipitant une dissolution de ce sel au moyen de la potasse caustique; un excès du réactif dissout l'alumine; on filtre, on sature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique et on précipite l'alumine par quelques gouttes d'ammoniaque.

La chaux se reconnaît dans la même dissolution, au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, qui détermine la forma-

tion d'un précipité blanc d'oxalate calcaire; mais il faut d'abord éliminer le fer lui-même en le peroxydant par l'acide azotique et en le précipitant ensuite par un excès d'ammoniaque. C'est alors dans la liqueur filtrée qu'on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque; et si le sulfate de fer essayé renferme de la magnésie, la liqueur séparée de l'oxalate calcaire par filtration fournit, par l'addition d'un soluté de phosphate de soude ammoniacal, un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

La couleur claire du sel pur n'est pas admise dans le commerce, aussi la couperose de cette teinte n'est-elle pas vendable la plupart du temps. De là, l'idée de colorer les cristaux pour satisfaire au goût des acheteurs. Un des moyens les plus employés est le mélange du sulfate de fer avec de la mélasse, qui lui communique en même temps une apparence grasse, parfois recherchée. L'odeur caractéristique et le toucher onctueux suffisent, en pareille circonstance, pour faire découvrir la présence de cette matière sucrée.

M. Herberger a fixé l'attention des pharmaciens sur le sulfate de fer du commerce, qui contient quelquefois de l'arsenic, provenant des fabriques dans lesquelles on emploie, à la préparation de ce sulfate, des pyrites arsenicales. On peut s'assurer de la présence de l'arsenic en essayant le sulfate suspecté, au moyen de l'appareil de Marsh.

Sulfate de Magnésie.

Le sulfate de magnésie du commerce contient ordinairement des sulfates de fer, de cuivre, de manganèse et d'autres sulfates, entre autres du sulfate de soude; du chlorure de magnésium; quelquefois il renferme aussi du chlorure de calcium.

Le fer est facilement reconnu à l'aide du cyanure jaune, ou au précipité que forme l'ammoniaque dans la solution du sel altéré; la liqueur séparée du précipité d'oxyde de fer est bleue lorsque le sulfate de magnésie renferme du cuivre.

Le manganèse se reconnaît aisément par le caméléon vert qui se forme lorsqu'on vient à calciner le sulfate de magnésie manganésifère, avec de la potasse caustique; ou bien, on ajoute à la solution du sulfate impur de l'eau chlorée, puis un peu de soude caustique; la liqueur se colore aussitôt en brun et laisse déposer bientôt des flocons d'hydrate de peroxyde de manganèse.

S'il se trouve des chlorures de calcium et de magnésium dans le sulfate de magnésie, on peut les séparer en traitant ce dernier sel par l'alcool, qui n'enlève que les chlorures. Alors la dissolution alcoolique fournit, par l'évaporation, un résidu solide, déliquescent, dégageant des fumées blanches d'acide chlorhydrique avec l'acide sulfurique, vapeurs rendues plus sensibles encore par l'approche d'une baguette de verre imprégnée d'ammoniaque. Le même résidu redissous dans l'eau distillée, additionnée d'ammoniaque, fournit un précipité blanc par l'oxalate d'ammoniaque, si le sel primitivement essayé renfermait du chlorure calcique; et le liquide séparé du précipité, traité par le phosphate de soude ammoniacal, donne lieu à son tour, au bout de vingt-quatre heures, à la formation de petits cristaux insolubles de phosphate ammoniaco-magnésien, dans le cas où la pureté du produit suspecté se trouve altérée par le chlorure de magnésium.

Le mélange du sulfate de magnésie avec d'autres sulfates est indiqué par la quantité insuffisante de magnésie que précipite alors la soude caustique.

Le sulfate de soude est quelquefois substitué au sulfate de magnésie. Le sulfate de soude employé dans ce cas est en petits prismes brisés à leurs sommets, provenant d'une cristallisation qui a été troublée avec intention. Ce sel constitue alors le sel d'Epsom de Lorraine, ainsi nommé par comparaison avec le véritable sel d'Epsom ou sulfate de magnésie. Sa solution ne précipite ni par les carbonates alcalins, ni par le phosphate d'ammoniaque.

Le mélange des deux sulfates peut être déterminé en dissolvant le sel dans l'eau, ajoutant un carbonate alcalin en

excès et chauffant pour précipiter la magnésie à l'état de carbonate. Le précipité obtenu étant recueilli, lavé et fortement calciné, laisse la magnésie, dont le poids indique celui du sulfate de magnésie cristallisé qui existe dans la matière soumise à l'analyse.

M. Liebig a indiqué, pour reconnaître le sulfate de soude dans le sulfate de magnésie, un procédé qui repose sur la propriété que possède la baryte de précipiter la magnésie de ses dissolutions salines, et de ne précipiter, au contraire, ni la soude, ni la potasse. En versant un léger excès d'eau de baryte dans une solution aqueuse du mélange des sulfates, on a un précipité de sulfate de baryte et de magnésie et une formation de soude caustique dans la liqueur; si l'on verse dans celle-ci, après filtration, un léger excès d'acide sulfurique, toute la soude est convertie en sulfate, et l'excès de baryte en sulfate de baryte; la liqueur, filtrée et évaporée, donne un poids de sulfate de soude égal à celui que renfermait le mélange.

Sulfate d'Alumine.

Ce sel peut renfermer de la silice, du sulfate de peroxyde de fer et surtout un excès d'acide sulfurique. En le traitant par l'eau distillée, on le dissout, tandis que la silice reste en suspension de la liqueur. Cette silice recueillie, lavée et séchée, ne donne pas de vapeurs acides au chalumeau et ne se colore pas en bleu lorsqu'on la chauffe avec de l'azotate de cobalt. Il paraît du reste que sa présence est recherchée lorsque le sulfate d'alumine est destiné au collage du papier.

Lorsque le sel est ferrugineux, la solution précipite en bleu par le cyanure jaune ferroso-potassique. Or, la présence du fer est très nuisible pour les opérations de teinture. Il en est de même de l'acide sulfurique libre; et comme le sulfate d'alumine a, par lui-même, une réaction acide, M. Giseke conseille d'en faire l'essai par les moyens suivants :

1° On traite une quantité déterminée de l'échantillon à

essayer, par de l'alcool absolu dans lequel ce sel est presque insoluble; l'alcool retient alors l'acide sulfurique libre, qu'on dose dans la liqueur claire à l'aide d'une solution alcaline titrée;

2° Une solution d'extrait ou de bois de campêche prend une coloration d'un violet rougeâtre très foncé au contact du sulfate neutre d'alumine, tandis que la coloration devient d'un brun jaunâtre sous l'influence d'un sel acide. En ajoutant aux liqueurs une solution titrée de soude jusqu'à ce qu'on l'ait fait virer au violet rougeâtre, on pourra savoir qu'elle est la proportion d'acide libre que contenait le sulfate d'alumine.

Sulfate de Potasse. (1)

On trouve quelquefois dans le commerce du sulfate de potasse renfermant du sulfate de zinc, et parfois des sulfates de fer et de cuivre. Ce sel, ainsi altéré, nous arrive surtout d'Allemagne, où il est le produit secondaire de la fabrication de l'acide nitrique. Dans certaines localités où le sulfate de fer est abondant, on le substitue à l'acide sulfurique. Le sel ferreux est employé à l'état brut. Il contient des quantités variables de zinc, de cuivre, etc., suivant la nature des sulfures qui ont servi à le produire. Le sulfate de zinc, ne se décomposant qu'imparfaitement, à la température employée, il en doit nécessairement rester une certaine quantité interposée dans les cristaux de sulfate de potasse, ou même combinée chimiquement avec lui comme sel double (sulfate zinco-potassique). La parfaite blancheur de ce sel, si elle dénote l'absence du cuivre et du fer, ne peut donc pas toujours être considérée comme une preuve de sa pureté.

Ces corps étrangers, auxquels on doit peut-être attribuer quelques uns des accidents graves qui ont été causés par l'ingestion du sulfate de potasse, peuvent être facilement reconnus en faisant bouillir la dissolution du sel suspecté avec quelques gouttes d'acide nitrique, dans le but de peroxyder le fer, ajoutant ensuite à la liqueur un excès

(1) Chevallier et Baudrimont.

d'ammoniaque qui détermine la formation d'un précipité jaune-rougeâtre, si elle contient du fer. Dans le cas où elle contiendrait du cuivre, il serait facile de le découvrir, car la liqueur ammoniacale, séparée de l'oxyde de fer serait colorée en bleu. Du reste, si cette liqueur renfermait elle-même de l'oxyde de zinc, soluble, comme on le sait, dans l'ammoniaque, tout aussi bien que l'oxyde de cuivre, on pourrait traiter la liqueur par un excès d'acide pur pour sursaturer l'ammoniaque, et y faire passer ensuite un courant de gaz acide sulfhydrique : le cuivre seul serait précipité, tandis que le zinc ne peut l'être dans une dissolution acide.

A une époque déjà éloignée, M. E. Pesier, pharmacien à Valenciennes, a reçu du sulfate de potasse qui contenait 8, 10 et jusqu'à 20 pour 100 de sulfate de soude. Pour constater cette fraude ou cette impureté, on fait une solution, à la température ambiante, de 100 grammes de sulfate de potasse réduit en poudre fine; on filtre, et on complète en plusieurs fois un volume de 300 centimètres cubes. On plonge dans ce liquide le natromètre de M. Pesier, sur l'échelle de cet instrument, on peut lire directement la quantité de soude, et, par suite, de sulfate contenu dans 200 p. du sel essayé.

Suivant M. Vogel, le sulfate de potasse provenant des résidus de fabrication de l'acide nitrique et des chambres de plomb, contient de l'arsenic (arséniate de potasse), dont la présence est facilement décelée par l'appareil de Marsh.

Essai du sulfate de potasse. — La plus grande partie du sulfate de potasse du commerce provient aujourd'hui des salines de betteraves ou du traitement des cendres des varechs. M. Gaston Tissandier a proposé la marche analytique suivante pour l'examen de ces sels, quelle que soit leur provenance :

1° On y dose l'humidité en desséchant quelques grammes du sulfate dans une étuve à 110°;

2° On y dose des matières insolubles en dissolvant 25 gr. du sel dans de l'eau distillée; on recueille le dépôt s'il y en a

un, on le lave et on le pèse après dessiccation. Les liqueurs qui résultent de ce traitement seront étendues d'eau de façon à occuper 500^{cc}.

3° On en prend 100^{cc} qu'on essaye au papier de tournesol. Si le sel est alcalin ou acide, on en détermine le titre alcalimétrique ou acidimétrique par les méthodes connues;

4° Sur 10^{cc} de liqueur, on dose l'acide sulfurique du sulfate en employant une solution titrée de chlorure de baryum.

5° La proportion de chlore et de chlorure se détermine sur 10 ou sur 50^{cc} à l'aide d'une liqueur titrée d'azotate d'argent;

6° On dose le potassium contenu dans 100^{cc} de liqueur en convertissant préalablement le sulfate qui s'y trouve en chlorure alcalin, par l'emploi d'une proportion convenable de chlorure de strontium. Filtrant et concentrant la solution, on la précipite le bichlorure de platine, en prenant tous les soins voulus pour recueillir et peser le chloroplatinate de potassium formé.

Si l'ensemble de tous les corps dosés ne représente pas le poids de la substance employée, c'est que le sulfate de potasse est accompagné d'un sel de soude. On détermine alors le poids de ce dernier alcali, soit directement par le procédé Pesier, soit à l'état de chlorure, soit par différence.

Sulfate de Soude.

Le sulfate de soude peut contenir accidentellement, suivant son mode de préparation, du fer, du cuivre, du plomb, du chlorure de sodium, du sulfate de chaux, du sulfate de magnésie, des sels ammoniacaux, du sulfate de manganèse.

La solution du sulfate de soude, altérée par la présence du fer, se colore en noir, lorsqu'on y verse une infusion de noix de galle. Elle prend une couleur bleue par l'ammoniaque, lorsqu'elle contient du cuivre; elle noircit par l'hydrogène

sulfuré ou par un sulfure alcalin, lorsqu'elle renferme un composé plombique ou cuivrique.

Le sulfate de soude qui contient du chlorure de sodium, décrépite lorsqu'on le projette sur des charbons ardents. Chauffé avec un peu d'acide sulfurique, il dégage de l'acide chlorhydrique, qui produit d'épaisses fumées blanches, au contact d'un tube de verre imprégné d'ammoniaque. Il précipite en blanc l'azotate d'argent.

Le sulfate de chaux est décelé par l'oxalate d'ammoniaque ou par le carbonate de soude.

Le sulfate de magnésie se reconnaît par les carbonates qui le précipitent et par les bicarbonates qui ne le précipitent pas.

On constate la présence des sels ammoniacaux, en broyant le sel suspect avec un peu de potasse ou de chaux vive; il se dégage du gaz ammoniac, reconnaissable à son odeur et aux fumées blanches qu'il produit au contact d'une baguette de verre, imprégnée d'acide nitrique ou acétique.

Le sulfate de protoxyde de manganèse, que le sulfate de soude renferme quelquefois lorsqu'il provient du résidu de la préparation du chlore, est décelé en versant dans la solution de ce sel une petite quantité d'eau chlorée ou d'hypochlorite de chaux, et en faisant bouillir; le sulfate de protoxyde passe à l'état de sulfate de peroxyde, et colore fortement la liqueur en violet. On peut aussi l'essayer par un sulfure alcalin qui donnera avec le sel de manganèse un précipité couleur de chair, de sulfure de manganèse.

On peut appliquer à l'analyse du sulfate de soude le mode d'essai donné pour le sulfate de potasse; mais on n'a pas besoin d'y doser la potasse.

Sulfate de Zinc.

Le sulfate de zinc du commerce renferme presque toujours du sulfate de fer, et plus rarement du sulfate de cuivre. La

présence de ce dernier métal se reconnaît au précipité brun rougeâtre que la solution aqueuse du sulfate donne avec le cyanure jaune de fer et de potassium. S'il rencontrait du fer, ce même réactif donnerait un précipité bleu. L'infusion de noix de galle ferait naître dans la même solution une teinte noire plus ou moins foncée. Enfin, la même solution de sulfate de zinc ferrugineux portée à l'ébullition, additionnée d'acide nitrique, puis traitée par l'ammoniaque jusquà dissolution du précipité d'oxyde de zinc, donne un dépôt jaunâtre de peroxyde de fer. Dans le cas où le sulfate examiné renfermerait du cuivre, la liqueur deviendrait bleue.

Acide Sulfureux. (1)

Comme la solution aqueuse de cet acide se décompose avec facilité, on ne la trouve pas dans le commerce. Si elle contient de l'acide sulfurique, elle donne, avec le chlorure de baryum, un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

On reconnaît l'acide sulfureux libre à son odeur caractéristique de soufre brûlé. La solution aqueuse de l'acide libre, de même que celle des sulfites, donne, avec le chlorure d'or, un précipité d'or métallique et avec de l'azotate de protoxyde de mercure, métallique; mélangée avec un peu d'acide chlorhydrique et de zinc, elle dégage de l'hydrogène sulfuré, que l'on peut facilement reconnaître au moyen d'une bande de papier imbibée d'acétate de plomb. On opère le mélange des corps dans un vase de verre dont l'ouverture peut être fermée avec un bouchon; on applique le papier sur celui-ci, et l'on abandonne le tout pendant quelque temps.

On dose l'acide sulfureux à l'aide de la solution normale décime d'iode. Le liquide, qui contient l'acide sulfureux libre ou combiné, est d'abord étendu avec beaucoup d'eau; avant d'employer celle-ci, il faut la faire bouillir et la laisser

(1) Bolley, recherches chimiques.

refroidir dans un vase fermé. Au liquide ainsi étendu, on ajoute un peu de solution d'amidon, puis on verse la liqueur normale décime d'iode jusqu'à ce que le mélange se soit coloré en bleu. Chaque centimètre cube de solution d'iode représente $0^{gr},0032$ d'acide sulfureux.

Acide Sulfurique.

On trouve dans le commerce :

L'*acide sulfurique fumant*, acide sulfurique de Saxe, huile de vitriol; c'est un liquide jaune-brun ou brun (cette couleur est due à des matières végétales, qui sont tombées dans l'acide), d'un poids spécifique variant entre 1,86 et 1,92. Si l'on y ajoute de l'eau (avec précaution), on reconnaît, à l'odeur qui se dégage, s'il renferme de l'acide sulfureux. Si en même temps la liqueur devient rougeâtre, c'est l'indice de la présence du sélénium. D'autres matières salines et terreuses, plus importantes que les précédentes, mélangées à dessein avec cet acide, et que l'on y trouve quelquefois en grande proportion, peuvent être découvertes en évaporant, dans une capsule de platine ou de porcelaine, quelques gr. de l'acide à essayer. Pour les autres corps, que l'on peut y rencontrer, voyez : acide sulfurique anglais.

L'acide sulfurique anglais : il doit être incolore, inodore et d'une transparence parfaite; son poids spécifique varie de 1,83 à 1,84; chauffé, il doit se volatiliser complètement.

1° Si, évaporé sur une lame de platine, il laisse un résidu fixe, cela indique qu'il renferme des substances salines (sulfates de potasse, de soude, de chaux).

2° Etendu avec de l'eau ou mélangé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se trouble et devient blanchâtre — présence du sulfate de plomb, que l'on peut reconnaître en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans l'acide étendu avec environ dix fois son volume d'eau ou saturé avec du carbonate d'ammoniaque pur.

3° Mélangé avec de l'eau et du zinc, il doit donner de l'hydrogène exempt d'arsenic. Cette altération importante de l'acide sulfurique, par la présence de l'arsenic, se rencontre assez fréquemment et on la découvre en suivant les indications données au sujet de l'acide arsénique.

4° La solution d'argent donne naissance à un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque — présence de l'acide chlorhydrique.

5° Si l'on introduit dans l'acide sulfurique de petits fragments de sulfate protoxyde de fer, et s'il se produit une coloration rouge autour des points de contact des deux substances, cela dénote que le liquide essayé renferme de l'acide azotique ou de l'acide hypoazotique.

6° Etendu de 20 parties d'eau, puis mélangé avec de l'empois d'amidon contenant de l'iodure de potassium, il se colore en bleu — présence de l'acide hypoazotique.

7° Dans un petit vase de verre contenant l'acide à essayer étendu d'eau, on ajoute du zinc pur et l'on ferme le vase avec un bouchon sur lequel on applique une bande de papier imbibée d'acétate de blomb : celle-là devient brune, — présence de l'acide sulfureux.

L'acide sulfurique, à l'état de liberté comme à l'état de combinaison soluble, se laisse facilement reconnaître au précipité insoluble dans l'eau et les acides, qu'il donne avec le chlorure de baryum (les sulfates peu nombreux, qui sont insolubles dans l'eau fournissent toujours du sulfate de soude, lorsqu'on les fond avec du carbonate de soude).

Dosage. — La meilleure manière de doser l'acide sulfurique est la suivante : au liquide qui contient l'acide libre ou des sulfates, préalablement acidifié avec un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute une solution de chlorure de baryum (si l'acide chlorhydrique produit lui-même un précipité, il faut choisir, pour opérer la précipitation, de l'acide azotique et de l'azotate de baryte). On laisse le précipité se déposer tranquillement, on décante le liquide clair, qui surnage, on

le filtre, on verse un peu d'eau bouillante sur le précipité, et on abandonne celui-ci au contact de l'eau dans un lieu chaud; on décante ce dernier liquide lorqu'il est devenu clair, et on répète la même opération deux fois, enfin on rassemble le sulfate de baryte sur le filtre et on le lave bien avec de l'eau bouillante. On dessèche le précipité avec le filtre, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine et, après le refroidissement, on pèse. Le sulfate de baryte contient 34,356 pour 100 d'acide sulfurique.

D'après F. Mohr, l'acide sulfurique peut être dosé par la méthode volumétrique, en opérant comme il suit; ce procédé n'est pas tout à fait aussi précis que le précédent, mais il donne des résultats suffisamment exacts pour les recherches technologiques.

On précipite avec du chlorure de strontium le liquide acidulé, on laisse le dépôt du précipité s'effectuer dans un lieu chaud, et en prenant les précautions indiquées pour la filtration de la liqueur contenant le sulfate de baryte, on rassemble le précipité sur un filtre et on le soumet à quelques lavages. Cela fait, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber tout le sulfate de strontiane dans un verre, et, après avoir ajouté dans le vase une solution de carbonate de soude, on laisse digérer dans un lieu bien chaud. D'après Mohr, tout le sulfate de strontiane se transforme par ce moyen en carbonate de strontiane. On reporte la masse sur le filtre, on lave, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction alcaline sensible, et l'on fait tomber le filtre avec le précipité dans le verre où s'est faite la décomposition du sulfate de strontiane. On ajoute alors un peu d'eau et de teinture de tournesol, et enfin de l'acide azotique normal en excès, mais en quantité exactement déterminée. Le précipité se dissout complètement (s'il ne restait pas un peu de sulfate de strontiane non décomposé). On chauffe le tout doucement, et l'on verse soit de la potasse normale, soit de la soude, soit du carbonate de soude, jusqu'à ce que la couleur du tournesol ait viré au bleu. Afin de faciliter l'observation de ce phénomène, on place sur un corps blanc le verre dans lequel se fait la

réaction. On retranche les centimètres cubes de potasse normale employés des centimètres cubes de l'acide azotique, et l'on compte pour chaque centimètre cube d'acide azotique restant $0^{gr},040$ SO^3 ou $0^{gr},019$ SO^3,HO, suivant que l'on veut savoir combien il y a d'acide anhydre ou d'acide monohydraté.

Acide chlorhydrique.

L'eau complètement saturée d'acide chlorhydrique, ou solution aqueuse concentrée de ce gaz, à un poids spécifique égal à 1,21; elle est incolore, elle fume au contact de l'air, et possède une odeur pénétrante de gaz acide chlorhydrique. L'acide du commerce est ordinairement jaune, ce qui peut être dû à du fer ou à des matières organiques.

1° Évaporé sur une lame de platine, il donne : un résidu, brunissant par l'action de la chaleur, — substances organiques; fixe, — matières minérales.

2° Le résidu de l'évaporation, dissous dans de l'acide chlorhydrique pur, donne : avec le chlorure de baryum, un précipité blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique, — sulfates; — avec le prussiate jaune de potasse, une coloration bleue — fer; — avec l'hydrogène sulfuré un précipité brun, — plomb.

3° Mélangé avec du protochlorure d'étain, puis chauffé et additionné de quelques gouttes de sulfate de cuivre, il se colore en brun, — présence de l'acide sulfureux.

4° On y fait passer un courant d'acide sulfhydrique : il se forme un précipité jaune soluble dans l'ammonique, qui se reproduit par une nouvelle addition d'acide, et qui, chauffé sur une lame de platine, se volatilise sans résidu — présence de l'arsenique.

5° Mélangé avec un peu de solution d'indigo, il décolore cette substance, — présence du chlore ou de l'acide azotique.

On reconnaît l'acide chlorhydrique et toute ces combinai-

sons solubles (chlorures métalliques) au précipité blanc, qu'ils donnent avec une solution d'azotate d'argent; ce précipité est insoluble dans l'acide azotique, mais il se dissout facilement dans l'ammoniaque, et il bleuit lorsqu'on l'expose à l'action de la lumière.

Dosage. — Il peut être exécuté dans la solution aqueuse de l'acide chlorhydrique ou dans les chlorures métalliques solubles par la méthode des poids et de la manière suivante. On mélange dans un gobelet de verre la solution avec un excès d'azotate d'argent, et l'on ajoute de l'acide azotique jusqu'à réaction fortement acide. Après avoir agité pendant longtemps les liquides avec une baguette de verre, on couvre le vase et on le laisse quelques heures dans un endroit frais. Après ce temps, le dépôt du chlorure d'argent doit être complet; mais, si cela n'est pas, en chauffant un peu et en agitant fréquemment, on achève la séparation du précipité et la clarification du liquide. Cela fait, à l'aide d'un siphon, on décante le liquide qui surnage le précipité, on lave celui-ci plusieurs fois avec de l'eau chaude acidulée avec de l'acide azotique, puis on l'introduit dans un creuset de porcelaine pesé. Au moyen du siphon, on décante l'eau de lavage, qui s'est écoulée dans le creuset avec le précipité, et l'on a soin d'enlever aussi complètement que possible le chlorure d'argent, qui a pu rester dans le gobelet de verre. On dessèche d'abord le contenu du creuset au bain-marie ou dans un bain d'air, puis on le chauffe sur la lampe à gaz ou à esprit-de-vin, jusqu'à ce qu'il entre en fusion et l'on pèse. Après avoir retranché le poids du creuset, on obtient celui du chlorure d'argent qui contient 24,724 p. 100 de chlore équivalent à 25,421 d'acide chlorhydrique.

Le chlore des chlorures métalliques solubles et de l'acide chlorhydrique peut être dosé par les liqueurs titrées d'après la méthode suivante : l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble acide doit d'abord être neutralisé avec du carbonate de soude. On fait dissoudre une quantité pesée de la combinaison à analyser, on la mélange dans un gobelet de verre avec quatre ou cinq gouttes d'une solution de chrômate neu-

tre de potasse, et au moyen d'une burette, on y verse de la solution décime d'argent, jusqu'à ce que le précipité rougeâtre, qui se produit toujours dès le commencement de l'opération, après chaque addition de liqueur d'argent, ne redevienne plus blanc par l'agitation. Le chrômate rouge d'argent ne persiste que lorsqu'il n'y a plus du tout de chlorure en dissolution. Si l'on a ajouté un peu trop de liqueur d'argent, on titre de nouveau avec une solution normale de chlorure de sodium (titrée rationnellement), jusqu'à ce qu'on ait fait complètement disparaître les traces du précipité rouge, et l'on retranche les centimètres cubes nécessaires pour produire cet effet des centimètres cubes de liqueur d'argent employés. Chaque centimètre cube de ce dernier liquide correspond à $0_{gr},00355$ de chlore ou $0_{gr},00365$ d'acide chlorhydrique, ou d'une manière générale à un dix-millième d'atome de chaque combinaison du chlore si celui-là est exprimé en grammes.

Acide Borique.

L'acide libre et plusieurs de ses combinaisons sont employés dans les arts de diverses manières.

Anhydre, il constitue une masse vitreuse fixe; hydraté, il se présente sous forme de petites écailles cristallines. Il est soluble dans l'eau et l'alcool; la solution alcoolique brûle avec une flamme dont les bords sont colorés en vert, parce qu'une petite quantité d'acide borique se volatilise en même temps que l'alcool. Du papier de curcuma plongé dans une solution d'acide borique, puis desséché, prend une coloration brune. Ces deux réactions ont également lieu avec les borates : pour obtenir la première, il faut décomposer le sel avec de l'acide sulfurique, le mélanger avec l'alcool et enflammer celui-ci; pour produire la seconde réaction, on ajoute au composé d'acide borique, de l'acide chlorhydrique et l'on y plonge du papier de curcuma.

Dosage de l'acide borique.

Acide libre. — On procède de la manière suivante : on

mélange la solution de ce corps avec une quantité exactement pesée de carbonate de soude pur et fondu, on évapore à sec, on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il soit entré en fusion, on le pèse et l'on détermine l'acide carbonique qu'il contient d'après la différence qui existe entre les quantités d'acide carbonique que renfermait le carbonate de soude, et la quantité trouvée est égale au poids de l'acide borique.

Acide borique combiné à un alcali. — On dissout le composé dans l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès, on évapore au bain-marie presque à sec, on verse encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique sur le résidu, on dessèche alors complètement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on détermine le chlore dans le résidu et l'on calcule la quantité d'alcali qui s'y trouvait combinée.

La manière la plus facile d'exécuter le dosage de l'acide borique uni à d'autres bases, consiste à traiter par l'acide fluorhydrique la combinaison à essayer. On pèse celle-ci après l'avoir pulvérisée, on l'introduit dans une capsule de platine, on l'arrose avec un excès d'acide fluorhydrique hydraté et on laisse digérer ; on y ajoute ensuite goutte à goutte de l'acide sulfurique, on chauffe d'abord doucement, pour chasser le gaz fluoborique, qui s'est formé, et à la fin plus fortement et jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique libre se soit dégagé. Les bases se trouvent dans le résidu à l'état de sulfates. On les dose, et leur poids retranché de celui du composé soumis à l'analyse donne la quantité d'acide borique expulsé.

Acide Oxalique.

(Nommé improprement, par les industriels, acide saccharique, parce que souvent on se sert du sucre pour le préparer).

Il se présente sous forme de cristaux incolores ou blanchâtres, qui, dissous dans l'eau, donnent à ce liquide un goût fortement acide; pris à l'intérieur il agit comme poison.

1° Il doit se dissoudre dans l'eau bouillante sans résidu.

2° Chauffé sur une lame de platine, il donne un résidu de charbon, — cela indique qu'il contient d'autres matières organiques.

3° Traité de la même manière, il laisse de la cendre comme résidu, — présence de sels (fréquemment sel de potasse; la présence de sel de soude a été récemment indiquée).

4° Mélangé avec une solution d'indigo, il la décolore, — présence de l'acide azotique.

5° Exposé à l'air, il ne doit pas attirer l'humidité, — ce qui arrive fréquemment, lorsqu'il contient de l'acide saccharique.

6° Sa solution aqueuse se trouble et devient noirâtre, lorsqu'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré : ce qui est dû quelquefois à la présence du plomb (on essaiera d'une manière plus précise).

On reconnait l'acide oxalique libre ou à l'état de sel soluble, en mélangeant sa dissolution, ou celle de sa combinaison (la première additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque caustique), avec de l'eau de gypse (c'est de l'eau distillée que l'on a laissée pendant longtemps en contact avec du gypse non calciné et pulvérisé); sous l'influence de ce corps la liqueur devient trouble (par suite de la formation d'une certaine quantité d'oxalate de chaux), phénomène qui ne se produit en présence d'aucun autre réactif.

Le précipité est insoluble dans l'ammoniaque et l'acide acétique, mais il se dissout dans les acides chlorhydrique et azotique.

Le dosage de l'acide oxalique s'effectue à l'aide de la dissolution de caméléon; on le mélange, de même que ses sels, avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, que ce soit pour mettre en liberté l'acide oxalique des sels solubles, ou pour faire entrer en dissolution ceux qui sont insolubles, ou enfin, pour empêcher la précipitation de l'oxyde

de manganèse. On connaît le rapport qui existe entre le titre de l'acide normal et celui de la solution de caméléon; dans chaque centimètre cube du premier, il y a 0gr,063 d'hydrate d'acide oxalique, ou 0gr,036 d'acide oxalique anhydre, par conséquent, la quantité d'acide oxalique recherchée peut être facilement déduite du nombre de centimètres cubes de caméléon employé.

Acide Tartrique.

L'acide tartrique forme de gros cristaux incolores, d'une saveur très acide, solubles dans l'eau et dans l'esprit-de-vin.

1° Exposé à l'air, il ne doit pas attirer l'humidité, et il doit se dissoudre complètement dans l'eau et dans l'alcool.

2° Si sa dissolution, mélangée avec du chlorure de baryum et de l'acide azotique, donne un précipité blanc insoluble, même lorsqu'on étend la liqueur, cela indique la présence de l'acide sulfurique.

3° Chauffé sur une lame de platine, il laisse un résidu blanc, soluble dans l'eau et donnant un précipité avec le chlorure de baryum, — présence de sulfates.

4° Si sa dissolution acidifiée avec de l'acide azotique, puis mélangée avec de l'azotate d'argent, fournit un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, c'est l'indice de la présence de l'acide chlorhydrique ou des chlorures métalliques.

5° Sa dissolution, traitée par l'hydrogène sulfuré, brunit, ou bien fournit un précipité, — présence de plomb, ou de cuivre (on chauffe le précipité avec de l'acide azotique, on sursature avec de l'ammoniaque, et la liqueur se colore en bleu, — cuivre).

L'acide tartrique se reconnaît à la réaction suivante : l'eau de chaux, ajoutée jusqu'à réaction alcaline dans les solutions de l'acide tartrique ou de ses sels, y donne naissance à un précipité blanc, qui se redissout facilement dans une lessive

de soude caustique froide ou dans l'acide acétique. (L'acide oxalique en présence du même réactif produit également un précipité, mais celui-ci ne se dissout ni dans une lessive de potasse ni dans l'acide acétique, ce qui sert à distinguer ces deux acides l'un de l'autre). L'acide tartrique libre et les tartrates neutres mélangés avec de l'acide acétique fournissent aussi, avec les solutions pas trop étendues des sels de potasse, un précipité blanc sous forme de grains cristallins. Si l'on fait bouillir les tartrates avec une solution très-alcaline de permanganate de potasse, il se dépose constamment du bioxyde de manganèse (Chapmann et Smith).

Acide Citrique.

Il constitue des cristaux incolores, fortement acides, devenant efflorescents à une douce température, solubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool.

La recherche des substances, qui ordinairement altèrent sa pureté, s'exécute entièrement comme pour l'acide tartrique (voyez le paragraphe précédent).

Pour distinguer les cristaux d'acide tartrique d'avec les cristaux d'acide citrique, lorsqu'ils se trouvent mêlés ensemble, il suffit d'étendre le mélange sur une plaque de verre recouverte d'une couche de solution de potasse caustique. Les cristaux d'acide tartrique, sous l'influence de ce réactif, deviennent blancs et opaques, et se convertissent en petits cristaux de bitartrate de potasse, tandis que l'acide citrique n'éprouve aucune altération.

L'acide citrique se reconnaît à la réaction suivante (qui sert à le distinguer de l'acide tartrique, et est en même temps un moyen pour rechercher s'il contient de l'acide tartrique); à la température ordinaire il ne donne pas de précipité avec l'eau de chaux, mais il s'en forme un, lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition et si la chaux est en excès.

Les citrates ne réduisent pas le permanganate de potasse, lorsqu'on les fait bouillir avec une solution alcaline de ce

sel; la liqueur devient seulement verte et conserve cette coloration si l'on continue de chauffer.

TISSUS COLORÉS. (1)

On a souvent besoin dans l'industrie, de reconnaître la nature des matières colorantes, dont les tissus sont imprégnés; cette détermination est assez difficile à faire; cependant, on y arrive par l'application méthodique de certains agents chimiques produisant avec ces matières des réactions différentielles. M. Pinchon, professeur de chimie à la Société industrielle d'Elbeuf, a dressé des tableaux très étendus pour l'essai des teintures. M. Bibanow vient également de résumer en tableaux ses essais sur l'effet de différents réactifs sur quelques matières colorantes artificielles fixées sur laine, soie et coton. De son côté, M. Fohl, dans une note sur les caractères des cinq couleurs principales, *bleu*, *jaune*, *rouge*, *vert et violet*, sur les étoffes colorées, a réuni les moyens les plus directs pour les reconnaître à l'aide d'essais faciles. Voici cette note qui ne saurait être abrégée ni modifiée :

Bleu.

On traite l'étoffe teinte par une solution d'acide citrique ou par HCl étendu. Si la couleur vire au rouge ou à l'orange : bleu ou campêche.

S'il n'y a pas de changement, on plonge un autre échantillon de l'étoffe dans une solution de chlorure de chaux. S'il n'y a pas de changement : bleu de Prusse.

(1) Baudrimont et Chevallier.

Si la couleur est décolorée, on fait un autre essai à la soude caustique. Décoloration ou changement : bleu d'aniline. Rien : indigo.

Comme confirmation, on peut faire les essais suivants : Le bleu de campêche est rougi par les acides et rétabli par les alcalis : on obtient en outre par l'incinération une cendre blanche ou grisâtre qui renferme l'alumine employée comme mordant et, si elle est grise, du cuivre.

Le bleu de Prusse fournit de l'oxyde de fer par l'incinération. Les étoffes teintes en indigo ne fournissent que les cendres mêmes du tissu, ce qui a lieu aussi pour le bleu d'aniline. Dans ce dernier cas, la matière colorante peut être enlevée par l'alcool.

Jaune.

Les principales couleurs jaunes sont : la rouille, l'acide picrique, le curcuma, le bois jaune, la gaude, la graine de Perse et le quercitron.

Il faut commencer par s'assurer de la présence ou de l'absence de la rouille et de l'acide picrique. Pour cela, on plonge l'étoffe, d'une part, dans une solution chaude et légèrement acide de cyanure jaune ; d'autre part, dans une solution de cyanure de potassium. Si dans le premier cas, il y a coloration bleue, il faut en conclure à la présence de la rouille. S'il y a de l'acide picrique, on obtient dans le second cas une coloration rouge de sang.

Si ces deux essais ont donné des résultats négatifs, on plonge un échantillon de l'étoffe dans une solution bouillante de savon (à 0,5 p. 100 de savon).

Coloration brun rougeâtre redevenant jaune par les acides : curcuma. Coloration très foncée : bois jaune. S'il n'y a rien, on traite un échantillon par l'acide sulfurique étendu bouillant. Décoloration : gaude. S'il n'y a pas de changement, on fait un essai au sel d'étain bouillant qui colore la graine de Perse en orange et ne modifie pas le quercitron.

Enfin, si la teinture jaune est due à l'anate, la couleur vire au bleu verdâtre par immersion dans l'acide sulfurique concentré; en outre le chlore ne décolore pas l'anate.

Rouge.

Les couleurs considérées dans ces recherches sont : la cochenille, le bois de Brésil, la garance, le carmin de carthame et le rouge d'aniline.

Si l'étoffe subit sans modification les passages successifs au bain de savon bouillant, ammoniaque, jus de citron, et sel d'étain avec HCl et eau, la teinture est due à la garance.

Décoloration complète par le savon : carthame; la coloration n'est pas ramenée par le jus de citron.

Si par ce dernier traitement la couleur est rétablie, quoique plus faible : rouge d'aniline. Si elle devient rouge jaunâtre ou jaune clair, on a affaire à la cochenille ou au brésil.

Pour distinguer ces dernières matières colorantes, on plonge un échantillon dans l'acide sulfurique concentré : le brésil prend une belle couleur rouge-cerise, tandis que la couleur de la cochenille passe au jaune orangé.

Vert.

Les couleurs à considérer sont : 1° celles qui sont produites par un mélange de jaune et de bleu ; 2° le vert d'aniline à l'aldéhyde; 3° le vert d'aniline à l'iode; 4° vert au méthyle.

Les principaux mélanges de jaune et de bleu sont : 1° indigo et acide picrique; 2° indigo et matières jaunes végétales; 3° bleu de Prusse et acide picrique; 4° bleu de Prusse et matières jaunes végétales; 5° aniline et acide picrique; 6° aniline et matières jaunes végétales.

Si l'alcool enlève la matière colorante en donnant une solution verte, cela indique la présence d'un mélange de

bleu d'aniline et d'un des jaunes ci-dessus qui sont tous solubles dans l'alcool; il faut nécessairement s'assurer d'abord de l'absence du vert d'aniline.

La marche générale à suivre consiste à chauffer pendant quelques minutes au bain-marie, un échantillon de l'étoffe avec de l'alcool à 95° : ou bien l'alcool se colore en jaune et l'échantillon devient de plus en plus bleu; ou bien l'alcool se colore en vert et le ton de l'étoffe reste le même quoiqu'en s'affaiblissant.

Dans le premier cas, le bleu peut être de l'indigo ou du bleu de Prusse; on épuise la matière jaune par l'alcool, puis on traite l'échantillon bleui par le chlorure de chaux, qui détruit l'indigo, tandis qu'il n'altère pas le bleu de Prusse. Pour déterminer la nature de la couleur jaune dissoute dans l'alcool, on suit la marche indiquée ci-dessus.

Dans le deuxième cas, on a affaire à un mélange de bleu d'aniline et de jaune, ou bien à un des deux verts d'aniline. Pour distinguer ces trois cas, on fait bouillir l'étoffe avec HCl étendu. Si la couleur devient rose ou lilas : vert d'aniline à l'iode; si le tissu se décolore ou devient jaunâtre : vert à l'aldéhyde; enfin, si le liquide se colore en jaune tandis que la couleur du tissu passe au bleu : mélange de bleu d'aniline et de jaune. Dans ce cas le jaune peut être caractérisé comme ci-dessus.

Violet.

Les couleurs principales sont : violet d'aniline, violet à l'iode, violet au méthyle, violet de garance, d'alkana, d'orseille, de campêche et de cochenille. Si la couleur résiste à l'action du chlorure, elle est due à l'alkana. Si elle est détruite, on fait un essai au jus de citron. Si la couleur est avivée, on a affaire à l'un des deux violets d'aniline; si elle vire au rouge ou au jaune, il faut rechercher les autres violets.

L'étoffe plongée dans du chlorure de chaux, lavée à l'eau et traitée par le cyanure jaune se colore en bleu, ce qui indique

la présence d'un mordant de fer qui a servi à teindre en garance ou en cochenille. Ces deux matières se reconnaissent à ce que le chlorure de chaux colore l'étoffe en jaune dans le cas de la garance, et le décolore complètement dans le cas de la cochenille.

Un échantillon plongé dans un lait de chaux devient gris et finalement presque incolore : violet au campêche ; il devient bleu-violet : orseille.

On plonge l'étoffe dans de l'acide chlorhydrique étendu de trois volumes d'eau ; si elle se colore en bleu-violet et devient rougeâtre après lavage : violet d'aniline ordinaire. Si elle devient verdâtre et lilas pâle ou grise après lavage : violet à l'iode.

L'examen des cendres fournit aussi des indications précises : si elles renferment de l'oxyde de fer, c'est un indice de la teinture en garance ou cochenille, avec mordant de fer ; si les cendres sont blanches : orseille ou campêche. S'il n'y a pas de cendres autres que celles que fournit le tissu : violets d'aniline.

En général, l'examen des cendres est très utile, car il fait connaître la nature du mordant, ce qui permet d'arriver à la connaissance de la matière colorante elle-même (Fohl).

HISTOIRE ABRÉGÉE

DE LA TEINTURE

Pour trouver l'origine de la teinture, il faudrait remonter à l'enfance des sociétés humaines. L'art de teindre les tissus a dû commencer avec la civilisation, car le désir d'embellir ses vêtements de couleurs brillantes et flatteuses à l'œil est inhérent à l'homme, et se remarque même chez les peuples les plus barbares. Les sauvages, aujourd'hui comme autrefois, se peignent le visage, ou d'autres parties du corps avec des terres colorées, et cet usage s'est conservé chez plusieurs peuples orientaux civilisés.

Chez les Hébreux, en Egypte, en Perse, en Syrie, dans les Indes, l'art de la teinture fut mis en pratique de très bonne heure. On lit dans la Genèse que « Jacob fit pour Joseph un vêtement très riche par sa teinture. » Moïse parle d'étoffes teintes en rouge-hyacinthe, en pourpre et en écarlate. Il fait également mention de peaux de mouton teintes

en jaune et en violet. Dans le livre de Job, il est parlé de la vivacité extraordinaire des couleurs qui étaient propres aux étoffes apportées des Indes. On envoyait de Tyr au roi Salomon des étoffes teintes en pourpre, en écarlate, en cramoisi et en bleu. Le Pentateuque décrit les ornements du tabernacle où l'on voyait de belles étoffes bleues, pourpres ou écarlates.

Dans l'Iliade, Homère parle avec admiration des étoffes de toutes couleurs fabriquées à Sidon.

Après avoir dit que les Egyptiens ont la prétention d'avoir inventé l'art de la teinture six mille ans avant que les Grecs en eussent la moindre connaissance, Pline décrit un procédé de teinture dont les Egyptiens faisaient usage, et qui ressemblait à celui que nous employons pour les toiles peintes. On imprégnait les étoffes de divers mordants, et on les plongeait dans un bain où elles acquéraient diverses couleurs. Voici le texte de Pline, qui, malheureusement, est obscur dans les dernières lignes.

« En Egypte on teint les étoffes par un procédé fort singulier. Blanches d'abord, on les foule, puis on les enduit non de couleurs, mais de mordants, qui, ainsi appliqués, n'apparaissent pas sur les étoffes. Alors on plonge celles-ci dans une chaudière de teinture bouillante, et on les retire un instant après entièrement teintes. Ce qu'il y a de merveilleux, c'est que, bien qu'il n'y ait qu'une seule couleur dans la chaudière, l'étoffe qui en sort est de différentes couleurs, suivant la nature des mordants. Ces couleurs ne peuvent plus être enlevées par le lavage. Ainsi, la chaudière qui, sans aucun doute, aurait fait une seule couleur de plusieurs si on y eût plongé des étoffes déjà teintes, en fait plusieurs d'une seule. Il y a en même temps coction et teinture. Les tissus qui ont subi cette coction deviennent plus solides que s'ils n'y avaient pas été soumis. »

Ce passage de Pline établit, à n'en pas douter, que les Egyptiens connaissaient les mordants, c'est-à-dire les substances intermédiaires qui servent à faciliter la fixation des

couleurs sur les tissus, et puisque les Egyptiens faisaient usage de mordants, ils connaissaient l'alun, qui est une des bases de la teinture.

Malheureusement Pline n'a pas jugé à propos de décrire les procédés de teinture usités de son temps chez les Romains ou les Grecs. Le passage que nous venons de rapporter est tout ce qu'il a écrit sur l'industrie de la teinture chez les anciens. Il déclare qu'il ne veut pas s'occuper d'une opération qui n'appartient pas à un art libéral : Nec tingendi rationem si unquam ea liberalium artium fuisset. Voilà un facheux scrupule ! Heureusement, Pline n'a pas toujours professé ce mépris pour les industries de son temps. La pensée qu'il exprime là, quoique conforme à l'esprit grec et romain, qui méprisait profondément les arts serviles, est en contradiction avec tout son ouvrage, qui n'est qu'un tableau de l'industrie des anciens.

On dit, avec raison, que l'Inde fut le berceau des arts et des connaissances humaines. Cela devait être, puisque ce pays est comblé des richesses de la nature. Cependant plusieurs causes concourent, comme elles le font encore de nos jours, à entraver le développement de l'industrie dans l'Inde ; de sorte que la teinture des étoffes de coton est aujourd'hui dans ce pays dans le même état où elle était au temps de sa conquête par Alexandre.

Les toiles des Indes, appelées primitivement Perses, non parce qu'elles étaient fabriquées en Perse, mais tout simplement parce qu'elles arrivaient des Indes en Europe par la voie de la Perse, sont bien connues par leurs magnifiques couleurs. On pourrait en induire que l'art du teinturier fut très perfectionné chez les Indiens ; mais d'après la description que Beaulieu fit, au XVIIe siècle, sur les instances de Dufay, des opérations dont il fut témoin, on reconnait que les procédés indiens sont compliqués, longs, imparfaits et seraient impraticables en Europe, à cause du haut prix de la main-d'œuvre parmi nous. Ces pratiques ont été dépassées chez les Européens pour tous les détails manuels, et surtout pour l'exécution du dessin et la variété des nuances.

Cependant, l'éclat de quelques couleurs des étoffes de l'Inde n'a pu être atteint en Europe.

Mais si les toiles peintes des Indiens n'étaient que d'un faible mérite au point de vue de la fabrication, il existait chez ces peuples une teinture dont la tradition seule subsiste de nos jours, et qui devint pour les Grecs et les Romains l'objet d'un luxe excessif : nous voulons parler de la pourpre.

La pourpre se fabriquait chez les Indiens et chez les Phéniciens. On la retirait des coquilles de deux mollusques marins, propres à la mer qui baigne la Phénicie. Tout le monde connait la légende relative à cette découverte. Un berger phénicien ayant remarqué que la gueule de son chien qui venait de briser une coquille, était colorée en rouge, essaya de teindre des tissus avec ce coquillage. Il réussit dans sa tentative, et ayant communiqué sa découverte à son maître, il obtint en échange sa liberté.

Que cette histoire soit vraie ou fausse, c'est ce qui nous importe peu aujourd'hui. Ce qui est certain, c'est que la teinture en pourpre était déjà pratiquée chez les Phéniciens, du temps de Moïse.

La pourpre de Tyr était si solide, qu'à la prise de Suze, Alexandre trouva dans le trésor de Darius pour la valeur de 50,000 talents (20,700,000 francs) d'étoffes teintes en pourpre, qui étaient parfaitement conservées. Or ces étoffes se trouvaient à Suze depuis deux cents ans.

On connut à Rome la couleur pourpre presque à l'époque de la fondation de cette cité.

La fabrication de la pourpre se maintint longtemps à Tyr et à Sidon. Sous l'empereur d'Orient, Théodose, il restait encore deux teintureries de pourpre : une à Tyr, l'autre à Constantinople. La première fut détruite par les Sarrasins, et la dernière par les Turcs. C'est ainsi que fut perdu le procédé de la teinture en vraie pourpre.

Pendant longtemps une grande incertitude a régné sur l'origine de la pourpre des anciens. Il est aujourd'hui reconnu

que ce principe colorant est un liquide sécrété par un organe particulier qui existe dans quelques espèces de mollusques marins gastéropodes, et particulièrement dans des variétés de murex ou rocher, et de pourpre, qui vivent dans la Méditerranée.

Pline a décrit avec beaucoup de détails la manière dont les Phéniciens procédaient à la fabrication de la couleur pourpre. On écrasait le coquillage et on en jetait la chair dans l'eau chaude. On ajoutait au liquide du sel marin et on laissait macérer le mélange, pendant trois jours, dans un vase d'étain. On maintenait le tout à une chaleur modérée, en séparant de temps en temps les parties animales qui s'élevaient à la surface, et en évaporant la décoction, jusqu'à ce qu'on eût ramené au poids de 500 livres le contenu de 100 amphores.

On faisait subir à l'étoffe différentes préparations avant de la teindre. Quelques-uns la passaient dans l'eau de chaux ; d'autres lui donnaient un apprêt avec une espèce de fucus, qui servait, comme quelques-uns de nos mordants à rendre la couleur plus solide. Nous ne connaissons pas précisément la plante marine à laquelle les anciens donnaient le nom de fucus ; mais elle était si souvent employée dans leurs teintures, que ce mot était devenu un nom générique pour toutes sortes de matières colorantes. Le Pileur d'Apligny, dans son *Essai sur les moyens de perfectionner la teinture*, conjecture que le fucus des anciens était l'orseille que l'on trouve sur les côtes de l'île de Candie.

Le suc du premier coquillage ne donnait pas lui-même une couleur solide, mais il augmentait l'éclat de la couleur du second coquillage.

Pour teindre les étoffes dans la plus belle couleur pourpre, il fallait deux opérations. On commençait par teindre avec le suc du plus gros coquillage, qui était probablement, comme on le verra plus loin, notre rocher (murex); ensuite on donnait une seconde teinture avec le suc d'un autre coquillage plus petit, qui était probablement notre pourpre

à teinture. C'est pour cela que Pline donne à l'étoffe la mieux teinte en pourpre le nom de *purpura dibapha* c'est-à-dire pourpre double, ou deux fois teinte.

D'après une autre méthode, on mêlait le suc des deux espèces de coquillage; par exemple, pour 50 kil. de laine, on prenait 200 kil. de suc de buccin et 100 kil. de suc de murex; on obtenait par là une couleur d'améthyste. Quelquefois on donnait un fond avec le coccus, qui est notre kermès, et après cela on teignait avec le suc de la pourpre.

En réunissant quelques-unes des méthodes précédentes, on obtenait une grande variété de couleurs de pourpre, que l'on distinguait par différents noms. Celle de Tyr avait, selon Pline, la couleur du sang coagulé; la pourpre améthyste avait celle de la pierre d'améthyste; une autre espèce ressemblait à la violette.

La très petite quantité de liqueur que l'on retirait de chaque coquillage et la longueur du procédé de teinture, donnaient à la pourpre un si haut prix que, du temps d'Auguste, au dire de Cornelius Nepos, on payait mille deniers (environ 800 francs de notre monnaie), une livre de laine teinte en double pourpre de Tyr, et cent deniers (80 francs) la pourpre violette.

Les prêtres égyptiens, qui savaient tirer parti de tout ce qui faisait impression sur le peuple, avaient décerné à la couleur pourpre un attribut religieux. Agréable à la divinité, cette couleur devait être réservée à son culte. Quoique la couleur de l'ancienne pourpre soit perdue depuis longtemps, notre hiérarchie sacerdotale a conservé à cette couleur le haut privilège dont l'avaient doté les prêtres de l'ancienne Egypte. Les plus hauts dignitaires de l'Eglise catholique romaine, les cardinaux, sont revêtus de pourpre.

Attribut de la haute naissance et des dignités, la pourpre décorait les premiers magistrats de Rome. Plus tard, par les progrès généraux du luxe, son usage devint fréquent chez les personnes opulentes. Mais les empereurs mirent un terme à cette diffusion en se réservant à eux seuls et à leur famille

le droit de le porter. Les empereurs romains entretenaient en Phénicie les officiers chargés de surveiller cette teinture dans des ateliers où on la préparait pour eux. La peine de mort fut même portée contre tous ceux qui auraient l'audace de se revêtir de pourpre, fût-elle même couverte d'une autre teinture.

Les anciens remplaçaient souvent la pourpre par le produit rouge que nous connaissons sous le nom de Kermès, et qui est fourni par un insecte. Cette couleur, qui s'appelait écarlate, était estimée presque à l'égal de la pourpre, et quelquefois on la joignait à celle-ci.

Selon Pline, le coccus, ou écarlate, était employé pour les vêtements des empereurs. On la confondait quelquefois avec la pourpre.

Berthollet, dans ses *Eléments de teinture*, prétend que si les anciens ont fini par abandonner la pourpre, c'est que l'écarlate du kermès la valait bien.

Les procédés de l'art de la teinture passèrent de la Phénicie à la Grèce, et de la Grèce à Rome. Cependant les Romains réussissaient mal leurs teintures, et l'Italie demandait à l'Orient ses belles étoffes teintes. La garance et le pastel, dont les teinturiers romains faisaient usage, ne pouvaient avoir la richesse de nuances de ces plantes cultivées en Asie ; de sorte que les étoffes asiatiques conservèrent toujours une évidente supériorité.

Vitruve, le célèbre architecte et écrivain romain, nous dit que les Romains teignaient les tissus avec des fleurs et plusieurs fruits, mais il ne cite que la garance et le pastel, négligeant de compléter ce renseignement utile.

Les couleurs autres que le rouge et la pourpre, faisaient depuis longtemps partie de la palette du teinturier chez les Grecs ; mais, selon Pline, ce n'est que dans le siècle d'Alexandre et de ses successeurs, que les Grecs cherchèrent à donner quelque perfection au noir, au bleu, au jaune et au vert.

Chez les Romains, les nouvelles mariées portaient, dès les premiers temps du mariage, un voile jaune, couleur qui était, d'ailleurs, réservée aux femmes.

Dans les jeux du cirque, les quatre partis se distinguaient par leurs couleurs ; le vert (color prasinus), l'orangé (rufatus), le cendré (venetus) et le blanc (albus).

Un auteur allemand du dernier siècle, Bischooff, a fait des recherches sur les matières colorantes qu'employaient les Grecs et les Romains. D'après lui, ces matières étaient, outre la pourpre et le coccus (écarlate) :

1. L'orcanète, qui d'après Suidas était employée par les femmes pour se farder ;

2. Le sang des oiseaux qui avait déjà été utilisé par les Juifs pour la teinture ;

3. Le fucus qui servait à donner un fond aux couleurs ;

4. Le genêt ;

5. La violette, de laquelle les Gaulois savaient extraire une couleur qui ressemblait à la pourpre ;

6. Le Lotus medicago arborea (luzerne en arbre). On teignait les peaux avec son écorce, et la laine avec sa racine ;

7. L'écorce de noyer et le brou de noix ;

8. La garance. On ignore si c'était la plante que nous connaissons, ou quelque autre racine de la même famille ;

9. Le pastel (Glastum).

La teinture en noir s'effectuait par le mélange du sulfate de fer et du sulfate de cuivre, avec l'addition de noix de galles. L'écorce de Grenade, la semence contenue dans les siliques d'un acacia d'Egypte, remplaçaient souvent la noix de galle.

L'art de teindre avec la pourpre ayant été perdu, les anciens remplacèrent cette matière précieuse par le kermès, produit d'un insecte des pays méridionaux qui donne une belle couleur rouge-écarlate. On désignait le kermès sous le nom de vermiculus, (petit vert) : le nom de kermès, qui est

en arabe, et celui de vermillon, qui est en français, ne sont que la traduction du mot vermiculus. (1)

Nous ne saurions terminer cette revue des procédés de la teinture chez les anciens, sans parler des Chinois, auxquels on aime toujours à remonter, parce qu'une opinion très répandue, et plus ou moins fondée, accorde à ce peuple la connaissance de beaucoup de procédés industriels à une époque où ces mêmes procédés étaient encore à naître parmi nous.

Chez les Chinois, la teinture fut, à l'origine, un art qui se pratiquait dans la famille. Les hommes ne firent le métier de teinturier qu'à l'époque où l'on commença à établir de grandes fabriques de tissus.

Dès leur jeune âge, les enfants étaient habitués par leur mère à teindre leurs vêtements, et cette coutume fit répandre dans tout le pays la connaissance des procédés les plus divers de teinture.

On sait que les Chinois employèrent d'abord la laine pour la confection des vêtements. Ensuite la culture du ver à soie s'étant développée, les habits en laine tissée firent place aux vêtements de soie. C'est alors que parurent en Chine les premiers procédés de l'art du teinturier. Ce ne fut qu'au XVe siècle de l'ère chrétienne, que l'on commença à filer le coton; et aujourd'hui les neuf dixièmes de la population chinoise s'habillent de coton.

La plupart des plantes tinctoriales ont été connues de bonne heure par les Chinois. Les teinturiers de la Chine employaient les mordants pour favoriser l'application de certaines couleurs, ou plutôt pour les rendre solides. Il est bon, néanmoins, de faire observer que les missionnaires ne font remonter l'usage des mordants en Chine qu'au dix-septième siècle : c'est, suivant eux, de l'Inde que les mordants auraient été importés dans le Céleste-Empire.

Chez les anciens Chinois, il n'y avait guère que le

(1) Figuier.

carthame qui eût un brillant comparable à celui de nos belles couleurs modernes ; les autres couleurs étaient plus ternes que ne le sont les nôtres.

Les procédés de teinture des Chinois ressemblent beaucoup d'ailleurs à ceux qui sont aujourd'hui usités en Europe. Les étoffes étaient blanchies par la potasse ou le carbonate de potasse. La chaux, obtenue en calcinant les écailles d'huîtres, servait également à rendre la laine accessible aux couleurs.

L'alun a été employé par les Chinois pour fixer l'indigo ; on avait remarqué que la couleur devient ainsi plus stable et se fixait mieux.

La vapeur sert aujourd'hui à imprimer sur les étoffes ; on trace d'abord les couleurs avec du blanc d'œuf ; ensuite la vapeur brûlante condense la couleur et l'incruste dans l'albumine coagulée. Cette méthode qui, en France, ne date que de 1820, remonte très haut en Chine ; seulement, à la place du blanc d'œuf, les Chinois emploient la farine de riz.

Les Chinois savent parfaitement fixer le carthame avec la vapeur, et chez nous, au contraire, on ne connaît pas le moyen de le fixer par ce moyen. Berthollet nous a appris qu'en Egyte on employait des foulards teints en rose-carthame résistant à l'action de la lumière; nous n'en savons pas faire autant aujourd'hui.

L'influence des eaux est tellement appréciée en Chine, que c'est dans la province appelée le Jardin de la Chine où les eaux sont les plus pures, que l'on produit les meilleures teintures.

Les plantes du genre indigo fera servaient depuis longtemps en Chine à la teinture en bleu ; mais ce n'est que dans notre siècle que le bleu de Prusse a été importé dans le Céleste-Empire. On s'y sert également du safran et de la cochenille de Java et de l'Amérique. Le violet est obtenu par le mélange de l'indigo avec la cochenille ; et le violet par un mélange de cochenille et d'indigo dissous dans l'acide sulfurique.

Un grand nombre de matières végétales jaunes sont utilisées dans les teintureries chinoises. Un de leurs plus beaux verts s'obtient avec le lo-kao ou vert de Chine, dont la véritable nature n'a été connue que de nos jours.

L'acide gallique et un sel de fer produisent l'un de leurs noirs. Ils se servent aussi du tannin et du cachou pour teindre en noir sur la laine et sur le coton. La noix de galle et un sel de fer, et souvent la décoction de l'écorce de chêne qu'ils employent le plus fréquemment, comme nous, pour teindre en noir.

Les Chinois ont connu, avant les Turcs, la garance (rouge d'Andrinople).

On voit, en résumé, que l'art de la teinture a été connu de bonne heure en Chine et porté, dans ce pays, à un grand degré de perfection.

L'art de la teinture qui, pendant une certaine période, avait jeté un certain éclat chez les Grecs et les Romains, s'éteignit en Europe vers le VIe siècle. A cette époque, où les dernières invasions des Barbares achevèrent l'anéantissement de l'empire romain, les arts et l'industrie se perdirent à peu près complètement chez les populations de l'Occident. Quelques industries seulement se maintinrent en Italie. Muratori, dans son ouvrage intitulé : *Dissertatio de textrina et ueslibus sæculor, rudium Antiq. ital.*, cite un manuscrit du VIIe siècle dans lequel on trouve les descriptions de quelques procédés de teinture ; mais le latin qui est presque inintelligible, et quelques lacunes, empêchent de se faire une idée juste de ces procédés. On sait seulement que, dans le moyen-âge, les matières colorantes employées par les teinturiers pour le vert, le jaune, etc., étaient les mêmes que les anciens avaient employées. La gaude, l'orcanète, la vouède, la noix de galle, étaient toujours les agents essentiels de l'art de la teinture.

L'Orient, avec son immobilité morale et physique, conserva mieux les pratiques de la teinture que l'Occident. Pendant que cet art disparaissait de l'empire romain, les

Grecs et les Asiatiques, à l'abri de toute agitation sociale ou militaire, continuaient à produire leurs beaux tissus colorés. Aussi, jusqu'au XIIe siècle, l'Orient eut-il le privilège de fournir les objets de luxe aux grands personnages qui pouvaient se les procurer.

Les croisades vinrent donner un aliment à l'industrie de la teinture en Europe. Venise s'adonna à la teinture des tissus. Ses flottes commerciales approvisionnaient les expéditions millitaires que l'Europe dirigeait contre les Musulmans. Enrichis par le commerce, les Vénitiens purent développer leur industrie en s'éclairant de celle des Grecs.

L'art de la teinture se propagea de Venise dans les autres parties de l'Italie. La fabrication des tissus, ainsi que leur teinture, s'établirent dans la péninsule italienne. En 1838, on comptait à Florence 200 manufactures qui, dit-on, fabriquaient de 70,000 à 80,000 pièces de drap, donnant lieu à un commerce d'environ 1,200,000 écus d'or.

C'est vers 1300 environ que fut découverte, par hasard, à Florence, la matière colorante de l'orseille. Un négociant de cette ville, nommé Frederigo, ayant remarqué, en Orient, que l'urine donnait une belle couleur en présence d'une espèce de lichen, fit des recherches qui aboutirent à la préparation de la matière colorante rouge de l'orseille. Frederigo introduisit à Florence la culture de ce lichen et en retira la matière colorante. Il tint pendant longtemps cette découverte secrète et acquit une grande fortune. La famille de cet industriel florentin porta depuis le nom d'Oricellarii ou de Ruccellai.

L'Italie eut pendant un siècle le monopole de la fabrication de l'orseille. On récoltait les lichens dans les îles de la Méditerranée et sur les côtes de l'Italie. Plus tard, on alla les récolter aux îles Canaries.

Au XVe siècle, un marchand génois, nommé Perdrix, alla étudier à Rocca, en Syrie, la fabrication de l'alun et il revint établir une fabrique de ce mordant à l'île d'Ischia. Bientôt après, Jean de Castro en établissait une autre à

Civita-Vecchia, et Antoine de Peria en fondait une troisième à Voltera, en Toscane. — L'alun, qui s'appelait alors alun de roche, du nom de Rocca, la ville de Syrie dont il provenait, cessa alors d'être emprunté à l'Orient.

A mesure que l'art de la teinture se perfectionnait en Europe, on s'appliquait à cultiver des plantes tinctoriales ou à acclimater celles de l'Orient. La garance était cultivée dans beaucoup de pays. A la même époque, le pastel était importé de l'Asie Mineure en Espagne, par les Arabes, et de l'Espagne il pénétrait en France et en Allemagne. Il s'établissait d'abord dans le midi de la France, mais il devait, quatre siècles plus tard, s'étendre jusque dans la Normandie et y occuper de grands espaces.

Au moyen-âge, le kermès était la seule substance employée pour la teinture en rouge vif. En Allemagne, les paysans-cerfs devaient livrer aux couvents et aux chefs, parmi les autres tributs agricoles, une certaine quantité de kermès, et comme il était prescrit de le recueillir à la Saint-Jean, entre onze heures et midi, avec des cérémonies religieuses, on désignait le kermès sous le nom de Sang de saint Jean.

Les teinturiers de Venise consommaient beaucoup de kermès pour la fabrication de la couleur dite écarlate de Venise, qu'il ne faut pas confondre avec l'écarlate fournie par la cochenille, insecte qui ne fut que beaucoup plus tard importé d'Amérique.

Les arts continuèrent à être cultivés en Italie avec un succès toujours croissant. Le premier recueil destiné à décrire les procédés employés par les teinturiers parut sous le titre de *Mariegola dell'arte dei tintori ;* une seconde édition de ce livre fut publiée en 1510.

Ventura Rosetti forma le projet de donner plus d'étendue et d'utilité à ce recueil technique. Il voyagea dans les différentes parties de l'Italie et des pays voisins où les arts avaient commencé à renaître pour prendre connaissance des procédés qu'on y suivait ; et il fit paraître sous le titre de *Plictho dell'arte dei tintori*, un recueil qui est le premier

dans lequel on ait rapproché et comparé les différents procédés, et qui fut le point de départ des progrès de l'art de la teinture.

Il n'est parlé dans le *Plictho*, ni de la cochenille ni de l'indigo. Ces deux substances colorantes n'étaient donc pas encore en usage en Italie en 1548.

L'Italie, et particulièrement Venise, posséda pendant tout le moyen-âge le privilége de l'industrie de la teinture, et lui dut la prospérité de ses manufactures et de son commerce ; mais peu à peu cet art s'introduisit en France.

Au XVIe siècle, non content d'importer les matières colorantes de l'Orient, les teinturiers européens voyagèrent en Asie, pour s'initier aux pratiques de la teinture par les procédés des Orientaux. A leur retour, ils répandirent dans leur pays la connaissance de ces procédés. Parmi ces voyageurs se fit remarquer Gilles Gobelin, de Reims, qui, de retour en France, ayant eu connaissance du procédé pour teindre en écarlate, créa à Paris, vers 1550, dans le quartier qui porte aujourd'hui son nom, un établissement pour la teinture. Mais on regarda cette entreprise comme si téméraire que l'on donna à la fabrique le nom de Folie-Gobelin. Le succès de ce novateur étonna tellement ses contemporains que l'on publia partout que Gilles Gobelin avait fait un pacte avec le diable pour la réussite de son entreprise.

La découverte de l'Amérique exerça une influence considérable sur les progrès de l'industrie qui nous occupe. Le Nouveau Monde vint fournir de nouvelles substances tinctoriales, dont l'application était aussi facile qu'avantageuse.

Nous avons dit que les anciens avaient donné le nom d'écarlate à la couleur qu'ils retiraient du kermès. On apprit que les habitants du Mexique se servaient, pour peindre en rouge leurs maisons, aussi bien que pour teindre leurs étoffes de coton, de la poudre d'un petit insecte propre à ce pays. Le gouvernement espagnol, informé de ce fait, ordonna à Fernand Cortez, en 1523, de faire multiplier l'insecte précieux qui produisait cette matière colorante rouge, et c'est

ainsi que la cochenille s'introduisit dans les teintureries européennes. En 1851, une seule flotte apporte en Espagne 140,000 livres de cochenille.

Peu de temps après l'introduction de la cochenille en Europe, on découvrit le moyen de rehausser cette matière par la dissolution d'étain. En 1630, Cornelius Drebbel observa, par hasard, que le chlorure d'étain ajouté à l'infusion de cochenille lui donne un éclat d'écarlate. Drebbel communiqua cette observation à son gendre Kuffelar, teinturier à Leyde, qui appliqua le procédé avec succès, et le tenant secret dans son atelier, donna une grande vogue à cette couleur. Son nom lui resta attaché.

Cependant d'autres font remonter cette découverte à un chimiste allemand nommé Kuster ou Kuffler, qui aurait trouvé, dès l'année 1563, le procédé de l'écarlate par la dissolution d'étain et aurait porté son secret à Londres, où il aurait établi une fabrique. Un peintre flamand, nommé Kloeck ou Jean Glucq, se procura la connaissance du secret de Kuster, et associé à une famille du nom de Julienne, il répandit dans toute l'Europe l'usage des étoffes teintes en écarlate. Kloeck avait voyagé dans l'Orient, où s'était conservé l'industrie rudimentaire des Grecs, et il naturalisa en Flandre l'art de la teinture sur la laine et sur la soie, qui devait y fleurir longtemps.

L'importation en Europe du bois de campêche et de l'indigo marqua une période fondamentale dans l'histoire de la teinture en Europe.

Le bois de Campêche, que les Espagniols appellent *Palo Campechio*, fut importé en Angleterre et en France au 17e siècle, mais ce ne fut que sous Charles II que l'on parvint, en Angleterre, à obtenir avec cette matière des couleurs solides.

Le bois de Campêche n'obtint pas cependant très vite ses lettres de naturalisation en Europe. Au commencement, les teinturiers ne savaient par quelle méthode fixer les couleurs sur les tissus, et ils obtenaient des tons faux ou peu durables.

Aussi beaucoup de gouvernements crurent-ils devoir interdire cette matière tinctoriale, sous peine de fortes amendes. L'interdiction ne fut levée que lorsqu'on eut découvert les bonnes méthodes pour l'emploi du Campêche en teinture.

La plante qui fournit l'indigo, cette matière si précieuse encore aujourd'hui pour les teintures, avait été connue de très bonne heure dans l'Inde, son pays d'origine. Les Indiens teignaient avec l'indigo bien avant l'ère chétienne. Les Egyptiens même l'avaient employé puisqu'on a trouvé autour de certaines momies conservées dans le musée luthérien de Glosgost, des toiles à bandes bleues qui, soumises à l'analyse chimique, ont présenté tous les caractères de l'indigo. Dioscoride et Pline parlent de l'indigo, qu'ils désignent sous le nom d'*Indicum*. Pline signale la propriété caractéristique de l'indigo, qui consiste à se réduire par la chaleur en vapeur de couleur pourpre ; mais les Romains n'employaient l'indigo qu'en peinture, parce qu'ils ne connaissaient pas le moyen de le dissoudre, pour le fixer sur les tissus.

L'indigo n'était pas absolument sans usage en Italie dans les premiers siècles de l'ère chrétienne. Il arrivait à Venise par l'Egypte et la Syrie, mais on l'employait comme médicament, et non comme couleur. Au Moyen-âge, pour désigner une teinte bleue mêlée de violet, on disait : *couleur indigue*. Les écrivains arabes du IXe et du IXe siècle, tels que Rhazès, et Avicenne Averhoès, au milieu du XIIe siècle, parlent souvent de l'indigo, qu'ils désignent sous des noms très différents. Seulement on se trompait alors sur son origine. On le considérait comme appartenant au règne minéral : on croyait que c'était une pierre des Indes orientales.

L'art de teindre les étoffes avec l'indigo rendu soluble fut introduit en Italie par les Juifs qui exerçaient la profession de teinturiers dans l'Orient. De l'Italie, la teinture par l'indigo soluble se répandit dans le reste de l'Europe.

Mais l'usage de l'indigo se propagea surtout lorsque la marine portugaise eut découvert la route maritime des Indes

par le cap de Bonne-Espérance. Alors les Hollandais commencèrent à en introduire des quantités considérables des Indes en Europe.

Toutefois en 1582, les Anglais ignoraient encore d'où provenait l'indigo et comment on le fabriquait.

La découverte du Nouveau-Monde vint fournir une nouvelle source d'indigo. En effet, l'indigotier ne vit pas exclusivement dans les régions chaudes de l'Asie; plusieurs espèces d'indigotiers croissent dans l'Amérique méridionale et dans les îles du Golfe des Antilles; et de plus, les Espagnols acclimatèrent en Amérique plusieurs espèces d'indigotiers. La culture de cette plante se fit surtout dans le Guatémala et dans les grandes Antilles.

Cependant l'indigo eut beaucoup de peine à se faire admettre dans l'ancien monde, à cause du grand rôle que jouait alors la culture du pastel, ou Vouède, plante qui, depuis des siècles, était en possession de fournir la couleur bleue aux teinturiers de tous les pays, et surtout de la France.

L'extension qu'avait prise en Europe la culture du pastel explique l'immense opposition que rencontra l'indigo. En France, en Allemagne, en Angleterre et en Hollande, il fut repoussé unanimement : l'autorité royale et provinciale s'unissait aux teinturiers, pour rejeter cette nouvelle drogue tinctoriale. En 1598, sur les représentations des états du Languedoc, le gouvernement français défendit l'usage de l'indigo. Henri IV, par un édit de 1609, prononça la peine de mort contre tous ceux qui emploieraient « *cette drogue fausse et pernicieuse, appelée Inde.* » Dans une ordonnance rendue en Saxe en 1650, on appelait l'indigo l'aliment du diable. Les teinturiers de Nuremberg juraient tous les ans de ne teindre en bleu qu'avec le pastel. En 1890, ils prêtaient encore ce serment, qu'ils ne se faisaient pas, toutefois, scrupule de violer.

Du temps même de Colbert, en France, les teinturiers n'étaient autorisés à employer l'indigo, qu'à la condition d'y

mêler cent fois son poids de pastel. Ce ne fut qu'un siècle plus tard, que les teinturiers français eurent la liberté de se servir de l'indigo ou du pastel comme ils l'entendraient.

Un coup funeste fut porté, en 1685, par le fait de la révocation de l'édit de Nantes à l'industrie de la teinture, qui commençait à se développer beaucoup en France. Cette mesure, cruelle autant qu'impolitique, eut pour résultat de disperser dans toute l'Europe les ouvriers et les maîtres teinturiers.

Une ère nouvelle s'ouvrit pour la teinture, dans la seconde moitié du XVIIIe siècle. La chimie achevait de se dégager des ténèbres de l'alchimie.

On comprit que cette science devait révolutionner la teinture, et on se mit en devoir de soumettre l'industrie aux préceptes de la science nouvelle.

Le gouvernement français chargea les chimistes Dufay, Macquer et Hellot, d'entreprendre des recherches pour perfectionner la teinture. Dufay étudia les matières colorantes et les mordants. Il expliqua le véritable rôle du mordant qui sert d'intermédiaire entre la couleur et les fils de l'étoffe. Hellot perfectionna la teinture des laines et publia sur cette matière le traité le plus étendu et le mieux fait que l'on puisse encore citer de nos jours : l'Art de la teinture des étoffes de laine en grand et en petit teint. Macquier étudia la teinture des soies et publia un livre intitulé : l'Art de la teinture en soie. Il avait commencé un Traité général des teintures, que la mort l'empêcha de terminer.

Un événement capital pour l'art de la teinture en France, se produisit au milieu du 18e siècle : nous voulons parler de l'acquisition du rouge d'Andrinople ou rouge de Garance.

La garance n'etait pas, à proprement parler, une nouvelle venue en France. Elle y avait été cultivée de très bonne heure. On pratiquait déjà cette culture au temps de Charlemagne. Sous Dagobert, les habitants de la Neustrie et de l'Armorique en apportaient à Saint-Denis, près Paris.

Il y avait à Saint-Denis un marché à garance sur lequel l'abbaye de cette ville prélevait un droit. Ce marché existait encore en 1275, sous Philippe-le-Hardi.

Les Flamands s'emparèrent, au xve siècle, de la culture de cette plante tinctoriale, et ils lui consacrèrent de telles étendues de terre, qu'au siècle suivant la Normandie dut y renoncer presque entièrement.

Colbert, qui avait à cœur la supériorité des manufactures françaises, avait publié, en 1671, une instruction pour engager les agriculteurs à étendre la culture de la garance, afin que la France ne fût plus tributaire de la Hollande pour ce produit. A cette époque, les Hollandais avaient donné une extension considérable à la culture de la garance, et en outre, ils importaient en Europe les garances récoltées en Perse, en Syrie, dans l'Asie Mineure et la Grèce. Aussi l'espoir de Colbert avait-il été trompé, et la culture de la garance languissait-elle singulièrement en France.

Louis XV rendit à Versailles, le 24 février 1756, un arrêt qui exemptait de la taille pendant ving ans, les exploitations et leur personnel qui se livreraient à la culture de la garance dans des marais nouvellement desséchés ou sur des terres non cultivées et de même nature. Mais cet édit n'exerça pas une très grande influence. Toutefois, il engagea un agriculteur de l'Alsace, nommée Frauzen, à introduire, en 1760, cette plante tintoriale dans les environs de Haguenau.

C'est à cette époque, c'est-à-dire vers 1760, que la culture de la garance d'Orient fut introduite dans le midi de la France, où elle devait élire un long domicile et enrichir la province vouée à cette production agricole.

L'introduction de la culture de la garance d'Orient dans le pays d'Avignon est due à un Persan, ou plutôt à un Arménien catholique, nommé Jean Althen, qui habitait Ispahan.

La découverte du jaune de quercitron, si précieuse pour la teinture en jaune, fut une autre acquisition importante

que fit, à la même époque, l'art de la teinture. Ce fut le chimiste Bancroff qui, en 1775, dota l'Angleterre de l'écorce de quercitron. Un acte du parlement lui en accorda l'emploi exclusif pendant un certain nombre d'années. Ensuite Bunel, de Rouen, obtint un privilége pour vendre cette matière tinctoriale. Bientôt l'usage du quercitron se répandit dans tous les ateliers de l'Europe.

Les efforts des chimistes de la fin du siècle dernier, les Dufay, les Hellot, les Macquer, secondés par les manufacturiers de l'Alsace, et surtout par Michel Hausmann, de Mulhouse, eurent pour résultat de jeter les bases théoriques de la teinture, et d'ajouter de nouveaux produits aux matières colorantes anciennement connues. Jusqu'à cette époque les plantes à peu près seules avaient fourni des couleurs au teinturier; à partir de la fin du XVIIIe siècle, le règne minéral fut largement mis à profit pour enrichir la palette des couleurs applicables aux étoffes, C'est alors que les sels de chrôme, de nickel, de cobalt, de cuivre, d'arsénic, prirent domicile dans les ateliers de teinture.

Pour amener cette histoire de la teinture jusqu'à la première moitié de notre siècle, nous n'avons plus qu'à signaler les savants de Berthollet (*Eléments de l'art de Teinture*), de Chaptal (*Chimie appliquée aux arts*), de Chevreul (*Chimie appliqué à la teinture*), de Persoz, (*Teinture et impression des tissus*), comme ayant régularisé la pratique des ateliers et éclairé les procédés de cette industrie par les lumières de la chimie, de la mécanique et des sciences naturelles.

Restée stationnaire depuis l'époque de la publication des ouvrages de Berthollet, de Chaptal et de Chevreul, l'industrie de la teinture fit, à partir de l'année 1860, un bond gigantesque par la découverte des couleurs dérivés du goudron de houille.

La découverte des couleurs d'aniline qui a fait sortir du laboratoire du chimiste toute une légion de principe colorants nouveaux, a, par cela même, jeté un grand trouble dans l'industrie de la préparation de plusieurs matières

colorantes, comme la cochenille, l'orseille et la garance. Elle a produit une véritable révolution dans l'art de la préparation des couleurs applicables aux étoffes. La découverte des couleurs dérivés du goudron de houille terminera la partie historique de ce travail.

La houille, qui fut longtemps utilisée comme combustible seulement, a été ensuite employée à fournir le gaz destiné à l'éclairage. Quand on distille cette matière pour la préparation du gaz de l'éclairage, on recueille, dans les premiers appareils de condensation, du goudron de houille. C'est ce produit qui est devenu l'origine de magnifiques couleurs dont l'éclat surpasse tout ce qu'on avait vu jusqu'à nos jours Depuis la connaissance des couleurs extraites du goudron de houille, la teinture, et l'impression sur la soie, la laine et le coton se sont complètement transformées. Il est donc utile de montrer par quelles suites de recherches assidues et bien conduites, et par quelles applications des principes nouveaux de la chimie générale on est parvenu à obtenir les éblouissantes couleurs dérivés de l'*aniline*.

L'essence de houille obtenue par la distillation du goudron de houille, servit d'abord à injecter les bois et les traverses de chemins de fer, pour prévenir leur altération dans le sol. Le résidu solide de cette distillation servait, sous le nom de *brai*, à faire certain mastic bitumineux que l'on mélangeait à l'asphalte, pour le pavage des trottoirs.

L'essence de houille, ayant été préparée avec plus de soin et rectifiée un certain nombre de fois, donna un produit, qui trouva dans l'industrie un débouché avantageux. On l'appela *benzine*, et le pharmacien Collas attacha son nom à ce produit qui, sous le nom de *benzine-Collas*, servit et sert encore aujourd'hui à nettoyer les étoffes et à enlever les taches de graisse. La benzine servit également à rendre le gaz plus éclairant, par le mélange de ses vapeurs avec le gaz quand il est imparfaitement carburé.

C'est cette même benzine, extraite du goudron de houille, qui devait donner naissance à l'aniline, laquelle, à son tour,

était appelée à fournir un nombre considérable de principes colorants, dont l'éclat et les propriétés particulières devaient ébranler jusque dans ses fondements l'antique industrie de la teinture.

L'histoire de la découverte de l'aniline est assez curieuse. Ce produit avait été découvert par quatre chimiste différents, et longtemps désigné sous quatre noms. La substance huileuse qu'Unverdorben avait découverte en 1826, en distillant l'indigo, et qu'il avait appelée crystaline, — l'huile bleue, que Runge avait extraite de l'huile de goudron, en 1834, et qu'il avait désignée sous le nom de *kyanol*, — le liquide que Fritsche avait obtenu en 1840, en faisant agir la potasse sur l'indigo, et qu'il avait baptisé du nom d'aniline, du mot *anil* qui signifie indigo en portugais; — enfin la *benzidam* que le chimiste russe Zizine avait obtenue, à la même époque, en opérant sur la benzine, — ces quatre produits, malgré leurs noms divergents, étaient une seule et même substance.

Ce fut W. Hofmann qui donna le procédé de préparation de l'aniline pure, qui fut d'abord employé en Angleterre. Ce procédé consiste à ajouter de l'acide chlorhydrique à de l'essence de houille et à agiter le mélange. L'acide dissout les alcolaïdes contenus dans l'essence de houille. On évapore la dissolution qu'on a séparée de l'excès d'essence, jusqu'à ce que l'on aperçoive les vapeurs qui indiquent la décomposition. Après filtration, on traite le liquide par de la chaux ou de la soude en excès. La couche huileuse qui se forme est recueillie; c'est un mélange d'aniline et de quinoléine. Par la distillation, plusieurs fois répétée, on obtient l'aniline pure, en recueillant à part les produits qui passent entre 180 et 190°

Cependant, l'essence de houille renfermant peu d'aniline, on dut chercher d'autres procédés de fabrication. Le plus avantageux de ces procédés a été donné par M. Béchamp, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Montpellier. Ce procédé consiste à réduire la nitro-benzine par le

gaz hydrogène obtenu par l'action de l'acide acétique sur le fer.

L'aniline ($C^6H\,Az$) est un liquide d'une odeur spiritueuse et d'une saveur brûlante. Incolore à l'abri de l'air, elle brunit rapidement en présence de l'oxygène atmosphérique. Peu soluble dans l'eau, l'aniline est très soluble dans l'alcool et l'éther. D'après les nouvelles théories chimiques, l'aniline est un composé analogue par sa constitution à l'ammoniaque, et formant avec les acides des sels analogues aux sels ammoniacaux. C'est une ammoniaque composée, selon le langage des chimistes du jour.

La propriété fondamentale de l'aniline, en ce qui touche l'industrie, est de donner naissance, sous l'influence de toute espèce de réactifs, et souvent de réactifs plus opposés, à une innombrable variété de principes colorants de toutes nuances. L'aniline est comme un clavier merveilleux sur lequel le chimiste n'a, pour ainsi dire, qu'à promener les doigts, pour en faire jaillir les plus surprenantes couleurs C'est assurément une des plus étonnantes conquêtes de la science et de l'industrie contemporaines.

A qui doit-on attribuer l'honneur de la découverte de la première matière colorante dérivée de l'aniline? A un chimiste anglais, W. Perkin, aujourd'hui fabricant de produits chimiques à Londres. En 1856, W. Perkin cherchait à produire artificiellement de la quinine. Pour cela, il prit de l'aniline retirée du goudron de houille, et il la traita par un réactif oxydant : le bichromate de potasse. Perkin n'obtint pas ce qu'il cherchait, c'est-à-dire la quinine, mais il obtint ce qu'il ne cherchait pas. Il recueillit, en effet, un précipité d'un beau violet, qui jouissait d'une puissance tinctoriale extraordinaire. C'est cette substance qui, par son admirable coloration, et sa puissante affinité pour la fibre des tissus, attira l'attention des savants et des praticiens.

La découverte du violet d'aniline avait été précédée de celles de l'acide picrique et de la murexide, deux matières colorantes artificielles, que l'art de la teinture s'était promp-

tement appropriées. Les teinturiers comprirent dès lors tout le parti qu'on pouvait tirer de ces nouvelles acquisitions de la science appliquée à l'industrie.

Le *violet d'aniline* découvert par M. W. Perkin en 1856, s'étant rapidement introduit dans l'industrie, y prit des noms assez divers. Nous rappellerons seulement les noms de mauvéine et de rosalane qui ont servi à désigner le violet obtenu par le procédé Perkin.

Mais, l'aniline est une merveilleuse substance qu'il suffit de soumettre aux réactifs de la chimie, pour en faire sortir une interminable série de principes colorants. Quand on connaît l'ardeur de recherches de nos chimistes et la soif de gain des fabricants de nos jours, on doit s'attendre à voir une liste indéfinie de couleurs sortir du fait primitif et fondamental de la découverte du violet d'aniline de Perkin.

C'est en 1856, que Perkin fit la découverte du violet d'aniline ou mauvéine. A peine ce chimiste avait-il fait breveter cette substance en Angleterre, qu'on la fabriquait en grand en France et en Allemagne. Les usines de ces deux pays fabriquèrent de la mauvéine avant Perkin lui-même. Deux ans après, en 1858, un chimiste de Lyon, E. Verguin, découvrit certainement la plus belle de toutes les matières colorantes de la série de l'aniline : nous voulons parler du rouge d'aniline.

Verguin vendit son brevet, pris le 2 février 1858, à deux teinturiers de Lyon, MM Renard frères. Ces derniers, par un amour-propre exagéré, voulurent donner leur nom au rouge d'aniline : ils l'appelèrent *fuchsine*, du mot allemand *fuchs*, qui veut dire *renard*. En 1859, les frères Renard firent breveter en leur nom la matière et le procédé qu'ils avaient achetés 300,000 francs à E. Verguin.

Faisons remarquer que déjà, en 1858, M. Hofmann, de Londres, en traitant l'aniline par le chlorure de carbone, avait obtenu une substance colorante d'un rouge magnifique, qui n'était autre que le rouge d'aniline; mais Hofmann n'avait fait qu'entrevoir cette substance et n'avait pas songé

à l'appliquer à la teinture. En conséquence, c'est bien au chimiste de Lyon, E. Verguin, qu'appartient la découverte du rouge d'aniline ou fuchsine, et à MM. Renard frères le mérite de l'application industrielle de cette substance.

L'apparition de la fuchsine produisit dans le commerce industriel une sensation plus grande encore que celle qu'avait causée le violet de Perkin. C'est qu'il serait difficile de trouver une matière colorante plus remarquable que la fuchsine. Aucun rouge ne lui est comparable, sous le rapport du brillant et du reflet. Grâce à quelques modifications, on a fait varier ses nuances d'une manière surprenante, sans rien enlever à leur vivacité. Chacun connaît les brillantes couleurs désignées sous le nom de Magenta et de Solférino, et l'on a présent à l'esprit la sensation que produisirent, vers 1862, les étoffes de soie teintes, grâce à la fuchsine, en ces splendides nuances. L'éclat nouveau et imprévu que les toilettes des dames reçurent des étoffes teintes en couleur Magenta et Solférino, changea l'aspect des lieux publics, celui des rues, des salons et des bals. C'est à partir de cette époque, que les couleurs sombres qu'affectionnait le bon ton, cédèrent la place, dans les toilettes féminines, aux couleurs éclatantes.

Le rouge d'aniline était d'abord d'un prix très élevé ; il ne valait pas moins de 1200 fr. le kil., mais le procédé de Verguin ayant été simplifié, le prix de la fuchsine subit une décroissance rapide. La fuchsine ne vaut plus aujourd'hui que 25 à 30 fr. le kil.

Tous les procédés qui furent employés pour remplacer celui de Verguin, reposaient sur la même réaction chimique à savoir : l'élimination de l'hydrogène dans l'aniline, et la formation d'un sel de rosaniline, base artificielle qui a pour formule $C^{20}H^{19}Az^2O$. Mais les frères Renard, possesseurs du procédé de Verguin, et qui avaient baptisé la fuchsine de leur nom germanisé, n'entendaient pas se laisser déposséder. On vit donc se renouveler, à propos de la fuchsine, la guerre des tribunaux que M. Chritofle avait entreprise, vers 1850, contre les fabricants de Paris qui entendaient argenter et dorer

par la pile hors de son égide commercial. Les tribunaux de Lyon et de Paris ont retenti pendant dix ans des nombreux procès intentés par MM. Renard frères aux fabricants de rouge d'aniline obtenu par quelque procédé que ce fût. Les tribunaux d'ailleurs, donnaient raison aux possesseurs du brevet, ne voulant point admettre qu'il y eût nouveauté dans la substitution d'un réactif à un autre opérant sur l'aniline, pour donner finalement naissance à un même produit : le rouge d'aniline. MM. Renard frères demeurèrent donc jusqu'à l'expiration de leur brevet, en possession de la propriété du rouge d'aniline, qu'ils avaient les premiers en France, fabriqué industriellement et appliqué sur les tissus.

Ce ne fut pas toutefois, sans protestation de la part de l'industrie française, que ce monopole resta confiné aux mains des teinturiers lyonnais. Dans son Rapport sur les industries chimiques, à l'Exposition universelle de Londres en 1862, M. Würtz, se faisait, en ces termes, l'organe des plaintes des savants et des industriels réunis.

« Découvert industriellement par M. Verguin, le rouge d'aniline, dit M. Würtz, a été fabriqué d'abord par le procédé du chlorure d'étain, qui donnait un produit inférieur à ceux qu'on obtient par le nitrate de mercure, par l'acide nitrique et surtout par l'acide arsénique. Les auteurs de ces nouveaux procédés qui constituent des perfectionnements importants, ont donc un mérite réel, sans avoir d'autres droits que ceux qu'ils peuvent tenir de l'inventeur du rouge d'aniline. Aussi leurs efforts ont-ils été paralysés en grande partie, et tandis qu'en Angleterre, en Allemagne, nous voyons surgir de nouveaux brevets, de nouvelles maisons, et l'industrie s'étendre et prospérer, nous voyons en France cette industrie du rouge d'aniline concentrée presque uniquement entre les mains d'un seul fabricant; nous voyons des perfectionnements importants demeurer stériles, des fabricants ingénieux hésiter à donner suite à la découverte de l'érythrobenzine, de peur que ce produit, qu'ils obtiennent par un procédé si nouveau et si intéressant, ne soit identique avec la fuchsine; nous voyons enfin d'autres fabricants

déserter notre pays et fonder des établissements en Suisse où il n'existe aucune loi sur les brevets. C'est ainsi qu'en consacrant d'une manière trop absolue les droits de l'inventeur d'un produit, la législation sur les brevets peu compromettre jusqu'à un certain point les progrès de l'industrie et les intérêts du pays. Nous devons signaler cette circonstance en terminant ce rapport, et, nous pensons qu'un changement dans les dispositions de la loi actuelle serait accueilli avec faveur, s'il avait pour but et pour effet de mieux concilier les intérêts de l'inventeur et ceux du public. »

On a constaté qu'en 1862 il y avait en Allemagne, douze brevets pour la fabrication des couleurs rouges dérivées de l'aniline et qu'en Angleterre, il y en avait, à la même époque, quatorze, tandis qu'en France, grâce à l'interprétation donnée à la loi sur les brevets, il n'y avait qu'un seul brevet : celui de MM. Renard frères, acheté par M. Poirier.

Les remontrances des savants, les plaintes des industriels, l'émigration à l'étranger des fabriques d'aniline, rien ne put ébranler le monopole des détenteurs de la fuchsine. Leur brevet étant expiré aujourd'hui et chacun pouvant se livrer en France à la fabrication du rouge d'aniline, nous ne nous étendrons pas davantage sur ce sujet. Nous dirons seulement qu'il arriva pour les brevets relatifs à la fuchsine, ce qui arrive pour toutes les exploitations brevetées. Les possesseurs du monopole exagérèrent leurs prix, et firent si bien que les fabricants étrangers eurent avantage à vendre la fuchsine à nos teinturiers ; de sorte que les produits de l'Angleterre et de l'Allemagne envahirent les marchés français, et qu'aujourd'hui encore, les couleurs d'aniline nous viennent, en grande partie, de l'Angleterre.

Le procédé en usage aujourd'hui dans les usines de France aussi bien que dans celles d'Allemagne et d'Angleterre, pour préparer la fuchsine ou rouge d'aniline a été découvert par M. W. Hofmann. Ce procédé consiste à faire agir l'acide arsénique sur l'aniline.

Le rouge d'aniline, ou fuchsine tel qu'on le trouve aujour-

d'hui dans le commerce, constitue de petits cristaux verts cuivrés, qui deviennent rouges étant dissous dans l'eau ou appliqués sur les tissus.

Après la découverte du rouge d'aniline ou fuchsine, est venu la découverte du bleu d'aniline et de plusieurs violets qui ont remplacé le violet primitif de Perkin.

Le bleu d'aniline a été découvert par deux chimistes français, MM. Girard et de Laire, en opérant sur le rouge d'aniline ou fuchsine. Ces deux chimistes trouvèrent que la fuchsine chauffée avec de l'aniline, se transforme en une belle couleur bleue, et, avec une légère modification dans le procédé, en un violet plus beau que le violet Perkin.

MM. Girard et de Laire vendirent leur procédé aux teinturiers de Lyon qui exploitaient la fuchsine, c'est-à-dire à MM. Renard frères, lesquels s'empressèrent de baptiser du nom de leur ville la nouvelle substance. Elle prit et porte encore le nom de bleu de Lyon. Cette belle couleur est aujourd'hui fort employée, mais elle n'a pas ébranlé le solide empire de l'indigo.

Un autre bleu d'aniline, l'azuline, a été découvert, à la même époque, par MM. Guinon, Marnas et Bonnet, ou plutôt par les chimistes attachés à la teinturerie de ce nom.

Un violet qui se recommande par la facilité de sa fabrication et de son bas prix, c'est le violet de Paris, qu'il faut appeler, pour rappeler son origine, du nom de violet de méthylaniline.

W. Hofmann avait obtenu le premier le violet méthylaniline en substituant les radicaux des alcools méthylique et anylique (C^2H_3 et CH^3) dans la rosaniline. Mais le chimiste de Berlin faisait usage d'iode et le haut prix de l'iode empêchait la généralisation de ce procédé. En 1865, MM. Poirier et Chappat, avec la collaboration de leur chimiste, M. Bardy, fabriquèrent le violet de méthylaniline, par un procédé bien supérieur à celui d'Hofmann.

Après les violets d'aniline, d'origine différente, après les rouges et les bleus d'aniline, on a fabriqué, au moyen de l'aniline, des couleurs vertes, jaunes et brunes.

Le vert d'aniline, ou éméraldine, nous est venu de

l'Angleterre : on le produisit d'abord sur le tissu même. D'autres chimistes ont obtenu l'éméraldine par la réaction du chlorate de potasse sur l'aniline. Mais ce fut M. Cherpin qui rendit réellement le vert d'aniline exploitable, grâce à la réaction de l'hyposulfite de soude sur le bleu d'aniline.

Les couleurs jaunes, marrons, brunes, etc., étant moins importantes que les précédentes, ont été un peu négligées.

Les jaunes furent préparées au moyen des acides de l'azote agissant sur l'aniline. La couleur orangée suivit les mêmes phases.

Les bruns prirent naissance par le mélange d'un sel d'aniline avec les violets, les rouges ou les bleus. On l'obtint ensuite en faisant réagir l'acide formique ou d'autres corps réducteurs sur la rosaniline.

Il existe enfin un noir d'aniline, qui tend à faire disparaître la teinture en noir par la noix de galle et l'oxyde de fer.

Le noir d'aniline présente cette particularité, qu'il ne peut s'appliquer sans mordant sur la laine et la soie, mais seulement sur le coton : c'est tout l'opposé des autres couleurs dérivées de l'aniline, que la soie et la laine prennent sans aucun mordant, et que le coton ne prend qu'après un mordançage à la vapeur.

Le noir d'aniline a été découvert en 1862, par un chimiste anglais, M. Lighfoot, mais l'agent employé par M. Lighfoot, c'est-à-dire le chlorure de cuivre, attaquait les tissus. — M. Lauth, en substituant le sulfure de cuivre au chlorure de cuivre, a rendu possible la teinture en noir par l'aniline.

Cette couleur a encore cela de particulier, qu'elle ne se fabrique pas dans le laboratoire du chimiste et qu'elle n'apparaît qu'au bout de 24 heures sur le tissu que l'on imprègne d'aniline et de chlorure de cuivre.

L'aniline n'est pas la seule matière dérivée du goudron de houille qui fournissent des principes colorants à la teinture. On retire du goudron de houille d'autres substances

capables de donner des couleurs, tels sont l'acide phénique, la naphtaline et l'anthracène. — Nous avons à parler, pour terminer l'histoire des matières colorantes extraites du goudron de houille, des couleurs que la chimie a tirées de l'acide phénique, de la naphtaline et de l'anthracène.

Les couleurs retirées de la naphtaline n'ont pas acquis d'importance dans la nouvelle industrie qui nous occupe ; mais il en est autrement de celles que fournissent l'acide phénique et l'anthracène.

L'acide picrique est le beau produit colorant jaune que la chimie retire de l'acide phénique.

La découverte première de l'acide picrique remonte à 1788. Elle est due à un manufacturier de Colmar, Jean-Michel Haussmann.

Jean-Michel Haussmann, en traitant l'indigo par l'acide azotique concentré, sans doute en vue de quelque opération de chimie appliquée à la teinture, fabriqua le premier, de toutes pièces, le produit qui nous occupe. C'était une matière cristalline, d'un beau jaune d'or, et qui était caractérisée par une saveur amère des plus prononcées. C'est pour rappeler cette double propriété que Jean-Michel Haussmann donna à la nouvelle substance le nom d'amer d'indigo.

L'amer d'indigo dissous dans l'eau s'applique très-bien sur les étoffes, en les revêtant d'une belle nuance dorée. — Cette substance trouva donc vite son application. On s'en servit pour la teinture dans toutes les fabriques de l'Alsace. Seulement, l'indigo étant fort cher, l'amer d'indigo était d'un prix élevé, et l'emploi de cette matière tinctoriale était assez borné.

De nos jours, on essaya d'obtenir l'amer d'indigo avec d'autres substances que l'indigo, et l'on réussit à le former en traitant par l'acide azotique la benzine, c'est-à-dire l'un des produits qui prennent naissance pendant la distillation de la houille. Plus tard enfin, on a obtenu la même matière en remplaçant la benzine par l'acide phénique, substance qui dérive du goudron de houille et qui reçoit aujourd'hui des

applications si nombreuses et si variées, comme désinfectant, caustique, etc.

L'amer d'indigo n'avait pas seulement attiré l'attention des chimistes par la beauté des couleurs qu'il peut fournir à la teinture, une autre propriété fort extraordinaire de ce même composé avait beaucoup surpris les observateurs : il détonait avec une violence extrême, quand on le chauffait à une température modérée (315 degrés environ). Cette propriété explosible avait d'autant plus étonné qu'on ne la connaissait encore que dans un petit nombre de composés : les chlorates et les fulminates.

La découverte des propriétés explosibles de l'amer d'indigo remonte d'ailleurs à une époque assez éloignée. Elle fut constatée par le chimiste Welter, six ou sept ans à peine après le travail de Jean-Michel Hausmann. On lit, en effet, dans le mémoire de Welter, publié en 1795 : « Ces cristaux dorés, qui avaient la finesse de la soie, détonaient comme la poudre à canon, et, à mon avis, en auraient produit l'effet dans une arme à feu. »

L'amer d'indigo qui, depuis le travail de Welter, fut quelquefois désigné sous le nom d'amer de Welter, fut étudié successivement par Proust, Fourcroy et Vauquelin, enfin par Chevreul, qui développa dans son mémoire une théorie chimico-physique de la détonation de ce composé.

Les travaux de ces divers chimistes, tout en faisant connaître les propriétés de l'amer de Welter, n'avaient rien appris sur sa véritable nature. C'est Liebig qui eut le mérite, dans un travail publié en 1828, d'établir la véritable nature de ce composé, qu'il désigna sous le nom d'acide carbazotique, nom destiné à remplacer ceux d'amer d'indigo et d'amer de Welter.

Berzelius avait proposé, de son côté, le nom d'acide nitropicrique. M. Dumas, dans un travail publié après celui de Liebig, adopta le nom d'acide carbazotique ; de sorte qu'à partir de ce moment, ce produit fut désigné indifféremment sous les noms d'acide carbazotique ou d'acide picrique.

Il était réservé à l'éminent chimiste Laurent de trouver la véritable formule de l'acide carbazotique ou picrique. Laurent démontra que l'acide picrique dérive de l'acide phénique, dans lequel trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par trois équivalents d'acide hypoazotique. De là les noms d'acide trinitrophénique ou nitrophénique proposé par Laurent pour le composé qui nous occupe.

Vers 1865, MM. Désignolle et Castelhaz sont parvenus à préparer industriellement l'acide picrique, en suivant la méthode signalée par Laurent, qui consiste à traiter l'acide phénique par l'acide azotique. L'acide phénique étant à très bas prix dans le commerce, il en est résulté que l'acide picrique, qui valait 30 fr. le kil. en 1862, quand on le préparait en traitant par l'acide azotique l'essence de houille, ne vaut aujourd'hui que 10 fr. le kil.

Nous donnerons, d'une manière détaillée, dans le chapitre consacré à la préparation des matières colorantes artificielles, la description du procédé qui sert aujourd'hui, dans les laboratoires de chimie industrielle, à préparer l'acide picrique pour les besoins du commerce.

Arrivons à l'anthracène qui, entre les mains des chimistes modernes, a produit un résultat qui menace de bouleverser toute une industrie de date séculaire. On nous comprendra facilement, quand nous aurons dit qu'en agissant sur l'anthracène, les chimistes ont produit artificiellement l'alizarine, c'est-à-dire le principe colorant de la racine de garance. La grande industrie agricole de la garance est donc sérieusement menacée par cette découverte, la dernière dont nous parlons pour terminer l'histoire de la longue série des matières colorantes dérivées du goudron de houille et dont nous donnons tous les détails dans le chapitre tout spécialement consacré aux couleurs.

TEINTURES.

Mordançage. (1)

L'application des mordants ne se fait pas toujours de la même manière.

Tantôt on fait digérer le tissu, à une température variable, dans la solution du sel ou du mordant; puis, lorsque l'étoffe est bien imprégnée, on la débarrasse par des lavages de la portion qui n'est pas combinée, et on teint ensuite. C'est presque toujours ainsi que l'on opère pour la teinture du coton et autres tissus ligneux.

Tantôt on mêle le mordant à la dissolution de la matière colorante, lorsque, toutefois, ils ne sont pas de nature à se précipiter mutuellement et instantanément, et dans ce mélange on plonge les étoffes qui enlèvent au bain des proportions déterminées du mordant et du principe colorant. On agit ainsi, le plus habituellement, pour la teinture des tissus animaux et surtout de la laine.

(1) Girardin.

Tantôt enfin, pour ces mêmes tissus, on plonge dans un bain mixte de mordant et de couleur le tissu déjà mordancé.

La quantité de mordant dont un tissu se charge est en raison directe dans la concentration de la solution du premier; et, par une conséquence naturelle, la quantité de matière colorante fixée sur ce tissu est d'autant plus grande que le mordant aura été plus concentré. Les teinturiers tirent parti de ce fait pour obtenir des nuances plus ou moins foncées avec la même substance tinctoriale. Ainsi, au moyen de l'alun ou de l'acétate d'alumine plus ou moins concentré et de garance, ils produisent toutes les nuances, depuis le rouge le plus foncé jusqu'au rouge le plus faible; avec les mordants ferrugineux et la même racine, ils teignent depuis le noir jusqu'au lilas.

Le mordançage des laines s'effectue à la température de l'ébullition. Voilà pourquoi les teinturiers appellent *bouillon* le fil ou l'étoffe qui a reçu le mordant, et aussi l'opération qui le lui donne.

On mordance les soies à la température ordinaire, tandis que pour le coton, le chanvre et le lin, on opère à une température comprise entre 35 et 40°.

Les appareils employés pour procéder au mordançage varient suivant qu'on travaille sur des flocons, des fils ou des tissus, et aussi en raison de la nature propre des fibres textiles.

Mordançage des fils. — On passe les fibres ligneuses dans un *baquet* renfermant l'eau tiède qui contient le mordant en dissolution.

Pour le mordançage des soies, on met le mordant dans un vase rectangulaire en bois, nommé *barque* et on y plonge les écheveaux cordés les uns sur les autres, en ayant soin que les mateaux soient bien étendus. Après dix à douze heures d'immersion, on les lève, on les tord à la main ou à la cheville.

Le mordançage des fils de laine s'effectue dans une chaudière renfermant toute la quantité de mordant nécessaire.

On passe au centre des mateaux de longs bâtons nommés *lisoirs*, qui peuvent s'appuyer par les deux extrémités sur les bords de la chaudière. On porte peu à peu le mordant à l'ébullition; avec la main on tourne les fils sur les lisoirs, de manière à immerger successivement toutes les parties des écheveaux, et après plusieurs lises, le liquide étant toujours au bouillon, on enlève les lisoirs et on laisse tomber dans la chaudière tous les écheveaux réunis préalablement par une corde. Après deux heures de bouillon, on cesse le feu, et dix ou douze heures plus tard on les retire de la chaudière; on laisse égoutter, puis on dépose les fils dans un endroit frais. Avant la mise en couleur, on lave; quelquefois cependant on se dispense de ce dernier soin.

Mordançage des tissus. — Pour les tissus de laine, on fait usage d'un *tour*, *trinquet* ou *tournette*, dont les deux extrémités reposent sur des pieds de fer fixés sur les bords de la cuve carrée à mordant. On enroule sur le tour un bout de la pièce, et en le faisant mouvoir rapidement, il se charge du reste du tissu qui plonge dans le bain. A sa sortie du liquide, un ouvrier, armé d'un bâton, l'étend sur le tour dans toute sa largeur. Par un mouvement de rotation contraire, la partie de la pièce qui a d'abord été plongée la première, l'est la dernière à la seconde immersion, en sorte que, par cette manœuvre, le mordançage est aussi égal que possible. On continue ces manipulations pendant un temps suffisant. On porte ensuite à la rivière, et, pour bien enlever le mordant non combiné, on passe les pièces à la dégorgeuse.

Mordançage de la laine en toison. — Après l'avoir bien abreuvée d'eau, on la jette en vrague dans une chaudière contenant le mordant déjà chaud. Des ouvriers, munis de longs crochets, l'agitent de manière à ramener à la surface celle qui se trouvait au fond du bain; cette manœuvre dure de 30 à 45 minutes; on l'appelle une *renverse*; il en faut souvent quatre, pour que la laine soit uniformément imprégnée de mordant. On ne la retire du bain qu'après 12 à 15 heures. On la fait égoutter sur un *bard* au dessus de la

chaudière, puis on la lave à la rivière, en la mettant dans des paniers métalliques à larges mailles et dont le fond est garni de trous. Deux ouvriers la remuent avec des bâtons, tantôt de droite à gauche, tantôt de gauche à droite. Chaque fois qu'ils changent le sens du mouvement qu'ils impriment à leurs bâtons, on dit qu'ils donnent au bouillon un demi tour.

Bains de Teinture.

On donne ce nom aux dissolutions de matières colorantes dans lesquelles on plonge les objets à teindre. La manière de les préparer dépend de la nature des substances tinctoriales.

Quand celles-ci cèdent facilement leurs principes à l'eau, on fait agir sur elles ce liquide froid, et le plus souvent bouillant. Toutes choses égales d'ailleurs, l'eau se charge d'autant plus rapidement des matières solubles, que les substances à épuiser sont plus divisées; aussi les emploie-t-on toujours en brins, en copeaux, en poudre plus ou moins fine.

Habituellement les bois réduits en copeaux sont renfermés dans des sacs de toile d'un tissu lâche, et après une heure et demie à deux heures d'ébullition, on les retire de la chaudière.

C'est surtout lorsque les matières colorantes sont peu solubles qu'on fait usage des poudres, et, dans ce cas, on les laisse dans le bain avec l'étoffe pendant toute la durée de l'opération, afin que le liquide en dissolve de nouveau à mesure qu'il en cède aux fibres textiles. On agit ainsi avec la garance, le santal, etc.

L'emploi des poudres s'est généralisé, car elles ont introduit dans les opérations de teinture une grande économie de temps, de matière, de combustible et de main-d'œuvre. Les poudres sont toujours préférables aux copeaux ou aux effilures, parce qu'en raison de la forme de leurs particules, elles

se déposent : c'est là un très grand avantage, puisqu'il devient possible alors de teindre directement dans le bain même où se trouve la substance tinctoriale: on ne le pourrait pas avec les bois triturés ou effilochés, leurs fibres s'enchevêtrant dans la laine ou s'engageant dans les tissus de manière à résister aux lavages les plus prolongés.

Quand il faut opérer avec des bains très chargés de principes colorants, ou, comme on le dit, très concentrés, on se sert avec avantage, tant sous le rapport de l'économieque sous celui de la promptitude et de la commodité, des décoctions sirupeuses et des extraits secs que des fabriques spéciales livrent actuellement au commerce en grandes quantités.

Pour les matières colorantes insolubles on a recours à l'emploi d'agents intermédiaires, appropriés à la nature de la substance qu'il s'agit de traiter. Ainsi on se sert d'alcool pour dissoudre le principe colorant de l'orcanette, de l'esprit de bois pour dissoudre les diverses couleurs dérivées de l'aniline, d'alcalis faibles pour préparer les bains de carthame et de rocou, d'alcalis et de corps désoxygénants pour monter les cuves d'indigo, ou d'acide sulfurique concentré pour dissoudre la même matière colorante, aussi bien que celle de la laque et de la lac-dye.

La température à laquelle on teint les tissus varie, non-seulement suivant leur nature, mais encore suivant celle du principe colorant. On teint à froid quand les couleurs sont aisément altérées par la chaleur, comme le rouge de carthame, ou lorsqu'elles ont une grande affinité pour les tissus : tel est le cas de l'indigo, de l'acide picrique, des matières colorantes artificielles, etc. Mais plus généralement on teint à chaud : pour les laines à 100°, pour les autres étoffes à 75°, et même, plus habituellement, entre 35° et 40°. A une température plus élevée, une partie des mordants pourrait abandonner les fibres textiles pour se dissoudre dans le bain, ce qui rendrait la nuance moins unie et moins belle. Pour les couleurs bon teint, on monte souvent jusqu'à l'ébul-

lition, vers la fin des opérations, afin d'utiliser toute la matière colorante.

On chauffe les bains de teinture, soit directement avec un fourneau ordinaire sur lequel repose la chaudière de cuivre, soit au moyen de la vapeur d'eau qu'on fait arriver dans des cuves en bois nu ou recouvert d'une feuille mince d'étain. Le plus ordinairement, dans ce dernier cas, la vapeur est amenée, au fond de la cuve par un tube vertical, ouvert par le bas, et communiquant, par sa partie supérieure, garnie d'un robinet avec le tube d'un générateur.

Si la proportion d'eau dans le bain de teinture peut être augmentée sans inconvénients, le chauffage à la vapeur directe est plus simple est plus économique. Mais si le bain doit rester à un degré de concentration donné, on a recours au chauffage par double fond ou par serpentin.

Dans tout atelier un peu important, le chauffage à la vapeur procure une économie de combustible, et, dans tous les cas, le travail devient plus facile; car si le bain peut être promptement porté à la température nécessaire, il n'est pas moins aisé de l'y maintenir et de suspendre complètement l'action de la chaleur.

L'introduction du chauffage à la vapeur dans les ateliers de teinture et d'indiennes de France remonte à 1811, et a été importé d'Angleterre à Dornach, près de Mulhouse, dans la maison Vetter, Thierry et Gromann, d'après M. Dollfus-Ausset, Mais c'est surtout à partir de 1820 que ce mode de chauffage se généralisa, grâce aux efforts de l'habile industriel que je viens de nommer.

En général, les matières textiles en fils ou en flocons se teignent plus facilement et prennent plus de couleur dans les bains de teinture que lorsqu'elles sont converties en toile ou en étoffe au moyen du tissage. Ainsi, la laine en flocons se teint mieux que la laine filée; celle qui est filée, mieux que celle qui est tissée. On admet que la première prend 1/4 en sus, et la seconde 1/5 de plus de matière colorante que la laine en pièces ou en drap. Il en est à peu près de même

pour la soie, le coton, le chanvre et le lin. On concevra facilement, qu'en raison de la cohésion des fibres des matières tissées, la couleur ne se fixe que sur leurs surfaces, ne pénètre pas ou presque pas dans l'intérieur, et qu'il est d'ailleurs plus difficile d'obtenir des nuances égales. En coupant un drap avec des ciseaux, on voit que l'intérieur est blanc ou d'une nuance beaucoup plus faible. On dit alors que le drap *tranche*, et c'est une preuve incontestable qu'il a été teint en pièces.

Il est donc préférable de teindre en fils ou en flocons. Toutefois, la teinture, dans ce cas, est plus chère, et il n'est pas toujours possible de l'employer, parce que certaines couleurs sont altérées par les manipulations de la filature et du tissage, et surtout, quand il s'agit de la laine, par l'action du foulon.

Il est indispensable, pour obtenir des nuances unies, de renouveler souvent les surfaces de contact, et de tenir plongées pendant le même temps, dans les bains de teinture, les différentes parties des matières à teindre. Pour le travail dans les bains de teinture, on redouble de soins et de précautions, autrement les couleurs s'appliquent inégalement et il en résulte des *nuances mal unies* ou brulées.

A-t-on affaire à de la laine en flocons, on la remue au crochet longtemps et à diverses reprises; on répète les renverses cinq ou six fois. Les fils sont lisés jusqu'à ce que la nuance paraisse unie; enfin, les tissus de coton et de laine, c'est-à-dire le calicot et le drap, sont travaillés sur le tour avec la précaution de changer continuellement le sens du mouvement rotatoire, afin de faire rentrer tout de suite dans le bain l'extrémité de la pièce qui, au premier tour, était entrée la dernière. On donne le nom de *passe* à chaque passage successif de la même pièce ou du même écheveau dans le bain.

Le ton de couleur d'une étoffe ou de fils mouillés paraît plus foncé qu'il ne l'est réellement; aussi, lorsqu'on doit amener ces objets à un ton déterminé, on commettrait une

grande erreur si l'on se contentait de comparer l'objet mouillé avec le modèle. Pour rapprocher autant que possible les objets à comparer, on tord avec force une partie de l'échantillon mouillé, qui offre alors, à très peu près, le ton réel.

Quand on ajoute dans un bain une nouvelle quantité d'ingrédients pour remplacer ceux qui ont été enlevés par les premières passes, on dit qu'on lui donne un brevet ou une regreffe. On le pallie, lorsqu'on le remue avec un râble pour le rendre homogène ou pour mettre en suspension les parties solides qu'il renferme.

Souvent on donne une première couleur à un tissu qui doit en recevoir une seconde par dessus; c'est ce qu'on appelle donner un pied. Ainsi, dans la teinture en noir bon teint sur laine, on donne un pied de bleu de cuve; il en est de même pour les nuances de bronze, d'olive bon teint, pour celles qui portent les noms de bleu national ou bleu Nemours, de bleu turc, ou de bleu avivé. On donne souvent encore un pied de rocou, de campêche, de santal ou de garance à certaines nuances de bleu de cuve.

Quelquefois, après la teinture, on passe le tissu teint dans un bain de matière colorante tout autre, qui a pour effet de rehausser la première couleur. On agit ainsi dans l'intention d'économiser sur la première teinture en employant pour second bain des matières bien moins chères et qui montent ainsi, avec économie pour le teinturier, la nuance au ton voulu. C'est alors ce qu'on appelle des couleurs remontées. Ainsi on remonte:

Le rouge d'Andrinople, le rouge de garance avec le rocou et le bois du Brésil; le bleu d'indigo, avec le campêche et le santal; les paliacats ou violets de garance, avec le campêche et l'alun.

Après la teinture, on débarrasse par des lavages à l'eau froide les étoffes qui retiennent toujours du liquide du bain ou des matières ligneuses. Cette opération s'effectue à la main, dans un courant d'eau ou à l'aide des appareils dont

on fait usage pour le dégorgeage des fils et tissus blanchis ou mordancés.

Séchage des tissus teints.

Le séchage des objets teints s'effectue ordinairement à l'air libre, plus rarement dans des étuves ou séchoirs; mais il est utile auparavant d'en extraire le plus d'eau possible, afin de hâter la dessication; c'est ce qu'on appelle *essorer*. On se sert pour cela des diverses machines et on termine la dessication le plus ordinairement à l'air libre, soit, quand il s'agit des cotons et des laines en écheveaux sur les barres d'un étendage établi dans une cour bien aérée, soit, quand ce sont des pièces, dans l'étendoir. Dans tous les cas, c'est à l'ombre qu'on sèche les tissus teints en nuances délicates. On a souvent aussi recours aux étuves ou séchoirs à air chaud ou à vapeur.

Dans les grandes teintureries, on ne cheville pas les soies teintes à la main; on se sert de l'ingénieuse machine inventée par MM. Lyonnet et Prenat, de Saint-Etienne. Elle se compose d'un pilier fixe, garni de chevilles d'acier surmontant des crochets mobiles sur pivot; on passe les mateaux de soie par l'extrémité supérieure autour de la cheville, par l'extrémité inférieure autour du crochet; un mouvement de va-et-vient, faisant tourner celui-ci, tord la soie tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre; au moment du changement de direction, la cheville supérieure fait une demi-révolution qui déplace alternativement chaque portion des fils et égalise l'effet de la torsion.

C'est toujours à couvert qu'on sèche les soies dans une chambre bien aérée, qu'on peut transformer, à volonté, en étuve en hiver et dans les temps humides. Pour y suspendre les écheveaux, on fait usage d'un châssis rectangulaire, nommé *branloire*, sur lequel on établit des perches qui traversent les plantes. Ce cadre est soutenu en l'air par des crampons de fer mobiles de manière à pouvoir prendre le

mouvement d'une balançoire. On l'élève à l'aide de cordes jouant sur poulie jusque près du plafond; et pour accélérer la dessication, un ouvrier l'agite continuellement au moyen d'une corde suffisamment longue.

Le séchage des soies doit être aussi rapide que possible, car la moindre humidité qui séjourne plus longtemps dans une partie d'un écheveau que dans une autre le tache sans remède. Le bleu de cuve est la couleur la plus sujette à cet inconvénient; une goutte d'eau qui tombe sur une pante de soie teinte en indigo y fait une tache irréparable.

Une fois le séchage opéré, les étoffes en pièces, de quelque nature qu'elles soient, sont soumises au calandrage, puis à l'action de fortes presses. C'est ordinairement dans des ateliers spéciaux qu'on donne l'apprêt destiné à faire valoir les couleurs et à en rehausser l'éclat.

Classification des Couleurs.

Dans l'art du teinturier on distingue deux classes principales de couleurs : les simples ou primitives, et les composées. Les premières sont : le *bleu*, le *rouge*, le *jaune*, le *fauve* et le *noir*. Les secondes résultent des couleurs simples, que l'on associe une à une, ou une à deux, etc. Ainsi :

A. Le mélange du rouge et du bleu donne le pourpre, le violet, le lilas, la pensée, l'amarante, la prune-de-Monsieur, le paliacat, la gorge-de-pigeon, les mauves et fleurs-de-pêcher, la giroflée, et un grand nombre d'autres nuances qui dépendent de la proportion des ingrédients, des différentes sortes de bleu et de rouge que l'on combine, de la prédominance du bleu sur le rouge, ou du rouge sur le bleu;

B. Par le mélange du rouge et du jaune, on obtient: l'aurore, l'orangé, le souci, le carmélite, la brique, la capucine, le coquelicot, les couleurs de biche, de feu, de grenade, de cassis, etc.;

C. Le mélange du jaune et du bleu produit les verts de

toutes les nuances, depuis le plus tendre jusqu'au plus foncé. Le nombre en est considérable ; voici les principaux : *Vert naissant, vert-gai, vert d'herbe, vert-printemps, vert de laurier, vert molequin, vert de mer, vert céladon, vert de perroquet, vert de chou, vert-pomme, vert-pistache, vert-bouteille, vert-canard*, etc. ;

D. Enfin le jaune et le gris, qui n'est qu'un dérivé du noir, procure les olives de toutes nuances.

On distingue encore les couleurs en franches et en rabattues.

Les premières sont le bleu, le rouge et le jaune, ainsi que leurs mélanges binaires, tels que le violet, le vert et l'orangé.

Les secondes, dites aussi couleurs rompues, grises ou ternes, et plus simplement brunitures, ne sont autre chose que les couleurs franches dont on a diminué l'éclat par le mélange du noir, depuis le ton le plus clair jusqu'au ton le plus foncé. On obtient de la sorte les nuances connues sous le noms de *café, pruneau, marron, couleur de Roi, cannelle, mordoré, puce, bronze, savoyard, tête de nègre*, etc.

On fait ordinairement les brunitures en passant, après la teinture, dans un bain formé de couperose, de campêche, de noix de galle et de sumac. Mais ces couleurs ne sont pas solides, et l'on arrive à de meilleurs résultats en rabattant :

Le rouge avec du jaune et du bleu ou avec du violet,
L'orangé avec du bleu,
Le jaune avec du rouge et du bleu ou du violet,
Le vert avec du rouge,
Le bleu avec du jaune et du rouge ou de l'orangé,
Le violet avec du jaune,

en ajoutant, d'ailleurs, d'autant plus de la couleur destinée à produire la bruniture que l'on veut rabattre d'avantage la couleur simple ou la couleur franche.

Moyens pratiques de produire les couleurs.

Nous indiquerons maintenant, d'une manière succincte,

comment l'on produit les principales couleurs franches dans les ateliers.

Teinture en bleu. — On obtient le bleu avec l'indigo, le bleu de Prusse, le campêche uni à l'oxyde de cuivre, les dérivés colorés de la rosaniline et de la toluidine. Mais de ces diverses substances, la première est la seule qui fournisse des bleus solides.

L'indigo ne peut se dissoudre que dans deux véhicules: les alcalis, en perdant sa couleur, et, suivant l'opinion la plus générale, en se désoxygénant; l'acide sulfurique concentré, en la conservant.

La teinture obtenue par le premier moyen est connue sous le nom de bleu de cuve; l'autre s'appelle bleu de Saxe ou bleu chimique. Celle-ci est peut-être plus vive, mais bien moins durable que l'autre, car l'indigo ne supporte pas impunément l'action d'un agent aussi énergique que l'acide sulfurique.

La teinture en bleu de cuve étant plus généralement employée et d'une haute importance, tant sous le rapport technique qu'au point de vue scientifique, nous entrerons dans quelques détails à cet égard.

Bleu de cuve. — Sous le nom de cuves d'indigo on désigne, on le sait déjà, les bains dans lesquels on produit la transformation de l'indigotine bleue ou indigotine blanche ou soluble. L'atelier où sont placées les cuves porte le nom de guesdre, guèdre et l'ouvrier qui les dirige s'appelle guédron.

Il y a plusieurs manières de monter les cuves d'indigo, autrement dit il y a plusieurs espèces de cuves qui sont appliquées chacune en particulier à tel ou tel genre de fabrication. Le teinturier fait usage des cuves au pastel, à l'urine, à la potasse, des cuves allemandes et des cuves à la couperose.

1° La *cuve au pastel* est principalement en usage pour la teinture des laines en poil destinées à la confection des draps et des tissus légers pour rubans. On la monte avec 200 kilogr.

de pastel en coques, 10 kilogr. de garance, 10 kilogr. de potasse, 6 kilogr. de chaux, pour 8000 litres d'eau à 80°. On y ajoute quelquefois un peu de son et d'indigo. Dans cette cuve, l'indigotine bleue est réduite par les principes immédiats du pastel, de la garance et du son ; l'indigotine blanche est dissoute par la potasse et la chaux, et, peut-être aussi, par un peu d'ammoniaque provenant de la fermentation du pastel ;

2° La *cuve à l'urine* n'est plus employée que dans de petits ateliers et quelques pays, à Verviers, par exemple, pour la teinture de la laine qu'on destine à la confection des draps d'un bleu clair, des draps noirs et de couleur bronze bon teint. On la monte tantôt à froid, tantôt à chaud. C'est l'urine pourrie qui fournit tout à la fois et les principes organiques qui réduisent l'indigotine bleue, et l'ammoniaque nécessaire pour dissoudre l'indigotine désoxygénée ;

3° La *cuve à la potasse*, dite aussi cuve d'Inde, est spécialement destinée à teindre la laine et la soie. On la monte avec 8 kilogr. d'indigo, 12 kilogr. de potasse, 3kil,500 de son et autant de garance pour 2000 litres d'eau. On fait chauffer graduellement jusqu'à 90° l'eau dans laquelle on a introduit la potasse, le son et la garance; on y ajoute l'indigo broyé; on achève de remplir la cuve avec de l'eau chaude jusqu'à six doigts de son bord; on pallie bien pendant une demi-heure, on couvre la cuve et on fait suffisamment du feu pour entretenir ce bain entre 30 et 35°. Douze heures après on pallie de nouveau, et ainsi de douze en douze heures, jusqu'à ce que la cuve soit venue à bien, c'est-à-dire que le bain soit d'un jaune verdâtre et qu'il offre sa surface à des plaques cuivrées, des veines bleues et une écume ou fleurée d'un beau bleu, ce qui arrive ordinairement au bout de quarante-huit heures.

Dans cette sorte de cuve, les matières qui désoxygènent l'indigo sont la garance et le son; l'indigotine blanche est tenue en dissolution par la potasse.

Généralement, après vingt-cinq jours de travail et après

qu'on a introduit dans la cuve de nouvelles quantités d'alcali et d'indigo pour faire ce qu'on nomme des regreffes, on est obligé de remonter complètement et à neuf cette sorte de cuve, par l'impossibilité de continuer un travail avantageux. Cela provient de ce que la potasse est, pour ainsi dire, saturée par la matière grasse qui existait dans la laine et par celle qui provient de sa décomposition. Il en résulte une espèce de savon qui rend la potasse inhabile à dissoudre du nouvel indigo réduit. Dans le bain qu'on jette, il y a une grande quantité de potasse d'un prix très-élevé, ce qui cause une perte considérable en argent, puisque le remontage a lieu au moins une fois par mois.

4° Aujourd'hui, dans les villes d'Elbeuf, de Louviers, de Sedan, on emploie une espèce de cuve, dite *cuve allemande*, qui présente les avantages de la précédente, en faisant éviter presque toute perte de substances. Voici comment on la monte :

Dans une chaudière placée sur son fourneau, on introduit 8500 litres d'eau, qu'on chauffe à 55° : on y fait dissoudre 1 kilog. de cristaux de soude et on y délaye 10 litres de son et 5 kilog. d'indigo broyé; on remue bien avec un râble. Douze heures plus tard la fermentation commence, de nombreuses bulles de gaz apparaissent quand on pallie, le liquide est d'un bleu verdâtre, d'une odeur douce de son aigri. On y ajoute 1 kilogr. de chaux éteinte; on pallie avec soin, on réchauffe un peu le bain, et on couvre la cuve. Douze heures après on ajoute une même dose de matières avec un peu de chaux, on pallie de nouveau, et ordinairement on peut, dès le lendemain, travailler sur la cuve, mais avec ménagement. Ce n'est que le troisième ou le quatrième jour qu'on ajoute 3 kilogr. de mélasse de betterave. Une fermentation trop vive est corrigée par une addition de chaux; dans le cas contraire, on ajoute du son et de la mélasse. Chaque fois. après le travail de la journée, on introduit dans la cuve les mêmes substances dans les doses indiquées.

La *cuve allemande* peut servir deux années, sans perdre sa propriété de donner des couleurs vives et d'une grande

solidité. C'est le son et la mélasse qui transforment l'indigo; l'indigotine blanche est tenue en dissolution par la soude. Un seul homme suffit pour chaque cuve.

Voici comment on opère, dans les cuves précédentes, la teinture des laines:

Le matin, on pallie bien la cuve; deux heures plus tard, on enlève l'écume bleue ou fleurée qui est à la surface; on y enfonce un panier formé d'un cadre ou cercle en bois garni d'un filet de cordes, mais de manière qu'il ne touche jamais le dépôt ou pâtée; il s'appuie par ses rebords sur ceux de la cuve. La laine en fil y est travaillée sur des lisoirs assez longs pour porter leurs extrémités sur les bords de la cuve. L'ouvrier prend un lisoir chargé; il introduit les pantes dans le bain et les promène horizontalement pendant quelques minutes, en faisant tremper successivement toutes les parties des mateaux. Lorsque ceux-ci sont montés également en couleur, l'ouvrier les tord à la cheville et les immerge de nouveau, soit dans la même cuve, soit dans des cuves de plus en plus fortes jusqu'à la nuance désirée.

La laine en flocons est jetée en vrac dans le panier, par mises de 30 kilogr. On l'y laisse séjourner pendant vingt minutes, en l'agitant sans cesse avec de longs bâtons; puis on la retire en fixant au panier une corde qui enroule sur un treuil placé perpendiculairement au-dessus des cuves.

Après l'égouttage, on renverse la laine sur le sol du guèdre; on l'évente bien en la secouant dans l'air avec la main. L'immersion dans le bain s'appelle *palliement*. On répète celui-ci jusqu'à ce que la nuance soit assez foncée, le plus ordinairement sur la même cuve, quelquefois sur une cuve qui a moins travaillé. Il y a toujours dans le guèdre une cuve plus faible que les autres; elle sert pour les nuances de bleu très clair destinées à rester telles, ou à recevoir en chaudière d'autres couleurs.

Les draps se teignent en les faisant entrer à la main dans le panier, puis en les maniant à l'aide de crochets émoussés et renouvelant ainsi les surfaces. Le palliement dure vingt-

cinq minutes environ. On place sur la cuve un bard, sur lequel on étend la pièce à mesure qu'elle sort du bain; à l'aide d'un fort crochet au centre des plis et d'une cheville placée à l'autre extrémité de la pièce, on tord fortement, on déroule, on évente et on recommence sur la même cuve autant de fois que le besoin s'en fait sentir.

Les matières, quand elles sortent de la cuve, sont d'un jaune verdâtre qui, au contact de l'air, déverdit très rapidement, c'est-à-dire passe au bleu. Quand elles ont pris tout l'indigo qu'on veut leur donner, on les dégorge avec soin : les fils en les lavant à la main, les flocons en les lavant au panier avec des bâtons, les draps en les faisant passer entre deux rouleaux sur lesquels tombe un filet d'eau continu. Les flocons et les fils destinés à rester en bleu sont plongés dans de l'eau acidulée avant le dégorgeage à grande eau.

5° La *cuve à froid* ou *à la couperose* sert presque exclusivement pour la teinture des étoffes de coton, de chanvre et de lin et dans les fabriques d'indiennes. On la monte avec de l'indigo, de la couperose et de la chaux éteinte, dans des proportions qui varient suivant les nuances de bleu qu'on veut produire, ainsi que vous le verrez par les exemples suivants :

Cuve pour gros bleu : Eau, 600 seaux; chaux vive, 40 kilog.; couperose, 35 kilog.; indigo broyé, 15 kilogr.

Cuve pour bleu moyen : Eau, 600 seaux; chaux vive, 15 kilogr.; couperose, 10 kilogr.; indigo broyé, 5 kilogr.

Cuve pour bleu clair : Eau, 600 seaux; chaux vive, 6 kilog.; couperose, 2 kil. 500 gr.; sel de soude, 1 kilogr.; indigo broyé, 1 kilogr.

Dans la cuve à moitié remplie d'eau froide, on délaye l'indigo, puis la chaux, et on ajoute en dernier la couperose en poudre ou en dissolution; on pallie pendant un quart d'heure et on laisse reposer. Après deux ou trois heures, c'est-à-dire lorsque le bain est devenu d'un vert jaunâtre et qu'il se manifeste à la surface des veines bleues, des plaques cuivrées et une belle fleurée, on achève de remplir la cuve

d'eau, on la paillie, et, après plusieurs heures de repos, on peut s'en servir.

Vous savez sous quelles influences, dans cette sorte de cuve, l'indigotine bleue est rendue soluble; inutile de revenir sur ce point; mais, comme dans l'indigo du commerce il y a autre chose que de l'indigotine, il est convenable de connaître le rôle que peuvent jouer dans la teinture en bleu sur coton le *gluten*, la *matière brune* et la *résine rouge* qui accompagnent l'indigotine, et d'apprendre à quels états ils se trouvent dans la cuve montée et prête à fonctionner.

M. Schwarzenberg, de Cassel, a fait de ces questions l'objet d'études sérieuses, en 1837, et voici ce qu'il nous a appris :

A. Le liquide de la cuve contient : de l'*indigotine blanche* unie à la chaux, un peu de *résine rouge*, presque tout le *gluten* de l'indigo, et des traces seulement de la *matière brune.*

B. Le dépôt, ou pied de la cuve, renferme presque tout le brun d'indigo uni à la chaux, une quantité notable de *résine rouge,* une faible quantité de *gluten,* un composé insoluble d'indigotine et de chaux, du sulfate de chaux, du peroxyde et du protoxyde de fer, de la chaux en excès.

C. L'influence du *gluten*, du *brun*, de la *résine rouge*, est nulle en teinture. La quantité de cette dernière substance qui se dissout dans la cuve et se précipite ensuite avec le bleu sur la toile, est si petite qu'elle ne joue aucun rôle appréciable; et cela est si vrai, que l'indigotine pure ne produit pas de plus belles ni de plus solides nuances que l'indigo du commerce.

Dans le montage des cuves à froid, il y a une précaution importante à prendre, c'est de ne jamais dépasser la proportion de chaux nécessaire pour obtenir le maximum d'indigotine dissoute; autrement une partie de cette dernière se précipite en combinaison avec l'excès de chaux et se trouve ainsi perdue pour le teinturier. Cet inconvénient n'est pas à craindre avec les cuves dans lesquelles l'indigotine inco-

lore est dissoute par les alcalis solubles, potasse, soude ou ammoniaque. Ces sortes de cuves sont donc bien plus faciles à gouverner.

La teinture des fils, dans la cuve à froid, s'exécute comme pour la laine en écheveaux, en ayant la précaution de n'entrer les pantes dans le bain qu'après les avoir abreuvées d'eau, afin que le liquide tinctorial les pénètre plus également et qu'elles fournissent alors des nuances plus unies. On termine par un bain légèrement acidulé qui enlève la chaux et avive sensiblement la nuance: on lave en eau courante, on tord et on fait sécher à l'ombre. On évite la trop grande chaleur, qui ternit toujours les bleus.

Dans beaucoup d'ateliers, la cuve à froid n'est autre chose qu'un simple tonneau défoncé par un bout et posé sur chantier. On dispose un certain nombre de ces tonneaux à la suite les uns des autres, sur plusieurs rangées parallèles, en laissant entre elles assez d'espace pour que l'on puisse circuler aisément à l'entour. Ces cuves se suivent dans l'ordre de leur richesse respective en indigo, en commençant par les plus faibles qui servent pour les bleus clairs et finissant par les plus fortes. Les fils passent successivement des unes aux autres suivant les gradations de nuances qu'on veut obtenir.

En opérant ainsi les teintures sont plus unies, plus solides que si l'on ne faisait usage, pour chaque nuance déterminée, que d'une seule cuve, parce que, dans le premier cas, l'indigotine pénètre plus complètement jusqu'au centre des fibres textiles. Pour que les bleus les plus foncés qui paraissent presque noirs, et que dans les ateliers on appelle des bleus viols, on termine les immersions sur une cuve neuve très riche en indigo.

Pour la teinture des calicots, on se sert de cuves plus grandes, de 2 mètres de profondeur, construites en cailloux, chaux et bon ciment; elles sont alors enterrées aux deux tiers dans le sol de l'atelier. On attache les toiles par leur lisière sur des cadres nommés *champagnes* garnis de clous à

crochets, en commençant par un bout et finissant par l'autre. Les barres du haut de ces cadres sont mobiles dans leurs coulisses, afin de pouvoir être fixées et tendues suivant la largeur des toiles. Les plis sont séparés entre eux par une distance d'environ 27 millimètres. On attache la champagne à une corde avec laquelle, à l'aide d'une potence mobile sur son axe et de la poulie qu'elle porte, on la lève de terre et on la fait descendre dans la cuve, jusqu'à ce qu'elle soit totalement immergée. L'immersion dure de sept à huit minutes; on soulève la champagne hors du bain, on laisse déverdir pendant quelques instants; puis on plonge dans une cuve plus forte, jusqu'à ce qu'on soit arrivé au ton voulu. On détache la toile, on la passe aussitôt dans un bain acidulé ou dans un bain très faible de chlorure de chaux, et on lave à grande eau.

On remplace souvent la champagne par la cuve carrée à roulettes surtout pour les toiles meubles; on évite ainsi la marque des picots. Cette cuve qui vient d'Angleterre, à $2^{m}92$ de long, $1^{m}46$ de large et $2^{m}60$ de profondeur. Un cadre à roulettes est placé dans son intérieur et peut en être enlevé. La pièce passe alternativement sur les rouleaux inférieurs et sur les supérieurs. Vient ensuite dans une cuve qui contient de l'eau acidulée ou une solution de chlorure de chaux excessivement faible. Elle entre dans cette cuve, glisse sur un rouleau placé au fond, et en sort entre les rouleaux d'appel pour tomber dans l'eau. Suivant l'intensité du bleu qu'on veut obtenir, on manœuvre plus ou moins de fois la pièce dans la cuve, et pour ne plus arrêter l'opération, quand on en a plusieurs, on les épingle à la suite les unes des autres.

Pour la soie, on recourt souvent à la cuve d'Inde; mais, par ce moyen, on n'a jamais de bleu intense; il faut, presque toujours, faire intervenir un pied d'orseille ou de cochenille. Quelquefois aussi on associe le bleu de cuivre, l'orseille et l'indigo. Ces sortes de bleus sont ternes, alors même qu'on emploie une cuve d'indigo à l'oxyde d'étain, marchant à froid d'après le procédé de Philippe, de Rouen; aussi préfère-t-on

teindre la soie au bleu de Prusse, en la mordançant préalablement en sel de fer et la passant ensuite en prussiate, et mieux encore a-t-on renoncé, dans ces derniers temps, à tous ces procédés pour faire uniquement usage des bleus magnifiques dérivés de l'aniline.

Le montage et le travail des cuves d'indigo exigent une longue habitude. Celui qui n'a pas vu et suivi le travail d'un guèdre ne peut se faire une idée des difficultés que le guédron est appelé à surmonter à chaque instant. Les cuves à chaud sont sujettes à des accidents ou maladies, connues sous le nom de *coulage*, qui entraînent parfois en quelques heures la perte complète de l'indigo qu'elles contiennent. D'un autre côté, la cuve à la couperose et à la chaux a le grave inconvénient de donner lieu à un volumineux précipité qu'il faut laisser déposer avant de teindre dans le liquide surnageant, ce qui nécessite l'emploi de récipients très profonds, et de plus, quoi qu'on fasse, on perd toujours une proportion assez notable d'indigotine qui reste dans le pied ou dépôt.

Le professeur Calvert, de Manchester, fait connaître le procédé qu'il a fait adopter dans quatre grandes fabriques d'impressions d'Angleterre pour retirer l'indigo des pieds de cuves épuisées. Voici son procédé.

Après avoir laissé reposer pendant vingt-quatre heures les cuves que le guédron regarde comme épuisées, on fait écouler dans un réservoir, au moyen de siphon ou de robinets placés à 27 centimètres du fond des cuves, toute la liqueur et le dépôt vert qui s'y trouve. Le résidu solide qui demeure au fond est presque entièrement composé de chaux en excès, de sulfate de chaux, de peroxyde de fer et de matières terreuses. — On ajoute alors dans le réservoir pour le contenu de chaque cuve écoulée et dont la quantité est d'environ 2700 litres, 105 kilogr. d'acide chlorhydrique. Le tout est parfaitement remué pendant une heure. La chaux en excès, le carbonate de chaux, la majeure partie du sulfate sont dissous. — Après un repos de vingt-quatre heures, on décante en laissant écouler à la rue le liquide

qui surnage un dépôt vert assez épais composé d'indigo et de protoxyde de fer, complètement insoluble et non susceptible d'être décomposé par la chaux et la couperose. On verse sur ce dépôt 80 kilogr. d'acide chlorhydrique, on agite pendant une heure; au bout de ce temps le dépôt est devenu d'un bleu magnifique par suite de la purification de l'indigo. Après trois ou quatre lavages à grande eau dans le réservoir, l'indigo ainsi régénéré peut servir à la teinture.

Ce procédé donne commercialement les résultats suivants : pour le traitement des pieds de quatre cuves épuisées, l'acide et la main d'œuvre coûtent 50 fr.; on retire 10 kil. d'indigo à 12 fr.; qui représentent ainsi une valeur de 120 fr. C'est donc un bénéfice net de 70 fr. pour les quatres cuves.

Nouvelles cuves à l'hydrosulfite de soude.

Tout récemment, MM. Schutzenberger et de Lalande ont eu l'idée de tirer parti des propriétés énergiquement réductrices de l'hydrosulfite de soude pour opérer instantanément et à froid la conversion de l'indigo en indigo blanc, et pour monter ainsi de nouvelles cuves exemptes des inconvénients signalés plus haut et pouvant servir à toutes les espèces de fibres textiles.

Voici les renseignements publiés par MM. Schutzenberger et de Lalande sur le montage de leur nouvelle cuve à l'hydrosulfite alcalin.

On prend du bisulfite de soude marquant de 30 à 35° beaumé et on le met en contact, dans un vase fermé, avec des lames de zinc tordues ou de la grenaille de zinc remplissant toute la capacité du vase, sans en occuper plus du quart du volume réel. Cette disposition a pour but d'augmenter les surfaces de contact entre le bisulfite et le zinc.

Au bout d'une heure en iron, le liquide est versé sur un lait de chaux employé en excès qui précipite les sels de zinc. On agite et on sépare le liquide clair soit par filtration et

expression, soit en décantant après addition préalable d'eau. Les opérations doivent se faire autant que possible à l'abri de l'air.

En mélangeant l'hydrosulfite de soude ainsi obtenu avec l'indigo broyé et les doses de chaux ou de soude nécessaires pour dissoudre l'indigo réduit, on obtient immédiatement une dissolution jaune qui ne contient, comme parties insolubles, que les matières terreuses que renferme l'indigo.

On peut de la sorte réduire 1 kilogr. d'indigo de manière à obtenir une cuve très concentrée d'un volume de 10 à 15 litres seulement.

Pour teindre, on verse dans la cuve de teinture remplie d'eau une certaine proportion d'indigo réduit. La teinture se fait à froid pour le coton, ou à une douce température pour la laine.

La cuve étant claire dans toute la hauteur, on peut teindre sans perte de temps. L'excès d'hydrosulfite réduit constamment la fleurée qui se forme à la surface du bain; celui-ci s'alimente pendant le travail par des additions successives de la dissolution concentrée d'indigo. Grâce à cette facilité de maintenir la cuve à un degré de concentration aussi élevé qu'on le désire, on peut arriver à toutes les nuances voulues, avec le moindre nombre de trempes.

Cette cuve, employée pour la teinture du coton, se distingue par la facilité et la rapidité du travail; elle présente, en outre, dans la teinture de la laine, l'avantage d'éviter tout risque de coulage; elle donne des nuances plus solides et plus fraîches que les anciennes cuves, et permet d'obtenir facilement sur laine des pieds de bleu très clairs, qu'on réalise ordinairement avec le carmin d'indigo, beaucoup moins solide.

Bleu de Saxe. — C'est en 1740 que le conseiller Barth de Grossenhayn, en Saxe, imagina d'employer à la teinture des laines la dissolution de l'indigo dans l'acide sulfurique. Cette liqueur, dont la préparation fut d'abord tenue secrète,

fut désignée sous le nom de *bleu de Saxe*, qu'elle porte encore, ainsi que sous celui de *composition*.

Pour faire cette dissolution, l'indigo doit être en poudre aussi sèche et aussi fine que possible; l'acide sulfurique doit être dans son plus grand état de concentration, et s'il a été conservé dans des vases mal bouchés, il faut le faire bouillir pour le dessécher, sans quoi il ne dissout pas l'indigo ou ne le dissout qu'incomplètement, en sorte que la liqueur étendue et filtrée est peu colorée, la majeure partie de l'indigo restant sur le filtre.

On ajoute l'indigo par petites portions dans l'acide, afin d'éviter que la masse ne s'échauffe et qu'il ne se dégage du gaz sulfureux. Lorsque le mélange est bien opéré, on ferme le vase qui le renferme, et on laisse réagir à la température de 30 à 40°, pendant vingt-quatre à quarante-huit heures. La liqueur qu'on obtient ainsi est d'un bleu opaque et noir avec l'acide ordinaire, d'un bleu pourpre intense avec l'acide de Saxe. On emploie du premier 8 à 12, du second 4 à 5 fois le poids de l'indigo.

L'acide sulfurique ordinaire du commerce est souvent altéré par des composés nitreux; dans ce cas, il y a perte d'indigo, et la dissolution est plus ou moins verdâtre. C'est ce qui a fait donner, depuis longtemps, la préférence à l'acide sulfurique de Saxe, toujours exempt de composé nitreux.

On ajoutait autrefois à l'acide sulfurique de l'antimoine ou du bismuth, qui ne servaient à rien; quelques teinturiers ont encore l'habitude d'y associer du sel marin, quelques autres de la craie, mieux vaut n'y faire aucune addition.

Les dissolutions anciennement faites sont préférables à l'emploi. Lorsqu'on doit s'en servir, on les verse dans de l'eau, dont la proportion varie et s'élève à 20 fois le volume de la liqueur et plus. On filtre ensuite.

Cette préparation donne à la laine une teinte verdâtre désagréable, parce que l'acide sulfo-indigotique, en se pré-

cipitant sur le tissu, entraîne avec lui du rouge, du brun et du gluten de l'indigo. On ne peut obtenir, d'ailleurs, que des nuances faibles, car une immersion prolongée finirait par altérer les fibres textiles; les couleurs ne sont pas non plus très solides.

Il y a deux manières de produire des couleurs plus belles et plus vives avec le sulfate d'indigo.

L'une d'elles consiste à étendre la solution sulfurique dans 80 parties d'eau à 90°, et à y teindre 1 partie 1/2 à 2 parties de laine blanche. On lave celle-ci à l'eau froide, puis à l'eau tiède, jusqu'à ce que l'eau de lavage commence à bleuir; enfin, on la traite à chaud par une solution de carbonate de soude contenant au plus 1/2 0/0 de sel. La liqueur se colore en bleu foncé, parce qu'il se fait un sulfo indigotate de soude soluble, et la laine ainsi épuisée est d'un rouge brun sale. Cette couleur provient du rouge d'indigo qui s'était fixé sur la laine et qui ne se dissout pas dans le bain alcalin.

La liqueur bleue obtenue par ce moyen constitue ce qu'on appelle fort improprement le bleu distillé. En y teignant la soie et la laine, on obtient des nuances bien autrement belles que par le procédé ordinaire. Cela est dû à ce que la laine blanche prend plus d'acide sulfo-indigotique que des matières étrangères qui l'accompagnent dans le bleu de composition.

L'autre méthode, bien préférable sous tous les rapports, consiste à faire usage du carmin d'indigo, qui jouit, d'une certaine solubilité dans l'eau pure. On délaye ce carmin dans de l'eau à 70° environ, additionnée d'alun et d'acide sulfurique, et on y manœuvre la laine qui se colore en un bleu très pur et très vif, mais qui n'a jamais la solidité du bleu de cuve.

Pour la soie, après l'avoir passé au bain d'alun tiède, on la lave et on la teint ensuite dans le bain d'alun dans lequel on a versé la quantité convenable de carmin.

Lorsqu'on veut avoir un ton tirant sur le rouge, ou ce qu'on appelle dans les ateliers le *bleu Louise*, on ajoute au carmin un peu de bleu d'aniline ou du violet méthyle, on arrive ainsi aux tons appelés *bleu porcelaine*; on peut ainsi ajouter au bain un peu de violet au chrome, le violet donne une teiuture plus solide.

BLEU AU CAMPÊCHE.

La teinture de la laine en bleu de campêche, ou faux bleu, peut s'obtenir par divers procédés qui sont d'ailleurs d'un grand secours, par leur modicité de prix et leur promptitude d'exécution.

Les anciens teinturiers teignaient généralement en un seul bain, ce qui explique en partie les mauvais résultats obtenus et la défense faite de faire usage de divers colorants.

La marche suivie de nos jours, consiste à mordancer à froid ou à chaud, à teindre dans une solution ou une décoction de colorant; c'est-à-dire que l'on fixe le colorant sur la laine au moyen de différents sels dont on l'imprègne avant de la teindre; l'effet de ces sels est de changer la matière des extraits colorants; de solubles dans l'eau qu'ils étaient, ils deviennent insolubles, tout en se fixant lentement dans les pores des fils ou tissus.

Procédés employés à Aix-la-Chapelle. (1)

BLEU MOYEN.

Première teinture.

100 kil. laine.
Bouillon, 2 heures dans :

(1) G. Van Laer.

Eau.

Alun	13 kil.
Tartre	6 —
Sel d'étain	200 gr.
Acide sulfurique	500 —

Laisser reposer la laine une nuit, puis teindre par :

Campêche	40 kil.
Carbonate de soude	1 —

BLEU VIOLET.

Deuxième teinture.

100 kilogrammes laine.

Bouillon, une heure et demie avec

Eau de rivière.

Alun	10 kil.
Sel d'étain	2 —
Tartre	4 —

Après bouillon, teindre dans :

Campêche	30 kil.
Calliatour	10 —
Sulfate de cuivre	4 —

Pour être complet il faudrait décrire l'action de chaque sel sur les colorants, l'influence des doses, afin de faire bien sentir la différence qui existe entre chacune des recettes, car toutes les opérations de cet art, sont autant d'opérations chimiques. — Comme cela me mènera trop loin, je me borne à indiquer les ingrédients employés, les doses, etc., c'est-à-dire la partie pratique. Les quelques échantillons que je joins aux formules, indiquent *de visu* l'influence d'une manière précise.

Teintures de Verviers et des environs.

BLEU VIOLET.

Troisième teinture.

100 kil. de laine.

Bouillon, 2 heures dans
Eau
Alun 7
Sel d'étain 2
Tartre 4
Après mordançage, teinture par
Campêche 30 kil.
Sulfate de cuivre 1 „

BLEU MOYEN.

100 kil. laine.
Bouillon, 2 heures :
Eau.
Alun 10 kil.
Bichromate de potasse 1 —

Après le bouillon on laisse la laine en repos jusqu'au lendemain, puis on teint par 20 kil. de campêche.

BLEU NOIR.

100 kil. laine.
Eau
Bichromate de potasse 2 kil.
Acide sulfurique. 1 —

Après un repos d'un jour, la laine est teinte dans un bain de 20 kil. de campêche.

BLEU NOIR.

100 kil. laine.
Bouillon, 2 heures ;

Eau.	
Bichromate de potasse	2 kil.
Sulfate acide de soude	5 —

On laisse après le bouillon la laine en repos dans des paniers, puis on fait la teinture le lendemain dans un bain de :

Campêche	20 kil.
Calliatour	10 —

BLEU

Laine Coton.

Mordançage à tiède.

L'avantage qu'on peut retirer de ce procédé ne se borne pas aux bleus, mais il peut être employé avec succès pour les autres couleurs et pour tissus, laine et coton.

Le mordançage pour bleu se fait à une température de 30 à 40° centigrade ; la durée du mordançage varie avec la concentration du bain.

Pour 100 kil. de laine bleu moyen, la teinture a été obtenue en la manœuvrant 1 1/2 heure dans un bain de

Eau	
Acétate de soude	8 kil.
Sulfate de cuivre	3 »
Alun	1 »

Teinture dans un second bain ou décoction de 15 kil. de campêche à la température de 80° centigrades.

BLEU.

Laine, Chaine, Coton.

Laine coton 100 kil.

Mordançage 2 heures entre 35° à 40° centigrades dans

Eau	
Acétate de soude	8 kil.
Alun	4 »
Sulfate de fer et de cuivre ou vitriol de Salzbourg	2 »

Teinture après un jour de repos dans une décoction de 20 kil. de campêche, à la température de 50° centigrade.

BLEU DE FRANCE. (1)

La couleur bleu de France résulte de l'application du bleu de Prusse ou ferri-cyanide de fer sur la laine. Il faut que le développement de cette couleur soit lent pour donner au ferro-cyanure de potassium ou au ferri-cyanure de la même base le temps de se transformer en bleu de Prusse sur la fibre de la laine, ce qui ne peut avoir lieu sans le secours d'une température élevée et d'agents auxiliaires.

Lorsqu'on chauffe trop vivement un bain bleu de France, le mélange se décompose avant de se fixer à la laine, et il se forme dans ce bain un bleu de Prusse insoluble. Il faut donc obtenir la décomposition du ferro-cyanure de potassium lentement, par l'élévation modérée et graduelle de la chaleur, et n'achever l'opération que lorsque la fixation est complète et le bleu entièrement développé.

(1) Th. Grison.

Une grande partie de nos procédés pour teindre en bleu de France consiste à manœuvrer les étoffes de laine dans un bain garni avec le ferro-cyanure de potassium mis en présence de mordants propres à déterminer la formation du bleu de Prusse.

Il faut, pour la bonne réussite de cette teinture, que le bleu qui se fixe à la laine soit transformé entièrement en bleu de Prusse avant celui qui pourrait se former dans le bain, et qui serait alors en pure perte. Ce résultat s'obtient par l'intervention de l'oxygène de l'air qui se porte sur le potassium, ce qui permet au bleu de Prusse de se développer. Cette action est lente, mais elle est positive; elle s'opère au moyen de tambours placés à une hauteur convenable et qui, par leurs mouvements de rotation, font entrer et sortir les étoffes en les tournant dans le bain de teinture. On peut également teindre la laine en bleu de France en deux bains différents : le premier ayant pour but de fixer le bleu de Prusse à l'état verdâtre, et se composant de ferri-cyanure de potassium et de quantités minimes d'acide sulfurique et de deuto-chlorure double d'étain et d'ammoniaque, insuffisantes pour déterminer l'oxydation du potassium, et l'autre bain ayant pour effet de substituer une certaine quantité d'étain à l'état de cyanure au potassium, et cela à l'aide des acides sulfurique et tartrique et du proto-chlorure d'étain. Le bleu dans ce cas, est alors sensiblement plus vif.

1° Les bleus au ferro-cyanure de potassium ou prussiate jaune;

2° Ceux au ferri-cyanure de potassium ou prussiate rouge, soit cristallisé, soit liquide et portant 20°.

Pour avoir de beaux bleus, il faut teindre dans des cuves en sapin disposées principalement pour bleu de France, ou dans des chaudières en cuivre parfaitement étamées. Les cuves en bois sont chauffées par des serpentins en plomb percés de trous disposés pour le chauffage du bain au fond de la cuve; un double fond en bois de sapin, percé aussi de trous, est fixé à 25 centimètres au-dessus du serpentin. Cet espace

est laissé afin que la chaleur ne tache pas les pièces en les chauffant trop par places. On fait arriver les tuyaux de vapeur en dehors de la cuve, à la hauteur du serpentin. On peut aussi introduire le tuyau de vapeur par le haut de la cuve; dans ce cas, il faut le recouvrir d'un conduit en bois, afin d'éviter les taches. Malgré toutes ces précautions, il est encore bon d'ajouter dans les cuves à bleu des caisses à claire voie en bois de sapin, en laissant 10 centimètres de jeu entre la cuve et la caisse, pour que le bain puisse circuler librement dans touts les parties de la cuve.

Bleu de France au ferro-cyanure de potassium.

Proportions pour 10 pièces de mérinos pesant 110 kilogr. de laine :

2,000 litres d'eau,

9 kilogrammes de prussiate jaune préalablement dissous dans l'eau bouillante,

14 kilogrammes d'acide sulfurique,

6 kilogrammes de chlorure d'ammoniaque préalablement dissous,

375 grammes de protochlorure d'étain préalablement dissous.

On brasse le mélange, que l'on chauffe à 20°, puis on y entre les étoffes, et on leur donne deux bouts en les plongeant avec soin dans le bain. Quand les pièces tournent bien on chauffe le bain graduellement, pour qu'il soit au bouillon en cinq heures de marche, ce qui veut dire qu'il ne faut pas monter de plus de 12 ou 14° par heure.

Lorsque le bain commence à bouillir, il faut observer si le bleu continue à se développer, et aussitôt qu'il paraît rester au même point, on arrête le bouillon et on abat.

Quand les pièces sont abattues, il faut les liser au large et les laisser reposer du jour au lendemain, et au bout de ce temps les rincer au foulon dans un léger bain de terre glaise,

jusqu'à ce qu'elles rendent l'eau claire, puis les aviver et les rehausser dans un bain garni avec :

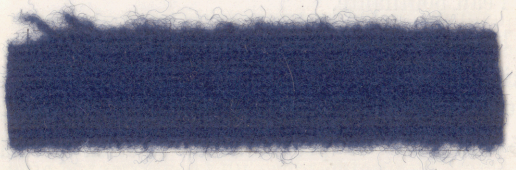
12 kilogrammes d'alun,

3 kilogrammes d'oxymuriate d'étain,

5 kilogrammes de bitartrate de potasse en cristaux, auquel on ajoute de l'extrait de campêche, selon la teinte de bleu que l'on veut obtenir.

On avive les pièces par deux et on les manœuvre trente-cinq à quarante minutes à 80° centigrades. Lorsque le bleu est à l'échantillon, on les abat et on les rince à l'eau claire, puis on ajoute de nouvelles quantités de mordants au bain d'avivage lorsqu'il s'affaiblit et que l'étoffe ne s'y colore plus.

Bleu de France au ferri-cyanure de potassium.



Proportions pour 10 pièces de mérinos pesant 110 kilogr. de laine :

2,000 litres d'eau,

7 kilogrammes de cristaux de tartre et 5 kilogrammes d'acide sulfurique dissous ensemble dans une certaine quantité d'eau,

5 kilogrammes de ferri-cianure de potassium cristallisé dissous.

On chauffe ce bain de 15 à 20° et on y entre les étoffes en tournant vivement. Lorsqu'elles sont en marche, on chauffe le bain graduellement jusqu'à 60° en deux heures, et au bout

de ce temps on relève les pièces sur le tour, puis on ajoute au bain :

10 kilogrammes d'acide sulfurique et 600 grammes de protochlorure d'étain dissous ensemble dans deux sceaux d'eau froide.

On brasse le bain et on entre les étoffes, qu'on manœuvre vivement pendant deux ou trois tours et qu'on laisse marcher pendant trente minutes sans chauffer le bain. On le chauffe graduellement au bout de ce temps, pour qu'il arrive au bouillon en une heure. Si on voit alors que la couleur ne se développe plus, il faut abattre les pièces, les liser au large et les laisser reposer du jour au lendemain.

Quand les couleurs ne sont pas suffisamment foncées, on avive avec un bain garni de :

100 litres du bain qui a servi à teindre les pièces (on ne prend que le clair).

250 grammes d'oxymuriate d'étain et de l'extrait de campêche, selon l'échantillon.

Il faut manœuvrer les pièces dans ce bain par passe de deux pendant vingt-cinq à trente minutes au bouillon. Quand elles sont avivées, les rincer au foulon dans un léger bain de terre glaise d'abord et d'eau claire ensuite.

Bleu de France au ferri-cyanure de potassium.

Proportion pour 10 pièces pesant 110 kilogrammes de laine.

On mordance les pièces avant de les teindre en les faisant bouillir dans un bain garni avec :

2,000 litres d'eau,

9 kilogrammes de cristaux de tartre blanc,

2 kilogrammes 500 grammes d'oxymuriate d'étain,

2 kilogrammes 500 grammes de sulfate d'alumine.

Faire bouillir le bain et entrer les pièces que l'on manœuvre pendant deux heures au bouillon, puis laisser reposer du jour au lendemain et teindre.

Bain de teinture.

2,000 litres d'eau,

25 litres de cyanure à 20°,

5 kilogrammes d'acide sulfurique.

Brasser le bain, le chauffer à 20°, puis entrer les pièces préalablement mordancées et les manœuvrer vivement deux ou trois tours, chauffer ensuite le bain graduellement jusqu'à 65° en deux heures de marche, et au bout de ce temps relever ces pièces sur le tourniquet en ajoutant au bain :

10 kilogrammes d'acide sulfurique, 700 grammes de sel d'étain, préalablement dissous ensemble dans une certaine quantité d'eau ;

Brasser le bain et entrer les pièces, que l'on remue vivement deux ou trois tours, puis manœuvrer vingt-cinq à trente minutes sans chauffer le bain, le chauffer ensuite graduellement en une heure jusqu'au bouillon, et abattre les pièces aussitôt que la nuance ne se développe plus ; puis les liser au large et les laisser reposer du jour au lendemain, et enfin les rincer au foulon dans un léger bain de terre glaise et d'eau claire ensuite. Si on veut foncer les bleus, il faut aviver.

Bain d'avivage pour deux pièces.

800 litres d'eau,

1 kilogramme de sulfate d'alumine,

1 kilogramme de cristaux de tartre aussi blanc que possible.

500 grammes d'oxymuriate d'étain.

1 kilogramme d'acide sulfurique.

Et de l'extrait de campêche, selon l'échantillon.

Les proportions, jointes à du mordant ajouté lorsque le campêche n'est plus tiré par la laine, servent pour former le bain. On doit faire chauffer le bain au bouillon et y manœuvrer pendant quarante à quarante-cinq minutes, abattre les pièces dès que la couleur est bien tranchée et rincer ensuite à l'eau claire.

Bleu de France au ferri-cyanure de potassium cristallisé en deux bains.

PREMIER BAIN POUR LA FIXATION.

2,000 litres d'eau.

7 kilogrammes de cyanure rouge cristallisé.

4 kilogrammes 250 grammes de sel d'étain pour rose, 5 kilogrammes d'acide sulfurique, préalablement dissous ensemble dans une quantité indéterminée d'eau.

Il faut chauffer le bain à 50°, entrer les pièces, qu'on manœuvre vivement deux ou trois tours; puis chauffer graduellement jusqu'à 75° en deux heures de marche; après ce temps, abattre les pièces, les liser au large et les laisser reposer du jour au lendemain.

Avant le bain de modification ci-après, il faut passer les pièces dans un bain d'eau fraîche.

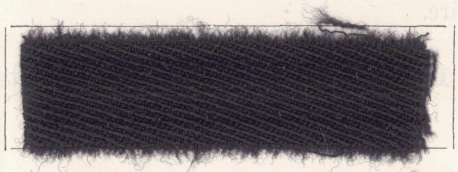
DEUXIÈME BAIN DE MODIFICATION.

2,000 litres d'eau,

12 kilogrammes d'acide sulfurique, 2 kilogrammes de sel d'étain, dissous ensemble;

1 kilogramme d'acide tartrique dissous.

On chauffe ce bain à 65° et on y entre les pièces, que l'on manœuvre vivement deux ou trois tours; on chauffe ensuite graduellement pour obtenir le bouillon en quarante-cinq minutes, puis on laisse bouillir jusqu'à ce que la couleur ne se développe plus; on abat et on lise au large, puis on laisse reposer les pièces cinq à six heures; enfin, on les lave au foulon à l'eau claire et on avive, si les tons de couleur ne sont pas assez foncés.



800 litres d'eau,

2 litres d'acide chlorydrique,

1 kilogramme de tartre blanc,

500 grammes d'oxymuriate d'étain,

500 grammes d'alun,

Et de l'extrait de campêche selon l'échantillon.

Ces proportions sont pour monter le bain; lorsque le campêche n'est plus tiré par la laine, on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'oxymuriate d'étain. Il faut chauffer le bain à 70°, y entrer les pièces et les manœuvrer trente-cinq à quarante minutes, puis abattre et rincer à l'eau claire, lorsque le bleu est bien conforme à l'échantillon.

Bleu de France vapeur.

On a obtenu de très belles nuances bleu de France sur laine par le vaporisage en passant les étoffes dans un bain concentré et épaissi à l'amidon blanc. Par ce procédé on a l'avantage d'obtenir tous les tons de bleu, depuis les plus clairs jusqu'aux plus foncés, en quinze ou vingt minutes, au lieu de cinq ou six heures que dure ordinairement l'opération. Par ce moyen on évite aussi d'employer une masse d'eau, puisque 8 à 10 litres du bain suffisent pour teindre une pièce de mérinos de 70 à 80 mètres.

On a aussi une économie de produits, parce que l'étoffe ne prend que la quantité de bain nécessaire à sa coloration et que les substances en dissolution dans le bain se fixent entièrement à la laine sans perte ni précipité. Le bain est toujours bon; il ne se décompose pas, n'étant employé qu'à froid. Ce procédé donne ainsi une économie considérable de temps et d'argent.

On prépare le bain de teinture de la manière suivante :

Dans 4 litres d'eau froide il faut délayer 500 grammes d'amidon blanc, et lorsque l'amidon est bien mélangé, faire cuire trois ou quatre minutes au bouillon et verser dans une terrine en grès, ajouter 800 grammes de prussiate de potasse jaune en poudre, et lorsque le prussiate est bien dissous ajouter encore 400 grammes d'acide tartrique et faire dissoudre. Quand ce mélange est froid, y mettre 920 grammes, de prussiate d'étain, 100 grammes d'acide oxalique, 200 grammes d'acide sulfurique, le tout bien dissous, et passer au tamis pour opérer un mélange parfait. La couleur étant ainsi faite, elle peut servir pour plaquer en couleur très foncée.

Mordançage des pièces pour bleu de France vapeur.

Avant de teindre les étoffes, on les mordance dans un bain garni avec :

5 kilogrammes de sel d'étain dissous dans environ 20 litres d'eau et additionné de 10 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°, puis après de 5 kilogrammes de soude caustique à 20° et assez d'eau ensuite pour que le bain pèse 2° à froid.

On manœuvre les étoffes dans le bain pendant deux heures; au bout de ce temps, on les relève et on rabat aussitôt que les pièces sont égouttées, puis on les lise pour les passer dans le bain de teinture ci-dessus.

Lorsqu'on veut teindre par la vapeur des étoffes chaîne coton, il faut passer dans un bain de nitrate de fer, pour que le coton prenne la quantité de fer nécessaire à la nuance que l'on veut obtenir, puis les laver avant de les teindre.

On doit supprimer l'acide sulfurique dans la préparation que l'on fait pour teindre, afin d'éviter de brûler le coton, et manœuvrer pour le reste comme s'il s'agissait d'une étoffe toute laine.

Traitement.

Liser les étoffes préalablement mordancées et mouillées et les enrouler bien au large sur le roule commandeur de gauche, et lorsqu'elles sont enroulées, en coudre un bout avec la rallonge du roule de droite et enrouler ensuite les étoffes sur le roule commandeur de droite. Pendant cet enroulage, la pièce parcourt tout l'appareil sans vapeur et sans prendre la teinture, et elle subit une tension convenable. Lorsque la pièce est enroulée sans plis, on laisse le petit rouleau mobile dans le bassin à teinture pour faire entrer l'étoffe dans la couleur, et on lâche dans la cuve une quantité de vapeur convenable; on enroule ensuite l'étoffe imbibée de couleur sur le roule de gauche en tournant doucement la manivelle. Par cette opération la pièce passe dans la couleur, qui se trouve égalisée par la pression des roules du petit foulard, et elle parcourt ensuite la cuve à fixer, conduite par les trois petits rouleaux, et finit par être enrou-

lée sur le roule conducteur de gauche. Quand la pièce est enroulée, on relève le petit roule mobile de la bassine à couleur et on enroule encore une fois sur le roule de droite, puis on passe la pièce au vaporisage, mais elle ne reçoit pas la couleur. L'étoffe reçoit un second passage semblable au premier; puis on enroule encore une fois la pièce sur le roule de gauche, et l'opération de teinture est terminée.

Deux passages dans le bain de teinture et quatre vaporisages sont suffisants pour obtenir une bonne teinture. Plus on passe de fois l'étoffe dans le bain de teinture, plus la couleur est foncée. On peut aussi varier les nuances selon la quantité de prussiate que l'on met dans la couleur.

Les pièces étant teintes, il faut les dérouler vivement et les liser trois ou quatre fois pour les refroidir et les faire sécher à l'étendage à air atmosphérique sur des rouleaux bien enveloppés de laine. Quand les pièces sont étendues, il faut avoir soin de changer les plis ou poches très souvent, pour que l'oxydation soit complète sur toutes les pièces et que les barres ou les rouleaux ne fassent pas réserve. Il faut laisser les étoffes à oxyder pendant cinq à six heures, puis les étendre pour les laver et les aviver.

Bain d'avivage pour laine et chaîne coton.

On prépare un bain d'eau très propre chauffée à 50 ou 60°, on y ajoute assez d'acide sulfurique pour piquer légèrement la langue et 20 grammes de chlorate de potasse par pièce. On manœuvre les étoffes vivement dans ce bain, pour que l'oxygène ne réagisse pas par places; on fait durer l'opéra-

tion quinze à vingt minutes et on rince. Si on met un excès de chlorate de potasse, le bleu verdit; mais si on ne met que juste la quantité nécessaire pour une bonne oxydation, le bleu est de la plus grande beauté. Les nuances bleues que nous avons obtenues par ce procédé étaient les plus belles que nous ayons vues.

Construction de la cuve.

1° La cuve à fixer doit être construite en forme de triangle ayant 3 mètres de hauteur et 1 mètre d'écartement à sa base.

2° La largeur des côtés doit être suffisante pour qu'on puisse manœuvrer les pièces au large sans y toucher.

Cette cuve doit être élevée sur un bâti à 1 mètre du sol environ et munie d'un tuyau de vapeur fixé au milieu de sa base.

3° La cuve doit être garnie intérieurement de trois petits rouleaux conducteurs mobiles, dont un placé près de l'angle le plus élevé, et chacun des deux autres près des deux angles de la base. Celui de droite est le rouleau d'entrée pour les étoffes, et celui de gauche sert pour leur sortie. Un peu au-dessus de l'entrée et de la sortie des pièces, on dispose de petites gouttières pour recevoir l'eau de condensation que forme la vapeur et éviter ainsi que l'eau ne tombe sur l'étoffe.

4° A droite de la cuve, près de l'entrée, on dispose un petit foulard d'imprimeur. Ce petit foulard est garni d'un bâti en bois, d'une paire de roules également en bois, et au-dessus des roules d'une bassine aussi en bois. Cette bassine sert à contenir la couleur, (ou bain de teinture). Un rouleau mobile est adapté à cette bassine; il sert à plonger à volonté les étoffes dans la couleur.

5° En avant du petit foulard est un rouleau retenu sur un bâti; on adapte à ce rouleau une manivelle. Il est nommé

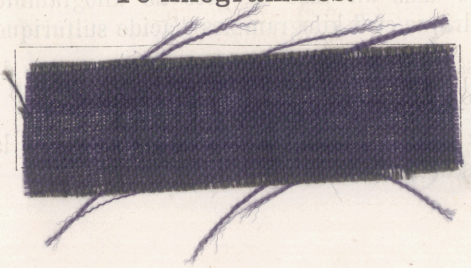
rouleau commandeur n° 1. A gauche de la cuve est un rouleau semblable disposé pour la sortie des étoffes. C'est avec ces deux rouleaux que l'on manœuvre les étoffes et qu'on leur fait subir le mouvement de va-et-vient, c'est-à-dire qu'on les conduit de l'un à l'autre roule en leur faisant traverser tout l'appareil. La pièce passe d'abord dans la bassine, ou elle s'imprègne de la couleur que les roules du foulard égalisent. Elle passe ensuite dans la cuve pleine de vapeur, où la couleur se fixe. Chaque roule commandeur est garni d'une allonge en laine pour pouvoir traverser le métier et aller d'une roule à l'autre. C'est au bout de ces allonges que l'on attache les pièces.

Bleu de France chaîne coton.

Bain de fer. — Dissoudre dans 50 litres de nitrate de fer à 5° 1,250 grammes de sel d'étain.

Passage au bain de fer et d'étain. — Pour que le coton s'imprègne du bain convenablement, on opère au foulard. Après le passage de la pièce dans le bain de fer et d'étain au foulard, il faut la passer d'abord dans un bain d'eau deux ou trois tours, et ensuite le même nombre de tours dans un bain d'eau ammoniacale; 125 grammes d'ammoniaque à 22° suffisent par pièce. Après ce traitement on fait subir à la pièce deux passages semblables aux sels de fer et d'étain trois passages au bain d'eau et trois passages au bain d'ammoniaque. Après le passage au dernier bain, on lave la pièce à l'eau courante, puis on la met en teinture.

Bain de teinture pour une pièce pesant 10 kilogrammes.



Il faut préparer un bain d'eau très propre dans un baquet en bois, garnir ce bain avec 500 grammes de prussiate de potasse dissous et 1 kilogramme de dissolution pour bleu ci-dessous, et brasser pour opérer un mélange parfait, puis entrer la pièce passée au fer et la manœuvrer pendant trente minutes à froid, et au bout de ce temps chauffer le bain graduellement, pour qu'il soit au bouillon en une heure de marche; relever alors la pièce sur le tourniquet et ajouter au bain 500 grammes de dissolution d'étain pour bleu, puis rentrer la pièce dans le bain et la manœuvrer au bouillon, jusqu'à ce que la couleur soit parfaitement développée, ce qui ne doit pas durer plus de trente à quarante-cinq minutes; dès qu'on trouve la couleur à sa convenance, abattre, puis liser plusieurs fois la pièce au large et la faire ensuite laver.

Dissolution pour bleu.

Mettre dans un vase en grès 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique.

Y dissoudre 3 kilogrammes de nitrate de potasse.

Ajouter après la dissolution 7 kilogrammes d'acide sulfurique.

Remuer le mélange avec une baguette en verre, et laisser reposer la liqueur au moins douze heures avant de s'en servir.

Dissolution d'étain pour bleu.

Mettre dans un vase en grès 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 6 kilogrammes d'acide sulfurique.

Y dissoudre 3 kilogrammes 600 grammes d'étain en feuilles ou en grenaille.

Après la dissolution de l'étain, laisser reposer la liqueur au moins douze heures avant de l'employer.

Bleu de France laine et soie.

Mordançage. — Préparer un bain d'eau froide, y dissoudre 10 kilogrammes de sel d'étain et 10 kilogrammes d'acide sulfurique, étendre avec assez d'eau pour que le bain pèse 3°, manœuvrer les étoffes dans ce bain pendant deux heures, les abattre, puis les rincer à l'eau et les passer ensuite au bain de fer, en traitant identiquement comme pour les chaînes coton. Le bain de teinture est aussi le même.

Bleus Alcalins résistant au foulon.

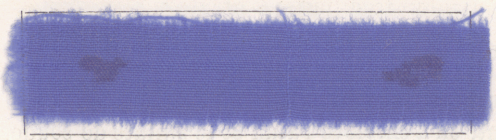
Le bleu alcalin n'est employé jusqu'à présent que pour les étoffes qui n'ont pas besoin de supporter le foulage, car le savon, le soude ou la terre à foulon ferait disparaître pour ainsi dire le bleu; il fallait un nouveau passage dans un bain acidulé, pour faire renaître la couleur disparue.

L'addition du sulfate de zinc pur dans le second bain, c'est-à-dire dans le bain de développement lui donne cette propriété, qui permettra aux fabricants de flanelle, de draps, etc., d'employer ces beaux bleus.

Mode d'emploi pour la laine.

Dissoudre 1 kil. de la matière colorante dans 30 litres d'eau, puis ajouter de l'eau jusqu'à ce que la solution mesure 100 litres.

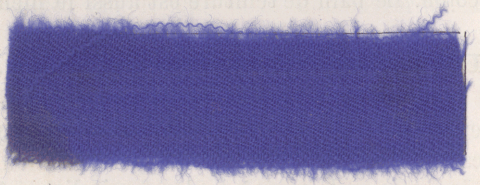
Ajouter lentement la quantité nécessaire de cette solution au bain de teinture rendu alcalin au moyen de cristaux de soude (carbonate ordinaire) et teindre à une température de 70 à 90° c. Quelques teinturiers préfèrent le borax ou le



silicate de soude. Laver les pièces avec soin dans de l'eau froide, puis développer dans un bain spécial acidulé par l'acide sulfurique.

A ce bain on ajoute un peu de sulfate de zinc (vitriol blanc).

Entrer à froid et pousser la température jusqu'à 80° suivant la nuance voulue.



Si le bain de teinture est suffisamment alcalin, les pièces en sortent presque incolores, et comme il ne peut être épuisé, il faut le garder pour l'opération suivante, en ayant soin de le maintenir alcalin.

L'emploi d'une certaine quantité d'alcali proportionnée à la plus ou moins grande dureté de l'eau, est absolument indispensable. Autrement, il en résulterait une perte de matière colorante.

On obtient les nuances les plus vertes, en conduisant l'opération entière à une température de 80° c. au moins, et en avivant dans le bain acide chaud comme ci-dessus.

L'échantillon n° 1 présente la nuance de la laine sortant du premier bain.

L'échantillon n° 2 a été fait par le procédé ci-dessus, c'est-à-dire dans le bain de développement composé d'acide sulfurique et de sulfate de zinc.

Bleu foncé sur laine.

Les deux échantillons sont faits au sulfate d'indigo. Pour mordant, on a employé l'alun et le sulfate de soude.

Le n° 1 présente la nuance obtenue avec le sulfate de soude (composition d'indigo fin).

Le n° 2 a reçu le même fonds de bleu et a été remonté au *bleu de Roubaix*, ajouté dans le même bain de teinture.

Si l'on voulait remonter ces bleus à l'orseille, il faudrait laver la laine au sortir du premier bain, et faire le remontage sur bain frais, car l'acide sulfurique ferait tourner l'orseille au rouge, et la nuance obtenue serait terne.

Bleu alcalin sur laine solide au foulon.

Dissoudre dans 30 litres eau bouillante 1 kil. bleu alcalin et étendre à 100 litres. Chauffer une cuve remplie d'eau à 76° R., y dissoudre pour 10 kil. laine 1/2 kil. sel de soude liquide. Ajouter la solution de colorant nécessaire pour la nuance à obtenir, entrer la laine lavée (filée, en écouailles ou tissée) et manœuvrer. Pendant l'opération essayer avec un petit morceau en le passant à l'acide sulfurique étendue, si l'on est arrivé à la nuance voulue, retirer et laisser égoutter. Ensuite passer dans le second bain contenant l'eau froide nécessaire,

1/2 kil. sulfate de zinc (pour 10 kil. laine)
ou

1/2 kil. sulfate de magnésie
1 » acide sulfurique. Le passage par ce bain tiède fait développer la nuance et la laine qui était d'un gris bleuâtre pâle, prend tout-à-coup une teinte bleue foncée.

Rincer, cheviller et sécher.

Les nuances verdâtres s'obtiennent en opérant sur ces deux bains à 70° R.

Bleu pour coton.

Il y a peu de produits qui ont eu un succès aussi éclatant que le *Bleu solide pour coton;* le moyen de pouvoir teindre le fil sans passage à l'huile et sans acide paraissait incroyable et pourtant le *Bleu de Tournai* offre ces avantages. La nuance obtenue est solide et ne déteint pas du tout au frottement.

Le coton débouilli doit être passé à froid dans une solution très légère de permanganate de soude ou de potasse jusqu'à ce qu'il ait pris une légère teinte brune, comme l'indique l'échantillon ci-contre; puis on tord et l'on passe une

1er. — Permanganate.

heure dans un bain de sel d'étain à 4° Baumé.

Au sortir de ce bain, le coton, qui était gris jaunâtre, est devenu d'un blanc parfait, ainsi qu'on peut le juger par l'échantillon.

Ce bain de sel d'étain se conserve; on l'entretien simplement avec des ajoutes de sel d'étain et d'eau.

2me. — Sel d'étain.

On rince alors bien et on prépare le bain de teinture de la manière suivante :

Pour 10 kil coton, on prend :

1/2 kil sel de soude;
1/2 id. alun;
15 à 25 gr. *Bleu de Tournai*, au préalable dissout à l'eau bouillante.

On chauffe le bain à 60° centigrades; il se forme alors sur la surface de l'eau une assez forte écume; on remue bien, on rentre le coton et on donne quelques tours, afin d'avoir une teinte unie, puis on lève. La nuance du bleu est alors d'un bleu clair, ainsi que le montre l'échantillon n° 3.

3me. — Soude, alun et moitié de bleu.

On réchauffe le bain et l'on y ajoute :
1 kil. à 1 1/4 kil. alun et

15 à 25 gr. bleu, soit la même quantité que précédemment.

On donne encore une dizaine de tours, puis on lève, on tord et on sèche.

Immédiatement en entrant dans ce dernier bain, la nuance change et devient d'un bleu éclatant; si elle devait ne pas monter assez, ce serait un indice que l'alun est en quantité trop faible, il faudrait alors en ajouter un peu.

4me — Seconde moitié de bleu et reste d'alun.

Un point important à établir, c'est que ces bleus doivent être teints sur « *bains faits*, » car le premier bain, c'est-à-dire la première partie à teindre, demande trois fois autant de coloration que la proportion indiquée ci haut. En moyenne on teint la première partie de coton à raison de :

10 à 15 gr. au kil.

La deuxième ne prend plus que 8 à 10 gr., et la troisième et les suivantes, toujours sur le même bain, se fait comme il a été expliqué. De temps en temps, il faut décanter le bain, pour éviter les dépôts trop abondants d'alumine qui, alors, feraient poudrer le coton.

La préparation au permanganate et à l'étain n'est pas absolument nécessaire pour teindre le bleu, elle ne sert que comme fixateur, procurant une économie de colorant, économie qui est peut-être absorbée par le prix du permanganate et les deux opérations de mordançage.

Aussi nous remarquons que, si un teinturier venait à man-

quer de permanganate, il pourrait néanmoins obtenir la même nuance en procédant comme il est dit pour le troisième échantillon, c'est-à-dire qu'il prendrait du coton blanchi, le mouillerait soigneusement dans de l'eau chaude et le rentrerait dans le bain de soude, alun et bleu, opération n° 3 du procédé.

Les échantillons que nous donnons ci-dessus sont teints à raison de 3 gr. *Bleu de Tournai* par kil. de coton.

Pour les nuances foncées, il est inutile de blanchir le coton il suffit de bien le débouillir, de le rincer fortement et de le cheviller.

La teinture de la pièce se fait de la même manière que la teinture des fils, sauf la manipulation qui diffère, et que chaque teinturier applique suivant l'installation de ses appareils.

Pour la pièce *laine*, *chaîne* et *coton*, on teint d'abord la laine en bleu alcalin clair, puis on procède, pour le coton, comme il a été dit plus haut, mais en maintenant les bains froids, ou tout au plus tièdes, sans quoi la laine absorberait trop de colorant.

Ce même bleu convient également à la soie, il s'emploie par les procédés déjà connus.

Quant au prix de revient de teinture, il paraît au premier abord très élevé, mais quand on compte que sur bain fait on peut teindre avec 3 ou 4 gr. de produit, 1 kil. de coton en beau bleu, on adopte, certainement le *Bleu de Tournai* pour remplacer tous les autres bleus, soit solubles à l'eau, soit solubles à l'alcool, surtout quand on pense que le bleu en question est le seul qui donne des nuances ne déteignant pas au frottement.

Le bleu rougeâtre sera plutôt employé pour les nuances foncées et remplacera avantageusement le prussiate de potasse; je dis avantageusement, parce que l'emploi de l'acide si dangereux pour le coton devient inutile, la couleur ne déteint pas comme le bleu de France et le prix de revient de

teinture qui est d'environ 55 à 60 c. au kil. de coton est à peu près le même que celui du bleu au prussiate.

Le *Bleu de Tournai* pouvant être employé sur laine, soie et coton, les teinturiers en chiffons emploieront ce nouveau produit avec avantage; ils pourront teindre facilement n'importe quelle étoffe sans avoir pour ainsi dire besoin de se préoccuper de la composition de l'objet à teindre.

Finalement nous donnons aux teinturiers le conseil de se méfier de la contrefaçon ou plutôt de la falsification qui a déjà commencé à mettre le bleu en poudre fine, afin de pouvoir le mélanger plus facilement avec de l'alun pilé.

Certains articles ne demandent pas des nuances trop vives ou plutôt n'ont pas besoin d'une teinte trop verdâtre. Il suffit alors au teinturier d'avoir un produit ayant beaucoup de rendement et qui soit d'un emploi facile. Voici un procédé simple pour le bleu pour coton.

Pour 10 kil. de coton non blanchi

Le bleu se dissout à l'eau bouillante, 100 gr. dans 5 litres d'eau.

Dans un bain bien chaud, on met 750 gr. d'alun, 500 gr. de cristaux de soude et la moitié de 100 gr. de bleu dissous; on manœuvre le coton 10 minutes, puis on ajoute 750 gr. d'alun et le reste de la dissolution du bleu; on donne quelques lisses, et on laisse le coton un quart d'heure sur le bain, puis on lève, on tord avec soin et on sèche lentement.

Le prix de revient de ce bleu est de 90 cent. le kilog. Un grand avantage est de faire cette teinture sans avoir besoin

d'acide sulfurique, si dangereux dans la manipulation du coton.

TEINTURE EN ROUGE. (1)

La garance, la cochenille, la lac-dye, le kermès, l'orseille, le carthame, le murexide, les bois de Brésil et de santal, les matières colorantes artificielles provenant du goudron de houille (fuchsine, rouge de toluène, safranine, coralline, etc.), donnent des couleurs rouges qui diffèrent entre elles par leurs nuances et sont loin d'avoir la même solidité. Il n'y a véritablement que la première de ces matières tinctoriales qui fournisse des couleurs de grand teint.

Rouge de garance. — De tous ces rouges qui s'appliquent sur les différents tissus, le plus important, à cause de sa beauté et de sa fixité, c'est assurément le rouge des Indes ou d'Andrinople, dit encore *rouge turc*, noms qui rappellent son origine asiatique. Cette magnifique couleur était connue dans les Indes dès le temps d'Alexandre, et, jusque vers le milieu du dix-huitième siècle, elle resta la propriété exclusive des teinturier du Levant; c'est entre 1750 et 1760 que sa préparation fut importée à Rouen. C'est une des opérations les plus longues de nos ateliers.

La teinture du coton en écheveaux se fait généralement de la manière suivante dans les établissements de la Normandie :

Le coton décreusé, soit au savon, soit dans un liquide alcalin, est d'abord travaillé dans un bain de fiente de mouton monté avec 25 kil. de cette matière pour 100 kil. de coton; la fiente est délayée dans une lessive de soude de

(1) Girardin.

8 ou 10° à l'aréomètre, à laquelle on ajoute 5 à 6 kil. d'huile tournante. On tord le coton, on le sèche, et on recommence deux ou trois fois la même opération.

On mêle 6 kil. d'huile tournante à 50 litres d'eau de soude à 1°, et, quand l'émulsion ne se sépare plus au bout de cinq ou six heures, on y passe le coton, on tord, on sèche, et on réitère deux ou trois fois les immersions. Ce sont là les bains blancs ou huileux.

Dans les ateliers de teinture en rouge des Indes, voici l'essai auquel on soumet toujours l'*huile tournante* avant d'en faire usage, parce qu'elle est souvent allongée avec des huiles de graines :

On bat 1 partie de l'huile à essayer avec 36 à 40 parties de lessive de soude à 1° 1/4, 1° 1/2, 1° 3/4 de l'aréomètre. L'huile, en s'unissant à la soude, forme à l'instant un bain savonneux d'un très beau blanc et bien mousseux. On transvase ce bain à diverses reprises, pour que la combinaison s'opère complètement; on laisse ensuite reposer le bain, et si, dans l'espace de cinq à six heures, il reste bien homogène et sans flocons, si l'huile ne se sépare pas de la lessive, pour monter à la surface, on en conclut que l'huile est pure et bonne pour la préparation des bains huileux dans lesquels on passe les cotons à teindre. Dans le cas contraire, il est certain que l'huile d'olive est mêlée d'une certaine proportion d'huiles de graines qui ne se combinent pas aussi facilement à la lessive.

On ajoute aux liqueurs restantes ou *amorces* 200 litres d'eau de soude à 2 ou à 3°, et on y passe deux fois le coton, en le séchant à 60° à chaque passage. Le reste du bain, dit *Sikiou*, sert pour l'avivage. On débarrasse le coton de l'huile non combinée par un trempage en eau de soude à 1°, tiède; on lave, on tord et on sèche.

On donne ensuite un ou deux engallages dans un bain fait avec 200 litres d'eau et 20 à 25 kil. de noix de galle. On alune avec 25 kil. d'alun pur ; on lave, on tord, et enfin

on teint dans un bain de garance par 25 kil. de coton et souvent moins à la fois. Le bain se prépare dans une longue chaudière carrée en cuivre, avec 200 litres d'eau, 50 kil. de sang de bœuf et 50 kil. de garance. On y lise les mateaux pendant une heure au moins. On laisse égoutter, on tord et on lave. Dans beaucoup de cas, on teint en deux fois.

Le coton offre alors un rouge brun terne; on l'avive au moyen d'une ébullition dans un bain composé de 6 kil. de savon, 4 à 5 d'huile tournante et 1200 litres d'eau de soude à 2°. Enfin, pour donner la vivacité et de l'éclat, on rose au moyen d'un bain bouillant formé de 1200 litres d'eau et de 16 à 18 kil. de savon blanc, dans lequel on ajoute, après l'ébullition, 1 kil. et demi de sel d'étain dissous dans 2 litres d'eau additionnés de 25 grammes d'acide azotique. On lave à grande eau et on sèche.

Des nombreuses opérations qui précèdent, l'huilage est, sans contredit, l'une des plus importantes, et pour la rendre aussi efficace que possible on a grand soin d'entretenir l'homogénéité des bains blancs pendant tout le temps qu'on y passe les cotons. Le meilleur moyen d'obtenir ce résultat, c'est de faire usage du petit appareil que j'ai vu fonctionner chez M. Léveillé, de Rouen.

Dans chaque tonne où l'on opère le mélange de l'huile tournante avec la lessive de soude, il y a un *agitateur* muni à sa partie inférieure d'un plateau cylindrique de $0^m,20$ de diamètre. Cet agitateur est mis en mouvement par un excentrique. La combinaison entre l'huile et l'alcali s'effectue rapidement, et l'émulsion qui en résulte demeure constamment liée, ce qui a rarement lieu dans les conditions ordinaires, car, presque toujours, l'huile remonte à la surface du bain en repos.

La teinture des toiles en rouge des Indes, telle qu'on la pratique dans les grandes indienneries, diffère notablement du procédé décrit plus haut et offre d'ailleurs des modifications d'un établissement à un autre. Voici, par exemple, comment on opère dans certaines fabriques :

Pour 1000 kil. de toile on emploie 585 à 650 kilogr. d'huile tournante et 1500 kilogr. d'eau tenant en dissolution 9 à 10 kilogr. de carbonate de potasse. Après le foulardage des pièces dans ce bain blanc, on les met en tas dans un endroit frais pendant dix à douze heures, puis on les sèche à l'étendage à la température de 60°.

Le nombre des bains blancs, toujours pratiqués de la même manière, c'est-à-dire suivis d'un repos et d'une dessiccation, est le plus ordinairement de sept ou huit, après lesquels on procède au *dégraissage*, en faisant macérer les pièces à deux reprises et pendant vingt-quatre heures dans une solution de carbonate de potasse à 2° Baumé. Le liquide qu'on en retire par expression constitue le bain blanc vieux qui rentre dans les opérations de l'*huilage*. Les pièces rincées avec soin sont prêtes à recevoir l'*engallage* ou *mordançage*.

Cette opération se donne ici en deux fois; la première, avant le premier garançage ou retirage; la seconde, après ce retirage ou avant le dernier garançage.

On épuise par l'eau, en les faisant bouillir à plusieurs reprises, 10 kil. de noix de galle en sorte et concassée; on ajoute au produit de cette décoction la quantité d'eau nécessaire pour former du tout environ 300 litres dans lesquels on dissout à chaud 16 kilogr. d'alun, et l'on introduit cette liqueur chaude dans le foulard, en la maintenant à la température d'environ 70° pendant tout le temps qu'on fait passer les pièces dans ce bain. Cette quantité de mordant suffit pour la moitié de l'étoffe en traitement, c'est-à-dire pour 500 kilogr. de coton. Au sortir du foulard, les pièces sont suspendues pendant deux jours dans un étendage chauffé à 45°, puis passées dans un bain de craie concentré et chauffé entre 60 à 75° pour achever la fixation du mordant. Après un lavage, on procède à la teinture.

On teint 10 pièces à la fois, avec des proportions de garance qui varient, suivant la largeur et la longeur de ces pièces, depuis 3 jusqu'à 4 kilogr. et demi pour chacune. La garance est délayée dans 15 à 1800 litres d'eau; on entre à tiède et

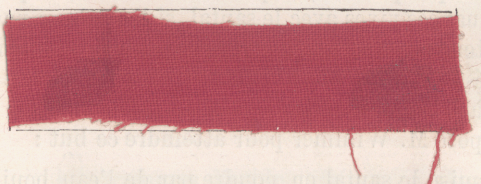
on monte le bain en deux heures trois quarts à l'ébullition, qu'on ne doit pas prolonger plus d'un quart d'heure. On lave et on nettoie complètement les pièces qu'on fait ensuite sécher.

On leur donne un second engallage ou alunage et une seconde teinture. Les avivages se font en chaudière close remplie aux deux tiers d'eau dans laquelle on a fait dissoudre :

Pour le 1er avivage.		Pour le 2e avivage.	
Savon.	6 kil.	Savon.	6kil,500
Carbonate de potasse . .	1kil,50	Sel d'étain	0 ,375

On maintient à l'ébullition pendant huit heures.

Pour les rouges corsés et vifs, on donne un troisième avivage semblable au second; le rouge est alors plus dépouillé et sa nuance vire plus à la teinte feu.



On termine les opérations en exposant pendant quelque temps les pièces à l'air, et on leur donne même, avant cette exposition, un passage en son qui contribue à dépouiller la couleur et à en rehausser l'éclat.

Dans certaines fabriques, en Suisse, par exemple, chez MM. Jenny et Blumer, on ajoute aux bains blancs de la bouse de vache fermentée, on associe à la noix de galle une quantité presque égale de sumac pour le premier engallage tandis qu'on le retranche pour le second en le remplaçant par de l'alun saturé par du carbonate de potasse; enfin on teint en une seule fois en prenant pour 20 kilogr. de tissu :

Garance palus	de 20 à 30 kilogr.
Sumac.	2kil,750.
Sang de bœuf.	17 litres.

Couleurs au santal. — Le santal joue maintenant un grand rôle dans la teinture des draps et du coton, pour procurer des rouges corsés et des nuances dérivées plus ou moins brunies par un passage en bichromate de potasse.

Mais c'est surtout pour avoir la belle nuance connue sous le nom de *Bleu Nemours* ou *Bleu National* pour uniformes, qu'on en consomme à Elbeuf, à Sedan, etc., de grandes quantités. Voici comment on opère :

La laine, qui a reçu un fort pied de bleu de cuve, est passée en chaudière avec 30 kilog. de santal, 1kil,500 de campêche, 2kil,500 d'orseille et 1kil,500 de noix de galle pour 100 kilog. de laine. Après une heure de bouillon et deux heures de repos, on ajoute 2kil,500 de couperose dissoute. On lave ensuite au panier avec beaucoup de soin.

Il n'est pas possible, d'après M. Wimmer, de produire de belles nuances vives avec le santal, si l'on n'en a pas éliminé complètement la matière extrative brune et la matière colorante résineuse brune ou santalidine, et si l'on ne s'est pas opposé à la formation ultérieure de celle-ci. Voici le moyen que propose M. Wimmer pour atteindre ce but :

On épuise le santal en poudre par de l'eau bouillante, et on le traite par une solution filtrée de chlorure de chaux tant que celle-ci se colore. On lave ensuite le bois avec de l'eau froide et pure. — On dissout alors dans l'eau chaude une quantité de soude correspondante à celle du bois, et on y plonge le santal renfermé dans un nouet de linge; on couvre la cuve; on évite toute espèce d'agitation, et on entretient le feu sous la cuve de manière que le bain reste chaud, mais n'atteigne jamais le point d'ébullition.

Aussitôt que ce bain a acquis la couleur rouge saturée virant au violet, il est près pour la teinture des objets en laine, soie et coton qu'on a d'abord traités par les mordants

acides. Lorsque les nuances sont obtenues, on passe en mordants acides; on a le soin, toutefois, que ces diverses opérations se succèdent les unes aux autres sans interruption.

On réussit à produire de cette manière de belles et vives couleurs, très solides et qui soutiennent sous tous les rapports la comparaison avec celles de la garance. On obtient surtout ainsi un beau rouge écarlate sur laine en traitant alternativement cette fibre textile par un mordant de bichlorure d'étain et par le bain de teinture ci-dessus indiqué. Lorsque la matière colorante est fixée sur le tissu, on n'a plus à craindre qu'elle éprouve de changement de la part de l'air.

Rouges à la cochenille. — La cochenille, la laque, la lac-dye, le kermès servent seulement pour la laine et la soie; on est parvenu depuis peu à faire des rouges sur coton par la cochenille en mordançant le fils à la laktine.

ÉCARLATE. (1)

Composition d'étain.

Dans huit kilogrammes d'acide nitrique on ajoute huit litres d'eau, on y fait dissoudre un kilogramme de sel ammoniac et un kilog. d'étain en grenailles; on n'introduit celui-ci que peu à peu, de manière que la réaction ne soit pas trop tumultueuse.

Teinture.

Voici comment on fait pour avoir l'écarlate à la cochenille dans 2,500 litres d'eau chauffée à 60° : On verse 1 kil. de

(1) G. Van Laer.

dissolution d'étain, on enlève avec un tamis l'écume blanche qui vient surnager; lorsqu'il ne s'en produit plus on y fait dissoudre 5 kilog. de crême de tartre, et on y délaie 20 kil. de composition, puis on y abat 100 kil. de laine.

On porte peu à peu au bouillon en maniant afin que le mordant pénètre également; — après une heure d'ébullition on laisse reposer, et on lève sur le bord.

On jette dans le même bain 14 à 15 kil. de cochenille pulvérisée, on fait bouillir 20 à 25 minutes, on rafraîchit la décoction, puis on ajoute 6 à 7 kil. de composition d'étain, on pallie bien, et sans plus tarder on rabat la laine sans la laver; on porte peu à peu à l'ébullition qu'on maintient pendant une heure, on laisse le bain en repos autant de temps; on donne une renverse pendant 30 minutes.

Nouvelle pose de 30 minutes, suivie d'une renverse qui dure même temps; — dernière pose de 4 à 5 heures au moins après laquelle on lève la laine qu'on lave avant ou après le refroidissement.

Cette recette est bonne, mais elle demande beaucoup de temps; — toutes ces poses ne produisent, nous croyons aucun effet utile.

L'on doit donc faire bouillir la laine depuis le commencement avec tout le mordant; — la laine absorbera de cette façon plus de mordant; — par conséquent fixera plus de colorant, qui, autrement, se trouve précipité par le mordant en excès dans le bain, que la laine n'a pas absorbé, pour fixer sur elle la matière colorante de la cochenille.

Pour éviter cet inconvénient, il est utile de faire bouillir la laine de suite avec tout le mordant, soit une heure ou même deux heures avant d'y mettre la cochenille.

Ponceau.

Composition d'étain.

Elle se prépare avec

750 grammes chlorure de sodium (sel de cuisine);

20 litres eau de pluie;

15 kil. acide nitrique à 36°;

1,750 grammes d'étain en rubans ou en grenailles fines.

On y jette l'étain par petites quantités, en ayant soin de remuer de temps à autre la liqueur.

La disparition entière de l'étain et le refroidissement de la liqueur indiquent la réussite de la composition.

On la conserve à l'abri de l'air et de la lumière dans un endroit frais.

Teinture.

100 kilogrammes de mérinos.

Dans l'eau nécessaire, on met 1 kil. 800 grammes de composition d'étain, on fait chauffer jusqu'à ce que le bain écume, puis on enlève l'écume et on garnit le bain avec 13 kil. 500 grammes de cristaux de tartre, 18 litres de composition d'étain et 1800 grammes de cochenille en poudre.

Il ne faut faire bouillir et entrer les pièces de mérinos que lorsque le tartre est dissous, puis les manœuvrer pendant quarante minutes au bouillon, puis les relever sur le tourniquet et ajouter au bain 7 kil. 300 grammes de cochenille réduite en poudre fine; faire bouillir ensuite trois ou quatre minutes, et y entrer les pièces que l'on doit manœuvrer cinquantes minutes au bouillon; au bout de ce temps, si la couleur est bien montée, relever les pièces sur le tourniquet, les laisser égoutter, etc.

Ponceau à la laque-dye.

Composition d'étain.

Acide azotique 10 kilogrammes.

Chlorhydrate d'ammoniaque 10 kilogrammes.

Etain en ruban 10 kilogrammes.

On fait dissoudre le chlorhydrate d'ammoniaque dans un peu d'ammoniaque: lorsqu'il est entièrement dissous, on y ajoute l'acide azotique, puis on y jette par petites quantités l'étain.

Teinture.

100 kilogrammes de laine.

15 à 20 kil. de tartre.

20 kil. de composition d'étain.

Lorsque le mélange a été porté à l'ébullition, on y plonge la laine que l'on manœuvre pendant une demi-heure; on retire la laine, et on ajoute au bain 15 à 20 kil. de laque-dye délayée dans de l'eau chaude; l'on manœuvre encore pendant une heure environ.

On lave ensuite l'étoffe à grande eau pour faire disparaître la matière résineuse qui reste adhérente au tissu.

Avivage.

On fait un bain avec 30 litres de composition, 15 kil. de cristaux de tartre, 15 à 20 kil. de laque-dye. L'on fait bouillir une demi-heure environ.

Quelquefois, lorsqu'on veut nourrir la nuance, on ajoute un peu de cochenille; de même, lorsqu'on veut avoir un rouge orangé, on ajoute un peu de fustet, ou du curcuma; ces matières ne sont pas solides et ne résistent pas à la lumière du soleil.

On ne conseille pas aux teinturiers de suivre ce procédé. Nous donnons ces recettes pour faire voir combien il faut se méfier de celles que l'on trouve dans beaucoup de livres de teinture. La recette suivante de M. Dumas est bonne:

Écarlate.

Composition d'étain.

Eau de pluie	15 litres.
Chlorure de sodium (sel marin).	750 grammes.
Acide azotique à 35°	15 kilogrammes.
Etain effilé	2375 grammes.

Que l'on fait dissoudre peu à peu; on mène l'opération lentement; elle doit durer au moins un jour.

Teinture.

100 kilogrammes de drap.

Dans une chaudière de cuivre étamé, on versera l'eau nécessaire, puis 6 kilog. de crême de tartre, 1/2 kilog. de cochenille, 5 de composition d'étain; lorsque le mélange est fait, on y plonge les pièces et on les tourne rapidement pendant un quart d'heure; on ralentit alors le mouvement et on laisse bouillir pendant deux heures et demie.

On lave ensuite le bouillon dans une eau courante avec beaucoup de soin, puis on prépare un nouveau bain dans lequel on verse 5 kilog. 500 gr. de cochenille.

On doit attendre que l'eau soit chaude pour que la cochenille qu'on y a jetée revienne à la surface et forme une espèce de croûte d'une couleur lie-de-vin; au moment où cette croûte crève, on y verse 14 kilogrammes de composition d'étain et on rafraîchit le bain; puis on y plonge les pièces que l'on tourne avec activité jusqu'au moment où elles ont atteint la nuance demandée.

Sur les étoffes grossières, on donne quelquefois le ton jaune au moyen du fustel ou du curcuma.

Voici ce que dit M. Dumas ; Le ton jaune de l'écarlate bon teint ne s'obtient qu'au moyen de la destruction d'une portion du principe colorant rouge de la cochenille, qui passe au jaune par son contact avec l'acide tartrique et l'acide azotique.

Ponceau sur laine.

Le procédé le plus en vogue est celui-ci : dans une chaudière bien propre et remplie à moitié d'eau on prend pour 25 kil. de laine :

2 kil. acide oxalique.

1 kil. de sel d'étain

2,500 de cochenille moulue et tamisée : on fait bouillir le bain de teinture un quart d'heure, puis on remplit la chaudière avec de l'eau froide, on entre la laine on la manœuvre soigneusement en augmentant la chaleur graduellement jusqu'au bouillon, puis on fait bouillir une demi-heure ; on a ainsi un beau rouge vif, qui n'est peut-être pas moins solide au lavage que l'écarlate fait à la composition d'étain, mais comme on lave rarement les rouges, cette teinture suffit.

Pour obtenir des nuances plus jaunâtre on ajoute en même temps que la cochenille un peu de flavine ou de Laque de Graine de Perse.

Rouge garance.

Nous nous occuperons maintenant des procédés en usage chez les principaux teinturiers.

On procède toujours au moyen de deux opérations, le bouillon, ou mordançage, puis la rougie, ou remontage.

Des teinturiers font bouillir la laine pendant 3 heures dans un bain contenant pour

100 kilogrammes de laine : 25 kilog. alun,
6 — tartre;

et la laisse séjourner pendant 7 ou 8 jours dans un endroit humide après l'avoir retirée du bain.

La rougie s'opère en plongeant la laine dans un bain contenant 60 de garance ou plus, selon la nuance que l'on désire.

Cette opération demande toute l'attention de l'ouvrier; il doit s'arrêter au moment où le bain va entrer en ébullition, et le maintenir ainsi, aussi longtemps que le bain n'est pas épuisé, ou jusqu'à ce qu'il soit arrivé à l'échantillon; on termine en lavant avec beaucoup de soin.

Des teinturiers ajoutent au bain de garance de la composition d'étain; cela est bon, mais il faut mettre la composition à la fin de la teinture.

1er *Procédé.*

100 kilogrammes de laine.

Donner à la laine un bouillon de 2 heures dans un bain contenant:

8 kilog. composition d'étain;
Eau de pluie.
8 — tartre.

Après un repos de 2 jours, la laine est teinte dans un bain contenant :

70 kilog. de garance de Zélande ;
Eau de source.

On fait bouillir pendant 10 minutes, puis on plonge la laine dans le bain qu'on maintient 3 heures à une température de 90 à 95° ; puis on lave avec soin.

Préparation de la composition d'étain pour cette teinture.

Prendre de l'acide nitrique à 30°, y dissoudre le huitième de son poids de chlorhydrate d'ammoniaque, puis ajouter par petites parties la même dose d'étain en rubans ou en grenailles ; ensuite étendre cette dissolution du quart de son poids d'eau pure.

2me Procédé.

100 kilogrammes de laine.
Bouillon de une heure et demie dans un bain composé de 15 kilog. alun.
5 — sulfate de soude.
Après un repos de 3 jours, teindre dans
60 kilog. de garance de Zélande.

La durée de la teinture est de 2 heures à une température voisine de l'ébullition.

Rouge, garance, militaire. (1)

Par pièce de drap de 22 mètres.

On commence par aluner pendant 2 ou 3 heures dans un bain composé de : 4 à 5 kilog. d'alun.
2 1/2 — crême de tartre.

On ajoute ordinairement du son à ce bain, le drap mordancé est laissé en repos pendant huit jours hors du bain ;

(1) Dumas.

quelques teinturiers teignent de suite après le bouillon.

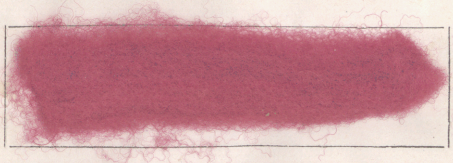
La teinture se fait dans un bain contenant 5 kilog. de garance et 1 kilog. de composition d'eau forte par pièce de drap; on chauffe graduellement, et ce n'est qu'à la fin qu'on le porte au bouillon. L'on tourne les pièces sur un moulinet en empêchant, le mieux possible, le contact contre le parois de la chaudière.

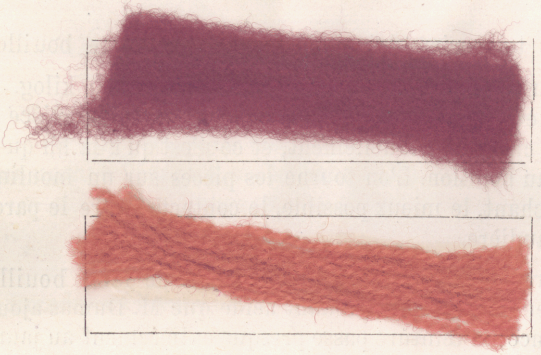
On fera observer qu'il est dangereux de faire bouillir, surtout en présence du mordant acide que M. Dumas ajoute à la garance; la teinture passe presque entièrement au jaune, il est bon de ne mettre la composition qu'à la fin de l'opération sans faire bouillir.

Rouge à la fuchsine sur laine.

Ce rouge est obtenu sur laine sans mordant; le produit est dissous à l'eau bouillante, filtré et versé dans le bain de teinture; on teint en dessous du bouillon, afin d'avoir plus d'éclat dans la nuance. Pour des nuances plus bleutées on peut ajouter un peu de violet méthyle.

Un rouge un peu plus jaunâtre est obtenu par des résidus de fuchsine *cerise*, *groseille* et *amaranthe*; la teinture se fait également sans mordant. Nous donnons différentes teintes obtenues avec ces produits.





Il faut avoir soin de filtrer la dissolution afin d'éviter des taches.

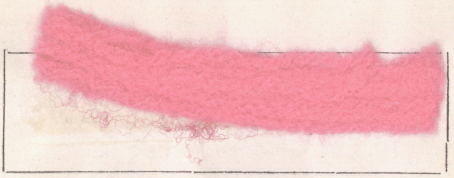
Rouge à l'orseille.

On obtient des rouges en teignant la laine à l'orseille, mais alors il faut avoir soin de mordancer le fils à l'alun et au tartre; ces rouges ne sont pas vifs, et sont plutôt employés pour faire du *Bleu de cuve* afin d'économiser l'indigo.

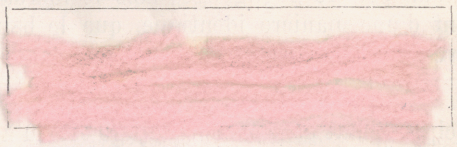
On fait ainsi des grenats, en donnant à la laine un fouet de rouge à la cochenille ou au laque-dye. Puis on remonte l'orseille.

Groseille, Cramoisi, Chaire.

Ces nuances se font habituellement sur les vieux bains de ponceau, on met un peu de composition d'étain et du tartre dans le bain de teinture qui contient habituellement encore assez de cochenille pour avoir les nuances ci-dessus.



Pour des tons plus *violacés* on se sert de cochenille ammoniacale; pour des teintes plus jaunes on ajoute soit un peu de fustet ou de curcuma.



Rouge sur coton.

Pour les rouges bon teint sur coton, on emploie la garance et l'alizarine artificielle; nous avons donné le mode d'emploi de la garance dans le chapitre consacré au *Rouge turc.*

L'alizarine s'emploie de la même manière, nous donnerons ici l'observation de M. A. Muller, concernant l'emploi de cette matière.

L'observation faite par bien des personnes, que le rouge turc à l'alizarine artificielle est généralement inégal et peu agréable, nous a déterminé à entreprendre des expériences en grand sur ces teintures inégales de l'alizarine, et voici en peu de mots ce qu'on a pu observer.

Les mécomptes qu'on éprouve dans cette opération peuvent rarement être imputés à l'alizarine, mais bien plutôt soit au peu de concentration de la pâte, soit à la présence de l'acide sulfurique, due à des lavages incomplets.

Une autre cause sérieuse des insuccès en ce genre de teinture est la rapidité avec laquelle on procède à l'opération. Il en résulte que le rouge est sale et maigre, parce que la matière colorante, surtout que le bain est bouillant, est absorbée, avec une telle énergie par le tissu ou le fil bien mordancé, qu'elle ne peut que s'appliquer très superficiellement, et d'une manière éminemment inégale.

Par l'emploi du tannin après l'alunage, l'objet est déjà

d'un beau jaunâtre; mais si l'on a employé trop peu de tannin, et surtout trop peu d'alun ou d'azotate d'alumine, il est bleuâtre : c'est là une des circonstances les plus fâcheuses et qui peut compromettre tout une opération, de légères erreurs ou un peu de négligenge dans le mordançage se manifestant d'une manière identique, que le bain ait été préparé avec la garance, la garancine ou la garance artificielle.

Le principal défaut dans le mordançage est dû à l'emploi d'une soude trop caustique. Dans ce cas, on n'obtient qu'un rouge rose jaunâtre pâle.

Une proportion trop faible de bouse et l'emploi d'une huile tournante un peu rance, et qui, par conséquent, renferme peu d'oxygène et de mucilage végétal, ont également pour conséquence une coloration en bleuâtre des objets.

Le même effet est produit par un faible nombre de bains blancs dont on ne devrait jamais employer moins de six, par un séchage à basse température et un étendage à l'air de trop peu de durée entre chaque huilage; c'est-à-dire qu'on produit toujours ainsi un rouge maigre. D'après mes expériences, il faut que l'air soit bien imprégné d'humidité, renferme de l'ozone et ne soit pas froid; les pièces ont besoin d'être étendues dans un lieu éclairé, mais non frappées par le soleil.

De petites variations dans l'avivage n'ont pas une grande importance sur le résultat final. Quand on emploie l'eau de Javelle où un autre hypochlorite alcalin, comme l'hypochlorite de magnésie ou d'étain, et l'oxygénation ultérieure dans un mélange d'acide sulfurique ou d'acide azotique, le rouge a plus de feu et est plus jaunâtre que quand on se sert uniquement de chlorure de chaux et d'acide, et de rosage avec l'emploi du savon.

Les rouges à la coraline, sont peu employés; cette teinture est trop fugace; le mordant le plus avantageux est le sulfate d'alumine.

Rouge au bois sur fils de coton.

Pour 25 kilogr. de coton.

Rocou.	1 kil.
Sel de soude	1 —

Cuire une demi-heure, passer, y teindre les écheveaux rincer et les engaller quelques heures à tiède avec :

Sumac.	2 à 3 kil.

Passer à la *dissolution d'étain à 5 degrés* de concentration laisser reposer quelques heures dans ce mordant,

Teindre avec :

Bois de Brésil	15 kil.
— jaune	2 —

On essore sans rincer et on sèche dans une chaleur modérée.

La dissolution d'étain se prépare avec :

Acide nitrique	1 kil.
— muriatique.	2 —
Etain fin en baguettes	2 —

L'étain ne s'ajoute que par petites parties; quand il est dissous, on ajoute de l'eau pour que la dissolution soit à 5 degrés.

Rouge à la fuchsine.

Cette teinture peut se faire comme sur la laine; il suffit d'ajouter un peu d'alun au bain de teinture. Pour avoir des teintes plus solides, on donne au coton un mordançage au tannin.

Écarlate sur coton.

C'est la safranine mélangée avec du jaune d'aniline qui donne cette nuance.

Il est essentiel de filtrer les produits afin d'éviter des taches.

GRENATS. (1)

Les couleurs grenat s'obtiennent par plusieurs procédés différant chez les uns par les matières colorantes, chez les autres par les mordants. Ces couleurs offrent des dissemblances marquées de solidité, de fond, de plein ou de reflet ; elles se font avec les colorants de bois du Brésil, tels que le lima, la sainte-marthe, le sapan, puis avec l'orseille, la santal, la garance, le campêche, le sumac, etc., etc. Les agents chimiques qui en font partie sont les cristaux de tartre, l'alun, le sulfate d'alumine, la composition d'étain, le carbonate de soude, etc., etc.

Les couleurs grenat, quoique faciles à teindre, exigent néanmoins dans la manutention et dans le montage des bains de teinture, certaines précautions qu'il ne faut pas négliger tant sous le rapport des réactions qui ont eu lieu entre les mordants et les colorants que sous celui des économies à obtenir. Ainsi, les grenats du Brésil demandent des soins particuliers. Lorsque les bains sont légèrement acides, le brésil ayant beaucoup d'affinité pour les mordants, la pièce tire bien la matière colorante ; lorsque, au contraire, le bain est légèrement alcalin, il neutralise une partie des mordants contenus dans la pièce, et l'affinité est moindre; il faut alors

(1) Grison.

beaucoup plus de Brésil pour arriver à l'intensité. Les grenats du Brésil se teignent après bouillon ; les grenats à l'orseille, se teignent en un seul bain, ceux au santal et à l'orseille, ceux également au campêche, à l'orseille et au brésil, ainsi que ceux qui se produisent soit avec le sumac et l'orseille, soit avec la garance et l'orseille, comportent tous deux bains.

Bouillon de Grenat.

Dans un baquet contenant l'eau nécessaire au bain, on met 6 kilogrammes de sulfate d'alumine et 4 kilogrammes de cristaux de tartre rosé pour six pièces pesant ensemble 60 kilogrammes et déposées pour grenat foncé. Y manœuvrer ces pièces pendant une heure et demie au bouillon, les relever au bout de ce temps sur le tourniquet pour les laisser égoutter et les abattre ensuite, puis les liser au large et les mettre reposer du jour au lendemain pour les entrer en teinture. Pour chaque passe de six pièces se suivant sur le même bain de bouillon, on garnit avec 6 kilogrammes de sulfate d'alumine et 2 kilogrammes de cristaux de tartre rosé; on fait bouillir préalablement afin de dissoudre les mordants, puis on introduit les pièces, que l'on manœuvre une heure et demie à l'ébullition, et on opère comme pour les premières pièces.

Bain de teinture.

Préparer un bain neuf dans un baquet, le garnir avec 1 kilogramme de sulfate d'alumine et 500 grammes de cristaux de tartre rosé, faire bouillir pour dissoudre les mordants, entrer une pièce disposée pour grenat foncé et la manœuvrer pendant trente minutes au bouillon; au bout de ce temps, la relever sur le tourniquet, puis abattre. Cette pièce qui sert à faire le bain est repassée au bain de bouillon avant d'être mise en teinture. Lorsque le bain de teinture est ainsi fait, il n'est plus besoin d'y mettre de mordant, à moins que ce

ne soit pour donner une teinte rouge aux nuances. Le bain doit être garni avec dix seaux de décoction de brésil et 7 kilogrammes d'orseille en herbe par pièce de 11 kilogrammes. Il faut le faire boullir doucement, entrer l'étoffe préalablement mordancée et la conduire pendant une heure à 70°, et seulement à 60° pour les grenats très clairs. On doit s'assurer pendant la marche de l'opération si les matières colorantes sont en quantités suffisantes pour la nuance que l'on veut obtenir. Si on veut des couleurs grenat rouge, il faut ajouter au bain une petite quantité de cristaux de tartre; si, au contraire, on désire une nuance violette, il faut ajouter au bain, pour le virer, un peu de carbonate de soude, et cela peu de temps avant de terminer l'opération. Lorsque dans ces couleurs la teinte vineuse prédomine beaucoup, le bain devient alcalin et le brésil n'est plus tiré par l'étoffe; l'orseille seule s'y combine. Dans ce cas, il faut, lorsqu'on recommence une pièce sur ce même bain, y ajouter un peu de tartre pour le ramener à l'état neutre ou le rendre légèrement acide, afin que les étoffes puissent tirer le Brésil. Si l'on manœuvrait une pièce sur un bain alcalin, on serait obligé de mettre moitié plus de brésil qu'il n'en faut sur un bain neutre ou légèrement acide, et on obtiendrait une couleur moins unie et moins dégagée. Lorsqu'une pièce est teinte, on la relève sur le tourniquet, puis on l'abat pour la laver ensuite. Il est bien entendu que les quantités de matières colorantes varient selon les nuances plus ou moins foncées que l'on veut obtenir. Si l'on doit teindre en grenat très foncé, on donne aux pièces bouillies un petit pied de campêche dans le but d'économiser du brésil et de l'orseille. Pour cette opération on prépare un bain dans un baquet, et on le fait avec 1 kilogramme de sulfate d'alumine et 250 grammes de cristaux de tartre; puis on entre la pièce disposée pour marron que l'on manœuvre trente minutes au bouillon; on la relève ensuite sur le tourniquet et on abat, puis on garnit le bain avec la quantité de campêche nécessaire à l'échantillon que l'on veut teindre, (3 ou 4 litres suffisent pour piéter une nuance très foncée). Lorsque le bain est monté, on entre la pièce mordancée pour grenat, on la manœuvre trente minutes au

bouillon, puis on la relève sur le tourniquet et on abat. Pour toutes les pièces qui suivent sur ce bain de montage, on ne met plus de mordants. Il est essentiel après ce bain de ne pas laisser sécher les pièces avant de les teindre sur le bain de grenat, parce que toutes les pièces qui sèchent se plaquent, c'est-à-dire qu'il s'y forme des taches que l'on fait disparaître très difficilement. Ce petit pied de campêche est très important pour les couleurs foncées; il remplace et économise une quantité d'orseille considérable.

Grenats au Brésil n° 1.

Les grenats très clairs se teignent au brésil seul sur des étoffes préalablement bouillies, suivant les mêmes proportions et la même manière d'opérer que pour les grenats à l'orseille et au brésil.

Grenats au Brésil n° 2.

Les pièces doivent être tout d'abord bouillies comme pour les grenats à l'orseille et au brésil. Il faut ensuite les teindre dans un bain fait suivant les prescriptions indiquées pour le bain de grenat à l'orseille et au brésil, et garni avec 18 seaux de décoction de lima par pièce pesant 11 kilogrammes de laine; on les manœuvre dans ce bain pendant 45 minutes à 70°.

Grenat au Santal et à l'Orseille.

Les grenats au santal et à l'orseille se teignent, on peut dire, presque sans mordant, mais sur trois bains différents. Au moyen de ces trois bains, on obtient des nuances aussi belles que par le brésil, et l'orseille y est économisée. On doit commencer par préparer un bain d'eau propre, le chauffer au bouillon et le garnir avec 5 kilogrammes de santal en poudre par pièce pesant 11 kilogrammes; entrer ensuite les étoffes et les manœuvrer pendant une heure au bouillon; au

bout de ce temps, les relever sur le tourniquet, abattre ensuite et liser.

2me Bain.

Préparer un bain d'eau très propre, y mettre assez d'acide sulfurique pour que le bain pèse 1/2°, le chauffer à 20° environ et manœuvrer sur ce bain, pendant quinze minutes, les pièces piétées au santal; relever ensuite sur le tourniquet, abattre, liser et bien laver à l'eau courante. Ce bain dégage et vivifie la matière colorante du santal en lui donnant un ton rosé. Lorsque les étoffes sont bien lavées, on les achève sur le bain suivant.

3me Bain.

On garnit le bain préparé dans un baquet avec la quantité d'orseille nécessaire à la nuance que l'on veut obtenir. 8 kilogrammes d'orseille par pièce suffisent pour un grenat soutenu. Quand le bain devient trop alcalin pour la nuance que l'on désire, on le neutralise avec de la composition d'étain ou de l'acide oxalique. Enfin, lorsque le bain est dans de bonnes conditions, on entre les pièces piétées au santal, et on les manœuvre quarante-cinq minutes au bouillon; au bout de ce temps, on relève sur le tourniquet, on abat ensuite et on lave.

Grenat à l'orseille.

On obtient de très belles nuances grenat avec l'orseille seule. Pour cela, il faut préparer un bain d'eau très propre et le garnir avec la quantité d'orseille nécessaire à la nuance qu'on veut avoir, le porter ensuite à l'ébullition et le rougir plus ou moins, selon les nuances en neutralisant les parties alcalines que contient l'orseille avec de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique; lorsque le bain est garni, entrer les

étoffes, les manœuvrer quarante-cinq minutes au bouillon, les relever au bout de ce temps sur le tourniquet, puis les abattre et les faire laver.

Grenat à l'orseille et au sumac.

On obtient de bonnes couleurs grenat en faisant bouillir les étoffes dans un bain garni avec 1 kilogramme de sumac et 50 grammes d'acide sulfurique par pièce. On manœuvre les étoffes sur ce bain pendant une heure au bouillon, on relève ensuite sur le tourniquet, on abat, puis on lave, et après le lavage, on teint sur un deuxième bain contenant de l'orseille, et on rougit plus ou moins les nuances en ajoutant au bain plus ou moins de composition d'étain. On manœuvre les étoffes sur ce bain pendant quarante-cinq minutes au bouillon, on les relève ensuite sur le tourniquet, et lorsqu'elles sont égouttées, on les abat et on les lave. Ce moyen est très bon pour les nuances qui ont besoin d'un fond jaune.

Grenat à la garance et à l'orseille.

On obtient des grenats très riches avec la garance et l'orseille; ces couleurs ainsi formées ont un aspect rouge particulier. Il faut commencer par teindre en rouge de garance en traitant identiquement comme pour le rouge, sauf à varier la quantité de matière colorante suivant la nuance que l'on veut obtenir. On lave les étoffes après garançage et on finit de les teindre sur un bain d'orseille plus ou moins chargé, selon l'échantillon. Manœuvrer

sur ce bain pendant quarante minutes; on abat ensuite, puis on lave.

JAUNES (1).

La couleur jaune se produit sur la laine le plus ordinairement par la gaude, le quercitron, le bois jaune, le fustet. par l'acide picrique, les jaunes d'aniline, et par le chromate de plomb.

La gaude (Reseda lutéola) est souvent employée pour les jaunes; elle supporte plus facilement l'action des alcalis sans s'altérer, elle supporte assez longtemps l'action de l'air. (Voir les essais de l'influence de la lumière sur la gaude, sa stabilité en regard des autres colorants jaunes, par *Baul Havrez.*)

Les jaunes par la gaude s'obstiennent facilement.

Des teinturiers commencent par la faire bouillir pendant une demi-heure ou une heure dans de l'eau de puits, puis ils la retirent pour y plonger les laines mordancées à cet effet; on obtient ainsi des jaunes vifs.

1re Teinture.

En voici une où l'on a fait usage pour

100 kil. de laine.

16 kil. alun.

8 kil. tartre.

L'on donne à la laine un bouillon de 2 heures, l'on teint ensuite dans un bain où l'on a fait bouillir pendant 20 mi-

(1) G. Van Laer, aide Mémoire.

nutes 60 kilogrammes de gaude de Normandie, puïs on y plonge la laine que l'on maintient en manœuvrant pendant 30 minutes à une température de 90 à 95°

2me Teinture.

L'on fait usage de la même dose de mordant; même durée de bouillon, mais on a ajouté au bain de gaude 2 kil. de carbonate de chaux (craie.)

3me Teinture.

100 kilogrammes de laine en écheveaux.

Bouillon de 2 heures dans un bain composé de :

12 kil. alun,

4 kil. de sulfate de soude.

Après un repos de deux jours, teindre dans un bain contenant eau de puits 35 kilogrammes de gaude, sans racines, en ne prenant que les tiges contenant les fleurs; on fait bouillir une demi-heure avant de mettre la laine; maintenir le bain à une température voisine de l'ébullition pendant une heure, puis ajouter au bain un peu de carbonate de soude.

Ces procédés m'ont été donnés par d'excellents teinturiers; je les ai vu employer et obtenir avec eux des jaunes magnifiques.

Jaune par le Quercitron.

L'écorce du *Quercus nigra* est fort en usage pour la teinture des laines, et donne des jaunes vifs et brillants sur les laines préalablement mordancées par les mordants d'étain, le tartre, etc.

100 kil. de laine en écheveaux.

Bouillon de 1 1/2 heure dans un bain composé de :

Eau de pluie.
20 kil. alun,
5 kil. de tartre.
2 kil. sel d'étain.

Laisser en repos jusqu'au lendemain, puis teindre dans un bain contenant 20 kil. de quercitron; faire bouillir 15 minutes, puis maintenir le bain pendant une heure à la température de 75 à 80°.

On lave ensuite à l'eau courante.

Bouillon de une heure dans un bain composé de :

8 kil. de crême de tartre.

12 kil. de dissolution d'étain.

On retire la laine du bain pour la teindre le lendemain, puis on ajoute dans le même bain 20 kil. de quercitron qu'on fait bouillir quelques minutes; on y plonge la laine qu'on fait bouillir lentement; on la retire aussitôt qu'on est parvenu à l'échantillon.

Jaune par le bois jaune.

Le bois jaune (*morus tinctoria*) dont on fait grand usage en teinture, donne de très beaux jaunes qui n'approchent cependant pas de la teinture à la gaude, ni du quercitron; ce bois est rarement employé pour le jaune, à cause de sa facilité à prendre une teinte rousse à la lumière et sous l'action des alcalis.

Chaptal dit qu'en faisant bouillir dans le bain de bois jaune des rognures de peau, de la colle-forte ou autres matières animales, on peut alors, sans filtrer, y travailler l'étoffe qui y prend une couleur intense.

Chaptal avait remarqué que la décoction de ce bois donne un précipité avec la gélatine (précipité formé par le tannin en grande quantité dans ce bois, et qui produit cette teinte

rousse), et qu'après cela on obtenait une belle couleur jaune.

On fait grand usage du bois jaune pour obtenir des teintes composées : les olives avec les sels de fer, les verts foncés, les couleurs modes, les noirs, etc., etc.

Pour obtenir un beau jaune en emploie pour mordant 1 à 2 kil, de tartre, et 16 à 25 kil. d'alun pour 100 de laine; l'addition du chloride stannique et du chlorure stanneux à l'alun donne un beau jaune ; cette addition rend le jaune plus stable à la lumière.

Teinture dans un deuxième bain, avec eau de source, 25 kil. bois jaune.

Jaune par le Fustet.

Le fustet (*Rhus cotinus*) est d'un très grand usage dans les fabriques de mérinos. Les couleurs jaunes que l'on obtient sont peu solides; son usage est très restreint pour la draperie; l'on n'en fait pas même usage à Verviers.

Le fustet donne, avec le mordant d'alun, des teintes ternes, rousses.

Les mordants d'étain sont les plus avantageux pour obtenir des jaunes vifs par cette matière tinctoriale; l'on en fait beaucoup usage pour obtenir l'écarlate avec la cochenille.

Des teinturiers, pour obtenir des teintures au fustet, emploient les vieux bains ayant servi aux teintures écarlates, y ajoutent de la composition d'étain, du tartre, font bouillir la laine un certain temps, puis ajoutent au même bain le fustet; la dose dépend de la nuance à obtenir. Pour obtenir de l'orange, ils ajoutent une dose de cochenille; les sacs de fustet ayant déjà servi pour les couleurs foncées, sont encore employés pour les teintures pâles.

Nous ne nous occuperons pas plus longtemps du fustet, vu que l'on n'en fait, comme nous l'avons déjà dit, qu'un

très petit usage, et surtout que la teinture n'est que très peu stable.

Les couleurs d'aniline donnent aussi de très belles teintures; tous les teinturiers connaissent l'emploi facile de ces matières colorantes; il nous semble inutile de décrire la manière d'en faire usage sur laine.

Nous avons ensuite le jaune par l'acide picrique. Cette matière colorante n'a besoin, comme les couleurs d'aniline, d'aucun intermédiaire pour se combiner avec la laine.

Une dissolution d'acide picrique étendue de beaucoup d'eau, mais en rapport avec la nuance, est toute la préparation que demande la teinture; on plonge la laine dans le bain et on l'y manœuvre jusqu'à ce que l'on ait obtenu un jaune uniforme; on opère à une température de 50° ou 60°, l'on ne rince bien qu'une ou deux fois; les lavages répétés altèrent et enlèvent la couleur; les teintures à l'acide picrique ne perdent pas à la lumière; au contraire, elles y gagnent, mais roussissent.

On peut encore obtenir un très beau jaune par le chromate de plomb; ce jaune s'applique à la laine, mais est beaucoup plus en usage pour la teinture du coton.

Pour appliquer le chromate de plomb sur la laine, il suffit de manœuvrer, pendant une demi-heure, la laine dans une solution faible de sous-acétate de plomb, à une température de 50 à 55°, de la laver ensuite avec soin, et de l'immerger dans une dissolution de chromate de potasse ou de chromate neutre, peu concentrée; on la manœuvre quelques minutes, puis l'on rince; — si l'on désire une couleur plus orangée, on plonge la laine dans un bain d'eau de chaux, on obtient ainsi un sous-chromate de plomb qui a une couleur orangée.

L'on a encore plusieurs colorants avec lesquels on obtient de beaux jaunes: la graine de Perse, et le curcuma.

La graine de Perse s'emploie comme le fustet et le quercitron; comme ceux-ci on livre au commerce les laques de ces

bois qui servent pour les écarlates, les ponceaux, les chamois, etc.

Le curcuma est employé comme fonds dans les verts foncés et les bruns.

Jaune orange.

On obtient facilement sur coton de beaux oranges de chrôme; mais pour avoir des teintes pleines et bien unies, il faut employer les produits en proportions bien comprises et opérer avec certaines précautions qui sont parfois négligées et cela cause des insuccès le plus souvent irréparables.

On opère ainsi pour 25 kil. de fils ou 6 pièces de cinquante mètres.

On donne un demi-blanc.

On prépare le bain suivant :

Acétate de plomb (sel de saturne) 3 kil
Litharge. 2 —

On fait bouillir jusqu'à ce que tout paraisse dissous et qu'on n'aperçoive plus les grains rouges de litharge. On complète la quantité d'eau nécessaire; pour les tissus, on donne le mordant au foulard, et on fait deux passages, les écheveaux sont passés trois ou quatre fois, on les cheville ensuite; ce mordant doit être chaud.

On prépare alors une dissolution de :

Chrômate de potasse 3 kil.

On passe les cotons dans cette dissolution, et là ils prennent une teinte jaune foncée quoiqu'elle ne soit pas encore orange; on tord et on revient sur le mordant de plomb, on opère comme en premier lieu, mais avant de revenir au chrômate, on donne le traitement suivant :

On prépare une bouillie claire de chaux, ou un lait, avec 2 kil. de chaux vive; on y passe les cotons à plusieurs reprises et à tiède.

On rince et on revient au bain de chrômate, mais après le premier passage, on ajoute à celui-ci :

Acide sulfurique 500 gr.

On rentre le coton, mais à ce moment il faut opérer très rapidement, sinon la teinte ne serait pas égale; et pour que cela soit plus facile on divise le coton par passes de 5 kil. et on les traite chacune séparément. Après ce passage, on rafraîchit immédiaiement dans de l'eau ordinaire.

On revient alors au lait de chaux, on y baigne les matières et on les laisse ainsi environ une demi-heure, après quoi il ne reste plus qu'à rincer et à donner l'apprêt.

Après une première opération, les bains ne sont généralement pas épuisés, mais pour qu'ils restent en bon état, il aurait fallu qu'on lave entre chaque opération, car lorsque les tissus mordancés passent au chrômate et reviennent au mordant, il se forme dans les deux bains du jaune de chrôme; après avoir servi, on peut cependant jeter ceux-ci dans des barils, les laisser déposer, puis les tirer à clair et ajouter la moitié des doses indiquées.

La *Flavine* est également employée pour le jaune 1/2 coton.

Pour 25 kil. de fils on prend

2 kil. de flavine en pâte.
100 pour du sel d'étain.
3 kil. d'alun.

Faire bouillir le tout 15 minutes, rafraîchir le bain, entrer le coton et le laisser séjourner 1 heure dans le bain de teinture.

Orange ou rocou. — Mordancer avec

1 kil. alun,
500 gram. potasse,
60 gram. craie,

laver et finir avec

1 kil, 500 garance,
750 gram. rocou.
750 gram. potasse.

laver et passer dans un dernier bain 250 gram. alun.

Jaune au curcuma. — Mordancer avec

2 kil. alun,
500 gram. sel d'étain,
125 gram. sel ammoniac.

finir avec

26 kil. quercitron,
125 gr. rocou,
125 gr. potasse.

Jaune.

Pour 15 kilogrammes de coton :

mordancer avec

2 kil. sumac,

puis un second mordançage,

1 kil. 500 alun,
60 gram. potasse,
125 gram. sel de saturne,
125 gram. sel d'étain,
125 gram. craie.

finir avec

7 gram. sel d'étain,
125 gram. alun,
5 kil. quercitron,

Le moyen le plus usité aujourd'hui pour faire des oranges est l'emploi de la *Phosphine épurée.* Le coton blanchi est mordancé au tannin, puis la teinture s'opère au bain tiède.

C'est avec ce fond que l'on obtient les *Ecarlates* sur coton en remontant la première teinture avec la safranine, dont nous avons parlé dans un des chapitres précédents.

VERTS. (1)

Mélange du Bleu et du Jaune.

Les verts purs, depuis le plus tendre jusqu'au plus foncé, s'obstiennent par la combinaison du jaune et du bleu; bien que le règne végétal fournisse des sucs qui pourraient teindre directement (le Lo-Nao vert de Chine), et que les produits d'aniline fournissent depuis peu des verts directs. En 1848, M. Daniel Kœcklin Schouch signala, dans une toile de cocon chinoise, une nouvelle matière colorante verte, ayant servi à teindre des fonds verts, d'une nature toute particulière et inconnue en Europe.

M. Persoz, ayant examiné un échantillon de cette toile, arrive aux mêmes conclusions. Il reconnaît que la couleur est d'origine organique et qu'elle diffère de toutes celles connues en Europe.

Pour obtenir des verts purs, le bleu violet, ou le jaune orange doit être rejeté. Les teinturiers savent que la présence du rouge qui, avec le bleu, produit le violet ou avec le jaune, l'orange, ne peut produire que du vert terne ou du bronze, qui s'obtient toujours par la réunion des trois couleurs primitives. — Enfin la richesse de la teinture dépend de la pureté des deux couleurs.

Les nuances obtenues sont dues aux doses des deux couleurs primitives, par exemple, pour les verts jaunâtres, le jaune doit se trouver en excès, etc.

Il faut une grande expérience pour assortir convenablement le bleu et le jaune aux différentes nuances de vert à imiter, les séries variées que l'on peut obtenir par les modifications des proportions du bleu et du jaune, nous offrent souvent des difficultés, au point de vue de la stabilité, aussi fait-on très peu de vert clair pour tissus ayant à supporter

(1) Van Laere.

l'action du foulon, c'est-à-dire réunissant la richesse de reflet, le brillant, la fraîcheur, le bon teint.

Pour les teintures n'ayant pas à supporter l'action du foulon, mais résistant cependant aux lavages alcalins simples, l'on commence toujours comme pour les autres teintures, par mordancer la laine dans un bain d'eau contenant en dissolution de l'alun, du tartre ou du sulfate d'alumine, du chlorure de sodium, etc. — L'on termine par le bain de teinture que l'on prépare selon les nuances du vert à obtenir.

Souvent les colorants sont ajoutés au bain de mordant, c'est-à-dire qu'après que la laine a bouilli quelques minutes, on la relève pour ajouter au bain les colorants, qui sont le plus souvent le bois jaune, de préférence l'extrait, le curcuma, la gaude, le quercitron presque toujours, l'acide picrique pour les draps pour ameublements ou billards, le carmin d'indigo ou le bleu de Saxe.

L'on manœuvre les tissus dans le bain le temps nécessaire à la fixation des colorants ou à la formation de la nuance, dont on s'assure en tordant de temps à autre un petit échantillon que l'on compare avec un autre échantillon.

Pour les verts solides résistant au foulage, etc., le carmin et le sulfate d'indigo doivent être substitués par le bleu de cuve qui est indispensable.

On commence d'abord par un pied de bleu de cuve plus ou moins foncé en rapport avec la nuance de vert à obtenir. — On lave parfaitement la laine à l'eau courante, on la passe même dans un bain d'eau acidulée par de l'acide sulfurique, afin d'en extraire les matières alcalines qu'elle pourrait contenir.

On fait ensuite bouillir avec du sulfate d'alumine, ou de l'alun et du tartre. L'on teint dans un second bain contenant le colorant jaune en proportion plus ou moins forte.

Ce procédé est généralement employé par beaucoup de teinturiers, le bleu de cuve est d'ailleurs indispensable pour

produire des nuances solides. — Des teinturiers cependant commencent par le colorant jaune pour finir par le bleu de cuve; on peut opérer ainsi, dans ce cas l'on commence par allumer l'étoffe, puis à teindre en jaune par la gaude qui ne vire pas au roux par l'action des alcalis comme le fait le bois jaune et le quercitron; on lave bien à l'eau; pour finir dans une cuve d'indigo assez faible permettant d'arriver facilement.

Vert dragon.

On regarde le vert dragon comme le point de départ de cette série de mélanges. Si la couleur doit être exécutée sur de la laine en toison, on se gardera d'employer, comme matière colorante jaune, des matières susceptibles d'être dégradées par l'action d'un alcali, puisqu'elles auront à supporter l'action du foulon. La nuance serait changée par cette opération, et la couleur jaune passant à l'orangé, il ne pourrait résulter de cette opération qu'un mélange de bleu, de jaune et de rouge, et non du vert pur.

On fait donc sur la laine un jaune de gaude; on lave cette couleur et on plonge la laine dans les cuves jusqu'à ce qu'elle atteigne la couleur désirée.

Vert dragon.

2me *Procédé.*

Le vert dragon s'obtient encore en plongeant les tissus de laine dans une cuve de bleu, ou on la manœuvre avec soin; la pièce bien lavée est manœuvrée ensuite dans une décoction de bois jaune bouillante, après avoir été mordancée à l'alun et au tartre; on ajoute après au même bain une légère portion de bleu de Saxe; l'on fait bouillir quelque temps et on termine cette opération en donnant un bain de campêche.

Vert de Saxe.

Plus clair, plus brillant que le vert dragon. Employé pour les tables de jeu, les tapis de billard et pour recouvrir divers meubles, il a besoin d'une grande fraîcheur : aussi, serait-il difficile de faire le vert de Saxe d'un bon teint.

Les pièces destinées à recevoir cette couleur doivent être bien dégraissées au foulon : sans cette précaution, la teinture ne serait pas égale et ferait des nuances et des ombres dans les endroits qui se trouveraient mal nettoyés.

On fait bouillir une petite quantité de bois jaune, de manière à ce qu'il ne s'en trouve pas plus d'un demi kil. par pièce d'étoffe; on verse dans le bain, après un quart d'heure d'ébullition, un peu de composition de Saxe pour lui donner une légère teinte verte, on y fait dissoudre:

2 kil. alun.

0,5 kil. tartre.

On y plonge les pièces; on les mène très vite pendant un quart d'heure, et on tient le bain en ébullition pendant deux heures, en continuant de les manier avec beaucoup de soin. Après ce bouillon, on lève les pièces que l'on évente jusqu'à parfait refroidissement.

Après avoir reçu un fort lavage, elles doivent être finies sur un bain frais, dans lequel on fait bouillir 2 kil. de bois jaune, et où l'on ajoute une petite quantité de composition de Saxe. On y plonge les draperies; on les agite avec rapidité, et l'on observe les changements qui arrivent dans la couleur, afin d'ajouter du bleu ou du jaune, suivant qu'il en est besoin; mais toujours sans arriver jusqu'à l'ébullition, ce qui ternirait la couleur.

On exécute quelquefois cette couleur dans le Midi pour la consommation, et on lui donne un fond sur les cuves de bleu. Mais ont teint la pièce en bleu dans des cuves froides et dégarnies d'indigo : on s'exposerait sans cette précaution, à

donner trop de bleu, ou à le donner au drap d'une manière inégale, et mal unie. Il en est de même des couleurs pistache, vert de mer, et de toutes celles qui sont plus claires que le vert de Saxe.

On tient aussi le vert de Saxe dans un seul bain.

Pour 25 kil. de laine on prend

2 kil. d'alun

1 kil 500 gr. acide sulfurique.

et suivant la nuance plus ou moins de carmin et d'acide picrique.

Ces verts sont très beaux et en employant du carmin d'indigo bien épuré et de l'acide picrique de première qualité, les nuances sont presque aussi belles que celles obtenues par le vert lumière.

Pour nuance *vert bouteille*, *vert Russe*, etc., on prend du sulfate d'indigo en remplacement du carmin et du curcuma au lieu d'acide picrique.

Si l'on veut des teintes *feuilles morte*, *bronze*, etc., on ajoute au bain de teinture un peu d'orseille.

Vert sur laine.

Mordançage.

Eau 4,000 litres pour 100 kil. de laine.

Poudre			
Hyposulfite de soude	20	%	du poids
Alun	10	%	de
Acide sulfurique 66°	6	%	la laine.

Il est bien entendu qu'il ne faut ajouter l'acide sulfurique au bain de mordant que lorsque l'hyposulfite et l'alun sont dissous.

Entrer la laine dans ce bain à peu près à 50° c. Pour des

pièces, porter la température graduellement à l'ébullition après l'avoir maintenue pendant une demie-heure environ à 70-80°.

Pour des laines en flottes il vaut mieux ne pas dépasser 85° et maintenir la température entre 75° et 85° pendant à peu près une demi-heure ou même 3/4 d'heure.

Vers la fin de l'opération du mordançage le bain qui était laiteux devient limpide par suite de l'absorption des mordants par la laine.

Après le mordançage il faut enlever la laine et la laver très soigneusement à grande eau.

Teinture.

Préparer un bain à 50° environ, y mettre du vert et de l'acide picrique selon l'intensité et la nuance plus ou moins jaune que l'on désire obtenir.

Pour 100 kil. de laine les proportions d'eau et de vert sont à peu près les suivantes pour une nuance moyenne.

Pour 100 kil. laine,

4,000-4,500 litres d'eau,

750 gr. de vert en poudre,

4 kil. 000 d'acétate de zinc.

Ce dernier produit doit être ajouté au bain afin de l'aciduler légèrement : Si le bain n'est pas suffisamment acidulé l'acide picrique ne monte pas et en outre la nuance n'est pas bien unie. — Dans le cours de l'opération il se développe toutefois un excès d'acétate de zinc qui empêche le vert de monter : et qu'il faut alors neutraliser au moyen d'acétate de soude qu'on ajoute par degrés. Ainsi donc lorsque l'on verra que l'acide picrique ne monte pas, on mettra un peu d'acétate de zinc : si au contraire le vert ne se développe pas et si l'acide picrique paraît monter plus facilement que le vert et prédominer comme nuance, ou ajoutera de l'acé-

tate de soude dont la proportion ne devra cependant pas dépasser 3 fois celle, de l'acétate de zinc indiquée plus haut, sans quoi le bain pourrait devenir alcalin, ce qu'il faut éviter : on s'en assurera au moyen de papier de tournesol.

Le bain de teinture ne sera pas complètement épuisé, mais cela n'a pas d'inconvénient parce qu'on peut le conserver indéfiniment et s'en servir constamment en y ajoutant de nouvelles qualités de vert.

Il est essentiel qu'il n'y ait pas de traces de cuivre ni de plomb dans les cuves servant au mordançage et à la teinture. Il faut que cette opération se fasse dans une cuve de bois et que les tuyaux soient en étain. Indispensable pour le mordançage le cuivre ne nuit pas à la teinture.

Vert sur coton.

Nous ne nous occuperons pas du vert lumière sur coton; les autres procédés consistent à donner au fil un fond de bleu soit au prussiate, soit à la cuve d'indigo, soit au campêche et de remonter ce fond avec du jaune, tantôt le quercitron, tantôt le bois jaune.

Pour le vert lumière on mordance au sumac ou au tannin puis sur bain frais à peu près tiède on teint avec du vert méthyle ou avec du vert à l'iode dissous au préalable.

Cette teinture est des plus facile.

Pour des nuances jaunâtres on peut ajouter au sumac du bois jaune, afin de donner au coton un fond jaunâtre, ou on teint avec du vert d'aniline et quand le colorant est tiré on ajoute avec beaucoup de précautions de l'acide picrique au bain de teinture.

COULEURS MODES.

Les nuances colorantes les plus en usage sont: la *garance*,

le *cachou*, le *calliatour*, le *santal*, les *bois rouges*, le *campêche*, l'*orseille*, le *quercitron*, le *bois jaune*, le *fustet*, le *curcuma*, le *brun d'aniline*, le *gris d'aniline* et des mélanges de tous les colorants tirés de la houille.

Les mordants sont les sels d'*alumine*, de *chrôme*, de *cuivre*, de *fer*, le *tartre*, l'*acide sulfurique*, etc.

Marron.

100 kil. de laine.

Bouillon 2 heures.

2 kil. bichromate de potasse.

Teinture.

50 kil. calliatour.

10 kil. orseille.

Faire bouillir une heure ou une heure et demie, si la nuance le demande, brunir par un peu de décoction de campêche ou du sulfate de cuivre.

Marron rougeâtre.

100 kil. de laine.

Bouillon 1 1/2 heure; Eau;

1 1/2 kil. bichromate de potasse,

1/2 kil. acide sulfurique.

Bain de teinture.

4 kil. extrait de bois jaune.

50 kil. santal.

10 kil. Orseille.

Si la nuance le demande, brunir par 2 à 3 kil. sulfate de cuivre.

Marron en un bain.

100 kil. de laine.

Lui donner un bouillon de 1 1/2 heure avec :

2 kil. orseille,
50 kil. caillatour,
2 kil. campêche.

Brunir par 2 à 3 kil. sulfate de fer.

Marron foncé.

100 kil. de laine.

Bouillon 2 heures dans un bain composé de :

10 kil. sulfate d'alumine,
8 kil. tartre rouge.

Teinture.

5 kil. orseille.
3 kil. extrait de bois jaune.
35 kil. bois rouge, de Lima,
2 kil. campêche.

Brunir avec 2 à 4 kil. sulfate de fer.

Brun jaune en un bain (Bismarck).

100 kil. de laine.

Faire bouillir une heure ou une heure et demie dans le bain de colorant composé de : Eau :

4 kil. extrait de bois jaune,
10 kil. cachou brun.
20 kil. santal.

Quand la laine a parfaitement absorbé le colorant voulu

pour avoir la nuance, l'on brunit par 4 kil. de vitriol de Salzbourg (sulfate de fer et de cuivre).

Brun jaune en un bain.

100 kil. de laine.

Bouillon 1 1/2 heure avec :

5 kil. extrait de bois jaune,

5 kil. cachou.

40 kil. santal.

Comme pour la teinture précédente, il ne faut brunir que quand le bain est suffisamment épuisé ; par 3 kilog de sulfate de cuivre.

Brun jaunâtre en un bain.

100 kil. de laine.

Même manipulation que pour les teintures précédentes ; bouillon une heure à une heure et demie avec le bain colorant composé de :

10 kil. cachou.

5 kil. extrait de bois jaune,

30 kil. de santal.

Bruniture, 2 kil. de bi-chromate de potasse.

Teinture par le cachou.

Le *cachou* fournit des teintures très solides, cependant l'on n'en fait qu'un usage très restreint pour la teinture des laines ; des teinturiers prétendent qu'il rend la laine dure, raide, etc., etc. ; cela est exact, mais lorsqu'on lave à l'eau convenablement la laine teinte, cette raideur, qui est due à la matière gommeuse du cachou, disparaît, son tannin influe aussi, mais peu.

La véritable cause de l'emploi médiocre du cachou c'est, il faut bien le dire, le manque de connaissance chez beaucoup de teinturiers.

L'emploi du cachou est très avantageux pour la solidité des couleurs, ainsi que pour le prix de revient, qui est moins élevé pour beaucoup de nuances, que celui des procédés les plus généralement en usage; il permet de faire des couleurs très variées, depuis les plus tendres jusqu'aux plus foncées, sans avoir recours pour cela à des doses doubles de colorant.

Le mordant ou la matière brunissante, la dose ainsi que la durée seules, varient pour obtenir des gammes de nuances très étendues.

Généralement pour teindre avec le cachou, l'on ne morcance pas, à moins qu'il n'y ait mélange, c'est-à-dire qu'il ne se trouve en présence d'un colorant qui en exige, et encore cela dépend de la nuance à obtenir; sinon l'on fait simplement bouillir la laine avec le cachou que l'on réduit en poudre plus ou moins fine.

La dose de cachou à employer varie de 10 à 30 kilogrammes pour 100 kil. de laine pour un premier bain, c'est-à-dire que cette opération finie on peut se servir du bain pour y faire d'autres teintures.

Les premières séries d'essais ont été obtenues dans un bain contenant 20 kil. de cachou pour 100 kilogr. de laine.

La laine, après avoir été parfaitement lavée, puis rincée, est teinte au bouillon; — la durée est d'une heure; — puis on la retire pour la brunir dans un deuxième bain à une température voisine de l'ébullition.

Le *brun d'aniline* est beaucoup employé en teinture sur laine; on emploie par mordant l'alun et on combine le colorant soit avec l'orseille, soit avec du Grenat.

Marron chargé. (1)

pour soies.

Pour 10 kilogr. soie en échevaux.

Cachou	10 kilogr.

Passer la soie sur ce bain à 25 degrés et l'y laisser traîner assez longtemps pour qu'elle tire tout ce qu'elle peut de cachou, pousser au bouillon pendant cinq minutes à la fin de la teinture.

Fixer en entrant rapidement, en restant vingt à trente minutes sur un bain chauffé à 30 degrés et contenant :

Bichrômate de potasse	200 gr.

Rincer à fond et aviver avec :

Bois jaune	1 kilogr.
Orseille	200 gram.
Carmin d'indigo	100 —
Alun.	500 —

Les proportions des trois colorants ci-dessus varient selon le ton désiré.

On donne un seul rinçage pour la fin.

Outre la charge produite par le cachou, on peut encore en donner par de la glycérine ou du sucre. Si l'on veut une charge encore plus forte, après le chrômate on revient sur le cachou, on retourne au chrômate et on réitère même plusieurs fois ces allées et venues; on termine toujours par l'avivage.

Rouge au bois sur fils de coton.

Pour 25 kilog. de coton.

(1) Moniteur de la teinture

Rocou.	1 kil.
Sel de soude.	1 —

Cuire une demi-heure, passer, y teindre les écheveaux rincer et les engaller quelques heures à tiède avec :

Sumac	2 à 3 kil.

Passer à la dissolution d'étain à 5 degrés de concentration laisser reposer quelques heures dans ce mordant.

Teindre avec :

Bois de brésil	15 kil.
— jaune	2 —

On essore sans rincer et on sèche dans une chaleur modérée.

La dissolution d'étain se prépare avec :

Acide nitrique.	1 kil.
muriatique.	2 —
Etain fin en baguettes	2 —

L'étain ne s'ajoute que par petites parties; quand il est dissous, on ajoute de l'eau pour que la dissolution soit à 5 degrés.

Marrons vifs et foncés.

sur fils et tissus de coton.

Pour 25 kilog. de coton.

Faire baigner pendant 4 à 5 heures le coton dans un bain, chaud d'abord, qu'on laisse refroidir, monté avec :

Cachou	2 kil.
Sulfate de cuivre	100 gr.

On lève, on tord ou on exprime et on passe dans une dissolution chaude de :

Bi-chromate de potasse	750 gr.

On obtient ainsi, après rinçage, un fond marron solide que l'on peut nuancer de différentes manières; on lui donne beaucoup de feu et de vivacité par le moyen suivant :

On le passe dans un bain contenant:

Sumac	5 kil.
Savon de Marseille	250 gr.
Huile	250 —

L'huile s'émulsionne à l'aide du savon, pour former un bain laiteux.

On passe les cotons dans ce bain gras, on les exprime légèrement puis on les porte dans un autre bain de teinture contenant :

Marron d'aniline	50 gram.
Acide sulfurique	25 —

On rince et on sèche.

On obtient un marron plus foncé en doublant les doses de cachou, de sulfate de cuivre et de bi-chromate.

Un autre moyen pour nuancer ces marrons, consiste à ajouter au bain de cachou 2 kil. de bois de Brésil, et continuer les opérations comme il a été dit, sauf que l'on supprime le marron d'aniline, et le sumac dans le bain gras, ce bain huileux devant néanmoins être employé pour donner de la souplesse et du brillant aux cotons; avec le bois de Brésil, on obtient un marron rouge; en employant du campêche ou bien du Brésil, on aurait un marron brun foncé.

Ces teintes sont très bonnes et très solides.

NOIRS.

Les noirs s'obtiennent par le mélange des trois couleurs primitives, c'est-à-dire par la réunion du bleu, du rouge et du jaune plus ou moins brunis.

Les matières colorantes les plus employées et susceptibles de donner de bons résultats sont : l'indigo, la noix de galle, le sumac, le campêche, la garance, le cachou, le bois jaune, le quercitron, les anilines etc., etc.

Les noirs exigent beaucoup de soins, même plus que les autres couleurs, aussi, comme pour les teintures précédentes, le point le plus important consiste dans le choix des mordants, c'est d'eux et des doses que dépendent toute la beauté et la fixité de la teinture.

Bien que beaucoup de teinturiers regardent les noirs comme une des teintures exigeant le moins de soins, nous devons reconnaître qu'il y en a fort peu qui arrivent à obtenir des noirs intenses et veloutés, d'une façon régulière.

Les mordants employés pour obtenir les diverses espèces de noirs, savoir : les noirs noirs, les noirs violets, les noirs bleus, les noirs verdâtres, sont : le bichromate de potasse, l'alun de chrôme, les sels de cuivre, de fer, le chlorure stanneux (sel d'étain), le tartre.

Pour la teinture en noir, chaque localité, même chaque teinturier, opère ou suit des recettes particulières ; nous en donnons quelques unes.

Noir de Sedan. (1)

On donne aux draps de Sedan, un fond de bleu foncé dans les cuves d'indigo ; l'étoffe, après cette opération, doit être

(1) Dumas.

soigneusement lavée au foulon, afin d'enlever les matières alcalines qui se sont fixées sur la laine et qui l'altéreraient.

On fait bouillir dans une chaudière une livre de sumac et un quart de livre de campêche par aune de drap que l'on veut teindre. Après une heure d'ébullition, on y plonge le drap et on le mène pendant trois heures; la laine, pendant cette opération, doit bouillir légèrement ou doit être, au moins, dans l'état le plus voisin de l'ébullition; lorsque ce temps est écoulé, on relève la mise sur le tour, on l'abat et on l'évente, jusqu'à parfait refroidissement.

On jette dans le bain dix onces de vitriol vert par aune de drap; on arrête le feu et on verse de l'eau froide dans la chaudière, de manière que l'on puisse y tenir la main; lorsque le vitriol vert est dissous, on pallie bien exactement; on y plonge les étoffes que l'on mène, pendant une heure, en soutenant le même degré de chaleur; on abat et l'on évente comme auparavant. Cette opération se répète trois fois, et lorsque le noir a acquis toute l'intensité désirée, ces pièces sont envoyées au foulon pour être lavées jusqu'à ce qu'elles ne rendent plus aucune couleur et que l'eau sorte claire.

Noir de Bédarieux.

Les draps de Bédarieux n'atteignent pas la beauté des draps du nord; la teinture et l'aprêt sont en général bien faits; leur prix modéré et leur bon usage les rendent précieux pour les consommateurs.

Les pièces de draps, lorsqu'on les livre au teinturier, ont ordinairement 14 à 45 aunes de long, et pèsent 28 à 30 livres.

On jette dans la chaudière 3 kil. de bois de campêche, 3 kil. de redon ou de redoul en feuilles séchées, en 1/2 kil. de bois jaune. Après une demi-heure d'ébullition, on y jette 1 kil. de vitriol vert, et lorsqu'il est dissous, on y plonge les tissus. Après deux heures d'ébullition, on les abat, et après les avoir éventés et refroidis bien exactement, on remet

dans le bain 1/2 kil. de vitriol vert; on y replonge les étoffes pendant une heure; ensuite, on les abat et on les évente. Cette opération se répète deux fois, d'heure en heure; après quoi on éteint le feu, et lorsque les pièces sont bien exactement refroidies, on les plonge dans le bain, pour ne les retirer que le lendemain matin, lorsque la chaudière et les pièces sont froides.

Ce genre de noir est assez beau; mais la laine, n'étant pas ménagée, devient un peu dure.

Noirs.

Procédés modernes.

Nous n'entrerons pas dans les détails des manipulations, comme on l'a fait pour les autres couleurs, détails qui ne sont nécessaires qu'aux personnes qui n'ont aucune connaissance des procédés de teinture, on s'adresse donc aux teinturier qui y suppléeront facilement.

L'on distingue ou plutôt l'on classe les noirs d'après la nuance ou le reflet. Nous avons les *noirs bleus* qui s'obtiennent par le bichromate de potasse, ou bien par le bichromate et l'alun, ou par l'alun de chrôme et le sulfate de cuivre; teinture après mordançage par le campêche. — Les *noirs verts* s'obtiennent par les mêmes mordants, mais l'on diminue les doses de campêche que l'on remplace par le bois jaune. Les *noirs à reflet violet* peuvent s'obtenir par les mêmes mordants, mais on ajoute au bain de colorant de campêche de l'orseille ou du calliatour, ou de la garance du bois rouge plus un peu de chlorure stanneux.

Noir bleu.

100 kilogrammes de laine

Bouillon deux heures dans

Eau.

Bichromate de potasse	2 kil.
Sulfate d'alumine	4 kil.

Remontage ou teinture par 40 kil. de campêche plus 3 kil. sulfate de cuivre.

Noir vert.

100 kilogrammes de laine

Bouillon deux heures dans

Eau.

Bichromate de potasse	2 kil.
Alun	4 kil.

Teinture par 30 kil. de campêche, plus 10 kil. de bois jaune ou du quercitron.

Noir à reflet violet.

100 kilogrammes de laine

Bouillon deux heures dans un bain de

Eau.

Bichromate de potasse	2 kil.
Sulfate d'alumine	3 kil.

Teinture par 35 kil. de campêche, plus 10 kil. calliatour; l'on ajoute après l'épuisement du bain 2 kil. de chlorure stanneux.

Noir noir.

100 kil. de laine.

Même mordançage que le noir précédent.

Teinture par 40 kil. de campêche. 4 kil. de cachou brun.

Après l'épuisement du bain, l'on ajoute 3 kil. de sulfate de fer.

Noir noir.

100 kil. de laine.

Bouillon, deux heures dans

Eau.	
Vitriol de Salzbourg	6 kil.
Tartre	4 »

Teinture par 40 kil. de campêche, plus 10 kil. de sumac, et 4 kil. de bois jaune.

Noir noir.

100 kilogrammes de laine.

Bouillon, deux heures dans

Eau	
Bichromate de potasse	2 kil

Teinture par 40 kil. de campêche, 5 kil de bois jaune, l'on ajoute, par petites doses, après l'épuisement du bain, 3 à 4 kil. de sulfate de fer, puis on fait encore bouillir quelques minutes.

Noir

Teinture à tiède, procédé permettant de teindre la laine et le coton dans le même bain.

Pour 100 kil. de tissus.

Le mordançage se fait à une température de 30 à 40° centigrade, la durée est de trois heures; le bain se prépare en employant :

Eau.	
Acétate de soude ou de potasse	6 kil.
Vitriol de Salzbourg	4 »

L'on opère la teinture après un repos de quelques heures

dans une décoction de 40 kil. de campêche et 5 kil. de bois jaune, à une température de 50 à 60°, l'on ajoute après l'épuisement du bain, 200 grammes de bichromate de potasse.

Noir au chrôme.

sur chaîne-coton.

Pour 50 kil. de tissus :

Passer pendant une demi-heure dans une décoction, à 50° detempérature, faite avec :

Sumac Redon,	12 kil.

Lever, manœuvrer 10 minutes à froid dans le mordant ci-dessous :

Rouille à 45°,	8 kil.
Sulfate de cuivre,	1 —

Passer sur léger lait de chaux, rincer et donner un bouillon d'une heure avec :

Chromate rouge,	1 kil.
Sulte de cuivre,	500 gr.
Acide sulfurique	250 —

Finir dans un bain contenant :

Campêche,	12 kil.

Entrer à 40°, arriver peu à peu à l'ébullition, que l'on maintient jusqu'au noir voulu, en éventant de temps à autre.

Lever, poser jusqu'au lendemain sur les chevalets, rincer alors et sécher.

Noir.

sur demi-laine.

Pour 100 kilogrammes.

Debouillir 25 kil. de sumac à l'eau, rafraîchir le bain à 40° R. et y manœuvrer une demi-heure. Lever et passer par une solution froide de

5 kil. sulfate de fer,

2 — rouille de fer,

2 — sulfate de cuivre.

Entrer, manœuvrer 20 minutes, retirer et passer par une eau de chaux. Puis rincer, et faire bouillir une heure sur un nouveau bain de

1 kil. de sulfate de cuivre et

2 kil. chromate de potasse.

Faire une décoction de 25 kil. campêche, enlever les copeaux, refroidir, entrer les pièces, manœuvrer et monter lentement au bouillon, que l'on maintient une heure, enlever, rincer et sécher.

Noir d'aniline.

Le nouveau procédé de noir d'aniline breveté par MM. Jarosson et Muller, a toujours pour base l'imprégnation des étoffes par le mélange à base d'aniline, et une oxydation ultérieure, mais cette oxydation, au lieu de se produire dans des séchoirs ou des étuves au contact de l'air, a lieu dans des vases clos, en chauffant un peu plus que par les procédés habituels.

Comme on le remarquera, c'est un noir d'aniline pour teinture et non pour impression.

Les moyens indiqués sont les suivants :

On prépare un chlorure ferreux en opérant la dissolution suivante :

Eau	10 litres.
Acide chlorhydrique	10 kilog.
Fer	3 —

On ajoute de l'eau de façon à ce que le liquide marque 12 degrés Beaumé.

On y plonge les matières à teindre pendant 2 heures, puis on les laisse reposer 12 heures.

Après quoi, on prépare un mélange à base d'aniline contenant, pour 30 kilog. de matières à teindre :

Dissoudre d'une part :

Chlorate de potasse	2 kil. 100 gr.
Eau bouillante	30 litres.

D'autre part :

Aniline huileuse	3 kil.
Acide chlorhydrique	5 —

On peut employer tout autre sel d'aniline en quantités équivalentes, c'est-à-dire employer des acides azotiques ou autres au lieu de l'acide chlorhydrique.

Lorsque ces dissolutions sont opérées, on les mélange toutes deux et on en imbibe les fils ou tissus de façon à ce qu'ils en soient parfaitement imprégnés.

Les matières ainsi imprégnées sont chauffées pendant 3 à 5 heures, en vase clos, d'abord à une température d'environ 30 degrés, que l'on porte peu à peu à 50 degrés.

Le moyen proposé pour opérer ce chauffage consiste à se servir d'une chaudière cylindrique close que l'on fait baigner dans un bain-marie, avec un mouvement de rotation.

En sortant de cet appareil le noir doit déjà être développé; on laisse alors les matières reposer en tas pendant quelques heures.

Le noir se fixe dans une légère dissolution de bichro-

mate, puis on adoucit les fils ou tissus dans un bain blanc huileux.

Pour virer le noir au bleu, on peut passer les étoffes dans une faible dissolution d'acide sulfurique, puis rincer à l'eau, et au besoin l'immerger dans une eau alcaline légère.

Tel est le procédé imaginé par MM. Jarosson et Muller; sa disposition principale consistant à opérer l'oxydation du noir en vase clos, est assurément nouvelle, les auteurs disent qu'elle est indépendante de formules spéciales qu'ils indiquent, et qu'elle s'adapte tout aussi bien aux autres recettes de noir par oxydation et même aux autres couleurs grand teint dérivées du goudron de houille et que l'on produit aussi par oxydation, et qu'enfin elle peut s'appliquer à toute espèce de fils ou tissus, composés soit entièrement de matières végétales ou animales, soit d'un mélange des deux.

Si cette innovation permet d'éviter l'inconvénient capital des étendages oxydants, c'est-à-dire l'altération des fibres textiles, ce procédé aurait une importance sérieuse; nous serions assez disposés à y avoir confiance, malgré que son auteur principal, M. Jarosson, ne nous fût connu que par des procédés de blanchiment, en vases clos également, emprunté à un inventeur anglais, lesquels n'ont pas donné des résultats bien satisfaisants aux industriels qui les ont adoptés, et qui, la plupart, les ont abondonnés. Nous ignorons si M. Muller-Pack, qui habite Bâle est le même M. Muller, de cette ville, qui, à l'apparition du noir d'aniline, imaginé par M. Lighfoot, a su comprendre l'importance de cette découverte, et en a entrepris l'exploitation; s'il en était ainsi, ce serait un heureux patronnage pour le nouveau procédé.

Plusieurs teinturiers prétendent posséder d'excellents procédés pour la teinture des fils et tissus en noir d'aniline, lequel n'a, jusqu'à présent donné de bons résultats qu'en impression; nous doutons toujours que ces teintures dites en noir d'aniline, soient réellement obtenues par cette couleur.

Noir-vapeur. (1)

au ferro-cyanure.

Vers la fin de l'année 1863, M. H. Cordillot faisait connaître un noir d'aniline au ferricyanure d'ammonium se fixant par un simple vaporisage. C'était le premier que l'on obtenait sans ajouter de sels de cuivre à la couleur. Ce noir après avoir été abandonné pendant assez longtemps, a été repris lors de l'instruction des couleurs à l'extrait de garance et à l'alizarine artificielle, qui nécessitaient un noir se fixant au vaporisage.

Jusqu'à présent, les principaux noirs employés étaient au ferro ou ferricyanure de potassium ou au ferro ou ferricyanure d'ammonium. M. Camille Kœchlin m'a communiqué la formule d'un très beau noir qu'il obtenait par l'action directe de l'acide ferricyanhydrique sur l'aniline. Malheureusement ce noir ne se conservait que quelques heures et était d'un emploi assez difficile. Dans ces différents noirs que je viens de citer, quel que soit le sel employé, il se forme toujours du ferro, soit du ferricyanhydrate d'aniline.

Ce sont ces deux sels que j'ai cherché à isoler et que j'ai obtenu à l'état pur et cristallisé.

Ferrocyanhydrate d'aniline. — En faisant réagir l'acide ferrocyanhydrate sur l'aniline, il se forme du ferrocyanydrate. La plus grande difficulté est d'obtenir du ferrocyhandrique assez concentré pour dissoudre une certaine quantité d'aniline. Le procédé le plus simple est celui de M. Kuhlman de Lille, il prépare cet acide en décomposant le ferrocyanure de baryum par l'acide sulfurique. Mais j'ai du l'écarter, n'ayant pu me procurer assez de ferrocyanure de baryum, et j'ai employé le procédé suivant plus usité dans les fabriques d'indiennes :

(1) Wehrlin.

On fait deux dissolutions, l'une de ferrocyanure de potassium, l'autre d'acide tartrique, on les mélange lentement en versant l'acide dans le sel de potassium. Il se forme alors un précipité de bitartrate de potasse que l'on sépare par filtration et cristallisation, et de l'acide ferrocyanhydrique qui reste en dissolution.

Il faut avoir soin de ne pas dépasser la température de 50° centigrades. Un excès d'aniline empêche en grande partie la cristallisation : il vaut mieux que le liquide soit un peu acide. Par le refroidissement, il se forme d'abondants cristaux de ferrocyanhydrate d'aniline.

Ce sel se cristallise en paillettes blanches très légères qui séchées rapidement sur du papier à filtrer à la température ordinaire, restent blanches très longtemps; elles jaunissent au contraire très vite lorsqu'on les sèche à une température de 50° centigrades, et noircissent à la longue même dans des flacons bouchés.

Le ferrocyanhydrate d'aniline est très soluble dans l'eau froide et bien plus dans l'eau chauffée à 60° centigrades. Une dissolution de ce sel chauffée à l'ébullition le décompose en acide ferrocyanhydrique et en aniline qui vient nager à la surface du liquide. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. L'aldhéyde le dissout facilement. Pour l'avoir pur, il faut le faire recristalliser deux ou trois fois. On ne peut cependant pas l'avoir complètement exempt de bitartrate de potasse, ce dernier sel étant légèrement soluble dans l'eau. Le sel cristallisé est neutre.

On obtient avec le ferrocyanhydrate d'aniline de très beaux noirs qui se fixent par un simple vaporisage sans oxydation préalable.

Il faut ajouter à la dissolution de ce sel, épaissie à l'amidon blanc et à l'amidon grillé, du sel ammoniac et du chlorate de potasse.

La couleur s'imprime bien, n'attaque pas la râcle et n'altère pas le tissu. On peut la conserver 8 jours et plus sans qu'elle se décompose.

La même couleur coupée donne de très beaux gris, solides au savon et au chlore. On obtient ainsi un noir très intense en ajoutant du ferrocyanhydrate d'aniline à une dissolution de chlorate d'aniline d'amidon grillé.

Le noir préparé par l'un ou l'autre de ces procédés ne verdit pas à l'air comme les noirs au sulfure de cuivre. On peut l'imprimer à côté de couleurs à l'albumine tels que le vert Guignet ou bleu outremer, ou de couleurs à l'extrait de garance ou à l'alizarine artificielle sans qu'il donne d'auréoles. Il s'imprime très-bien à côté de fonds bleu de Prusse ou vert vapeur. Il supporte le savon bouillant et le chlore aussi bien que le noir ordinaire.

Le sel mélangé à du noir vapeur au campêche en augmente l'intensité et la solidité. On obtient ainsi un noir vapeur pouvant s'imprimer dans les dessins les plus fins, et conservant sa nuance sous les couleurs à l'albumine et à l'extrait de garance.

Une solution de ferrocyanhydrate épaissie à l'amidon grillé donne des gris assez solides après une oxydation de 24 heures et un passage en bichromate de potasse. La même couleur vaporisée donne un bleu assez vif semblable au bleu de Prusse, mais ne résistant pas au savon.

Ferricyanhydrate d'aniline. — Le ferricyanhydrate d'aniline s'obtient comme le ferrocyanhydrate en décomposant le ferricyanure de potassium par l'acide tartrique.

L'acide ferricyanhydrique marque 24 à 26° Baumé, et dissout l'aniline plus facilement que l'acide ferrocyanhydrique.

Le ferricyanhydrate d'aniline cristallise en paillettes d'un noir violacé. Il est très soluble dans l'eau froide et bien plus dans l'eau à 60° centigrades. Il se dissout dans l'alcool et l'aldéyde avec une coloration violette. Il est plus soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Il est plus riche en aniline que le ferrocyanure.

Le ferricyanhydrate d'aniline donne de très beaux noirs

dans les mêmes conditions que le ferrocyanure; à proportions égales, la nuance est beaucoup plus intense.

La couleur n'altère pas le tissu et n'attaque pas la râcle, mais elle se conserve moins bien que celle au ferrocyanure.

Une dissolution de ferricyanhydrate d'aniline épaissie à l'amidon grillé et additionnée d'un sel de chrome tel que nitrate ou acétate, donne du gris par oxydation et du bleu par vaporisage.

En résumé, le ferrocyanhydrate et le ferricyanhydrate d'aniline donnent des noirs vapeurs qui ont l'avantage sur ceux employés jusqu'à présent:

1° De pouvoir se vaporiser sans oxydation préalable.

2° De ne pas altérer le tissu.

3° De se conserver pendant assez longtemps sans se décomposer.

Noirs (1)

obtenus avec le bichromate de potasse et l'aniline.

On peut employer plusieurs procédés pour produire des précipités de noir d'aniline; ces produits ont des caractères différents selon leur mode de préparation.

Voici cinq précipités noirs préparés différemment, et donnant des résultats variés sous le rapport de la composition et de l'aspect, mais non sous le rapport de la solidité.

Tous ces noirs sont complètement solides aux acides, aux alcalis et à la lumière; ils ne verdissent jamais, même étant coupés jusqu'au gris-clair. Cette nuance est aussi solide que les gris au noir de fumée, sans posséder leur teinte jaunâtre si désagréable. Dans bien des cas, on peut l'employer sans mélange de bleu.

1) Glanzmann.

Le premier noir a été obtenu comme suit :

1 litre d'eau et 100 gr. chlorhydrate d'aniline.

Chauffer jusqu'au bouillon et ajouter peu à peu la dissolution de :

30 gr. sulfate de cuivre dans 600 gr. eau.

Continuer à chauffer et ajouter lentement la dissolution de :

25 gr. bichromate de potasse dans 600 gr.

Maintenir au bouillon pendant trois heures, ajouter beaucoup d'eau et laver par décantation. Mettre sur filtre et laver encore avec de l'eau ammoniacale.

Laisser égouter jusqu'à 425 gr.

Cette pâte contient :

319 gr. eau et 106 gr, noir desséché.

Le noir sec se compose de 20 p. c. de noir organique et 80 p. c. d'oxydes de cuivre et de chrome.

Cette quantité d'oxyde est énorme et ne peut que nuire au résultat. Pour l'éviter, j'ai fait une préparation en supprimant le sel de cuivre, et j'ai obtenu un meilleur résultat.

Noir n° 2 :

1 litre eau, 100 gr. aniline liquide et 80 gr. bichromate de potasse.

Dissoudre en chauffant jusqu'à 60 degrés et ajouter peu à peu :

100 gr. acide chlorhydrique à 22 degrés B., étendu de 400 gr. eau.

Chauffer pendant deux heures au bouillon, jusqu'à ce que la masse, qui devient épaisse, s'éclaircisse. Laver par décantation, mettre sur filtre et laisser égoutter à 500 gr.

Cette pâte contient :

325 gr. eau et 176 gr. noir desséché.

Le noir sec se compose de 60 p. c. de noir organique et 40 p. c. d'oxyde de chrome.

La préparation contient encore énormément d'oxyde de chrome. Ces précipités laissent en outre beaucoup à désirer sous le rapport de la finesse et, pour les produire en grand, il faudrait opérer sur des dissolutions plus étendues.

Il n'est pas nécessaire de traiter des sels d'aniline pour obtenir du noir; on peut arriver au même résultat par la simple oxydation de cette basse organique. L'aniline est soluble en assez grande quantité dans des dissolutions de bichromate de potasse; en maintenant ces dissolutions au bouillon pendant plusieurs heures, on obtient du noir. L'abondance de ces précipités varie suivant la quantité d'aniline employée et surtout selon la proportion de bichromate.

Dans des dessolutions faibles en aniline, il ne se produit pas de noir; en laissant reposer plusieurs jours, il est remarquable de voir se déposer une grande quantité d'un oxyde brun de chrome, qui se convertit en oxyde vert par la calcination. Le même précipité se produit dans les liquides filtrés des préparations, lorsqu'elles n'ont pas été chauffées assez longtemps.

Les noirs provenant de ces opérations sont aussi solides que les noirs obtenus par les sels d'aniline. Ils contiennent encore une grande quantité d'oxyde de chrome, et ne sont pas assez concentrés pour servir facilement à l'impression.

L'oxyde de chrome ne se trouve pas seulement comme mélange accidentel dans ces noirs; il paraît plutôt combiné à la matière organique, ce qui expliquerait sa grande solidité. En faisant l'analyse, on trouve des quantités presque constantes d'oxyde de chrome. Pour extraire celui-ci complètement, on est obligé de détruire le noir; après un traitement avec de l'eau régale, il ne reste qu'une masse boursouflée, de couleur brune, brûlant sans laisser de résidu.

Voici les proportions employées par l'oxydation directe de l'aniline.

Noir nº 3.

100 gr. aniline liquide, 100 gr. bichromate de potasse, 1,00 gr. eau.

Chauffer au bouillon pendant trois heures. Laver par décantation, égoutter sur filtre jusqu'à 100 gr.

La pâte contient :

74 p. c. eau et 26 p. c. noir desséché.

Le noir se compose de :

58 p. c. de noir organique et de 24 p. c. d'oxyde.

Noir nº 4.

100 gr. aniline, 200 gr. de bichromate de potasse et 1,000 gr. eau.

Traiter comme le précédent. Mettre à 200 gr. de laque.

La pâte contient :

153 gr. et 47 gr. noir desséché.

Le noir sec se compose de 57 p. c. de noir organique et de 43 p. c. d'oxyde de chrome.

Noir nº 5.

100 gr. d'aniline, 400 gr. bichromate de potasse et 2,000 gr. eau.

Traiter comme les précédents. Mettre à 300 gr. de laque.

Celle-ci contient :

216 gr. eau et 84 gr. noir desséché.

Le noir se compose de 43 p. c. de noir et de 47 p. c. d'oxyde.

En comparant les quantités de noirs obtenues par les trois derniers procédés, on trouvera que le rendement en noir augmente en raison directe du bichromate de potasse employé. La composition des produits a peu changé, et la proportion des oxydes de chrome reste, à peu de variation près, la même.

Il est évident que ces résultats ne sont pas la solution du

premier problème, car ils ne remédient pas au verdissage du noir d'aniline ordinaire. Les précipités qui, en général exigent l'emploi de l'albumine pour être fixés, rendent cette fabrication beaucoup trop chère, et ils ont en plus l'inconvénient de présenter des difficultés à l'impression.

Mais, en étudiant la formation du noir sous un autre point de vue, on arrivera certainement à modifier sa fabrication sur le tissu même. Un fait reste constaté par les essais; c'est que l'aniline est capable de donner un noir complètement solide à la lumière, aux alcalis et aux acides.

Ceci doit nous ouvrir un nouvel horizon, et nous engager à persister dans la voie des recherches en nous donnant une espérance de réussite.

Avant de terminer ce recueil, je crois faire mon devoir en conseillant aux lecteurs, qui voudraient acquérir des connaissances plus profondes sur l'art de la teinture, de lire les ouvrages suivant :

Chimie appliquée aux arts, par M. Dumas.
La teinture des laines, par M. Goufreoelh.
Recherches sur la teinture, par M. Bolley.
La teinture au XIXe siècle, par M. Th. Grison.
Le Moniteur scientifique, par M. Queneville.
Aide mémoire des teinturiers, par M. Van Laer.
Leçons de chimie, par M. Girardin.
Traités des matières colorantes, par M. Schutzenberger.

Ces derniers ouvrages m'ont beaucoup aidés à faire de ce livre un recueil complet et je ne saurais trop féliciter les auteurs des traités ci-dessus de la manière savante dont ils ont écrit sur l'art de la teinture.

TABLE DES MATIÈRES.

MATIÈRES TINCTORIALES.

Campêche. . .	page 1	Gomme ou résine laque .	101
Bois rouges ou de brésil .	7	Lichens tinctoriaux et orseille	106
Quercitron . . .	17	Noix de galles . . .	121
Curcuma	33	Sumac	128
Indigo.	37	Divi-divi ou libi-divi . .	134
Garance	49	Myrobolan . . .	134
Garancine. . . .	67	Aloès	135
Rocou. — Orléans . .	72	Harmaline . . .	141
Cachou	76	Paille de mil . . .	142
Carthame ou saflor . .	83	Graines jaunes . . .	144
Cochenille. . . .	89	Berbérine. . . .	151
Kermès animal ou végétal .	97	Fustet	152

AGENTS CHIMIQUES.

Alun	155	Le bi ou perchlorure . .	240
Alun de chrome . . .	169	Plomb	243
Soude	171	Oxyde de plomb . . .	246
Sel de soude . . .	182	Massicot	246
Fabrication des cristaux de soude	184	Minium	247
Bicarbonate de soude . .	186	Peroxyde de plomb . .	248
Soude caustique, potasse factice	188	Acétate de plomb . .	248
Borax	190	Céruse	249
Soufre	200	Sulfate de plomb. . .	252
Sulfate de cuivre. . .	215	Fer chromé . . .	252
Vitriol double . . .	217	Chromate rouge de potassium.	253
Vert-de-gris . . .	217	Chromate de plomb . .	256
Sulfate de fer . . .	219	Jaune de chrome. . .	256
Acétates de fer . . .	225	Rouge et orange de chrome .	257
Pirolignite de fer. . .	225	Oxyde de chrome. . .	258
Étain	228	Chlorure de chrome . .	259
Chlorures d'étain . .	237	Zinc.	260
Sels d'étain. . . .	237	Blanc de zinc . . .	264
Protochlorure . . .	237	Sulfate de zinc . . .	265
		Chromate de zinc . .	265
		Chlorure de zinc. . .	265

Oxychlorure de zinc . . 267
Arsenic 267
Sulfures d'arsénic. . . 269
Orpin de perse . . . 269
Arsenic jaune . . . 271
Mercure 273
Oxyde de mercure. . . 281
Bisulfure de mercure . . 282
Sulfates et azotates de mercure 285
Chlorure de mercure . . 288
Protochlorure . . . 288
Bichlorure ou perchlorure . 289
Manganèse 290
Carbonate de manganèse . 295
Outremer 295
Alumine 337
Acétate d'alumine . . . 340
Nitrate d'alumine . . . 345
Chlorhydrate d'alumine. . 346
Aluminate de potasse . . 347
Aluminate de soude . . 348
Aluminate d'ammoniaque . 348
Antimoine 349
Oxyde d'antimoine . . 352
Sulfure d'antimoine . . 353
Jaune de naples . . . 353
Cinabre d'antimoine . . 353

ACIDES.

Acide sulfurique . . . 355
Acide sulfureux . . . 373
Acide chlorhydrique et sulfate de soude 375
Acide azotique ou nitrique . 377
Acide acétique . . . 390
Acide tartrique . . . 400
Tartrates doubles . . . 405
Tartrate de potasse et de soude 405
Tatrate de potasse et de fer . 405
Crême de Tartre . . . 406
Acide phénique . . . 410
Acide picrique 417
Acide oxalique . . . 425
Acide gallique . . . 431
Acide tannique ou tannin . 435
Tannate de potasse. . . 446
Tannate de soude. . . 446
Tannate de baryte. . . 446
Tannate de chaux. . . 446
Tannate de plomb . . . 447
Tannate de peroxyde de fer . 447
Acide arsénieux . . . 447
Acide arsénique . . . 458
Acide citrique . . . 461

DÉRIVÉS DE LA HOUILLE.

Anthracène Alizarine artificielle 465
Couleurs d'aniline . . 500
Fuchsine magenta. . . 508
Fabrication du rouge . . 511
Géranosine 517
Safranine 519
Eosine 522
Bleu de Lyon . . . 525
Bleu solubles . . . 527
Bleu de diphénylamine . . 529
Vert d'aniline . . . 532
Vert à l'iode . . . 534
Vert de Paris . . . 536
Violets. 539
Violet de Paris benzylique . 547
Violet de Perkin . . . 549
Jaunes d'aniline . . . 553
Bruns d'aniline . . . 555
Noir d'aniline . . . 556
Gris 562

FALSIFICATION & ALTÉRATION.

Détermination de la valeur des matières colorantes du commerce 565
Garance, garancine, alizarine, fleurs de garance, alizarine verte 572

Cochenille et Cochenille amoniacale 580
Lac-dye 583
Indigo. 584
Orseille 590
Acide picrique . . . 591
Alun 591
Sulfate de cuivre . . . 592
Sulfate de fer . . . 594
Sulfate de Magnésie . . 596
Sulfate d'alumine . . . 598
Sulfate de potasse . . . 599
Sulfate de soude . . . 601
Sulfate de zinc. . . . 602
Acide sulfureux . . 603
Acide sulfurique . . 604
Acide chlorhydrique . 607
Acide borique . . 609
Acide oxalique . . 610
Acide tartrique . . 612
Acide citrique . . 613
Tissus colorés . . 614

HISTOIRE ABRÉGÉE DE LA TEINTURE 619

TEINTURES

Mordançage 651
Bains de teinture . . . 654
Séchage des tissus teints . 659
Classification des couleurs . 660
Teinture en bleu . . . 662
Bleu de cuve . . . 662
Cuve à l'urine . . . 663
Cuve à la potasse . . . 663
Cuve allemande . . . 664
Cuve à la couperose . . 666
Cuves à l'hydrosulfite de soude 671
Bleu de Saxe . . . 672
Bleu au campêche . . . 675
Bleu moyen 675
Bleu violet 676
Bleu noir 678
Laine coton 678
Bleu de France . . . 679
Bleu de France au ferrocyanure 681
Bleu de France vapeur . . 687
Bleu chaine coton . . . 691
Bleu laine et soie . . . 693
Bleus alcalins résistant au foulon 693
Bleu foncé sur laine . . 694
Bleu pour coton . . . 696
Teinture en rouge . . . 701
Ecarlate 707
Ponceau 709
Rouge garance . . . 713
Rouge à la fuchsine sur laine. 715
Rouge à l'orseille . . . 716
Groseille, Cramoisi, Chaire . 716
Rouge sur coton . . . 717
Rouge au bois . . . 719
Rouge à la fuchsine . . 719
Ecarlate sur coton. . . 719
Grenats 720
Grenats au Brésil . . . 723
Grenats au santal et à l'orseille 723
Jaunes. 726
Jaune par le quercitron . . 727
Jaune par le bois jaune . . 728
Jaune par le fustet. . . 729
Jaune par les couleurs d'aniline 730
Jaune orange. . . . 731
Verts 734
Couleurs modes . . . 740
Noirs 748

VOCABULAIRE

DES TERMES TECHNIQUES, FRANÇAIS, ALLEMAND & ANGLAIS

A

ACAJOU. - Das Mahagoniholz, Mahoni. - Mahogany.

ACÉTATE. - Das essigsaure Salz. - Acetate.

Acétate d'alumine. - Die essigsaure Thonerde. - Acetate of alumina.

Acétate d'amoniaque. - Das essigsaure Ammoniak. - Acetate of ammonia.

Acétate d'argent. - Das essigsaure Silber-oxid. - Acetate of silver.

Acétate de baryte. - Der essigsaure Baryt. - Acetate of baryta.

Acétate de chaux. - Der essigsaure Kalk. - Acetate of lime.

Acétate de potasse. - Das essigsaure Kali. - Acetate of potash.

ACÉTEUX, ACÉTIQUE. - essigsauer. - Acetous, acetic.

ACHROMATIQUE. - Achromatisch farbenlos. - Achromatic.

ACIDE. - Sauer. - Acid.

Acide acétique. - Die Essigsaeure, Acetylsaeure. - Acetic acid.

Acide acétique cristallisable, esprit de vert de gris, vinaigre radical. - Die concentrirte Essigsaeure, der Grünspan-spiritus, der Radicalessig, der Eisessig. - Spirit of verdigris, radical vinegar.

Acide aconitique. - Die Akonitsaeure. - Aconitic acid.

Acide aldehydique, (acide éthérique). - Die Aldehydsaeure, (Lampensaeure). - Aldehydic acid, lampic acid.

Acide anhydre. - Die wasserfreie Saeure. - Anhydrous acid.

Acide antimonieux. - Die spiessglanzige, antimonige Saeure. - Antimonious acid.

Acide antimonique. - Die Antimonsaeure. - Antimonic acid.

Acide arsénieux. - Die arsenige Saeure, (der weisse Arsenik). - Arsenious acid.

Acide arsénieux natif. - Die arsenige Saeure, (der weisse Arsenik). - Arsenious acid. Voyez arsenic blanc.

Acide arsénique. - Die Arseniksaeure. - Arsenic acide.

Acide aurique, oxyde d'or. - Das Goldoxyd, die Golsaeure. - Auric oxyd, oxyd of gold, auric acid. Voyez oxyde d'or.

Acide azoteux ou nitreux. - Die salpetrige Saeure. - Nitrous acid.

Acide azotique ou nitrique, Esprit de nitre, Eau-forte. - Die Salpetersaeure, das Scheidewasser, (der Salpetergeist). - Nitric acid, azotic acid, (spirit of nitre).

Acide benzoïque. - Die Benzoesaeure. - Benzoic acid.

Acide boracique. - Die Borsaeure. - Boracic acid.

Acite boracique natif. - Der Sassolin, die natürlich vorkommende Borsaeure. - Native boracic acid, sassoline.

Acide borique. - Voyez acide boracique.

Acide bromique. - Die Bromsaeure. - Bromic acid.

Acide carbonique. - Die Kohlensaeure. - Carbonic acide, fixed air, aerial acid, cretaceous acid, acid of chalk.

Acide chloreux. - Die chlorige Saeure. - Chlorous acid.

Acide chlorhydrique. - Voyez acide hydrochlorique.

Acide chlorique, Acide muriatique hyperoxygéné.- Die Chlorsaeure, ueberoxydirte Salzsaeure.-Chloric acid, hyperoxygenized muriatic acid.

Acide chloroxycarbonique, Oxychlorure de carbone, Gaz phosgène. - Das Chlorkohlenoxydgas, Phosgengas. Cloro-carbonic acid, chlorocarbonous acid, phosgene gas.

Acide chromique. - Die Chromsaeure. - Chromic acid.

Acide citrique. - Die Citronsaeure. - Citric acid.

Acide columbique. - Die Tantalsaeure (Tantalit). - Columbic acid. Voyez acide tantalique.

Acide croconique. - Die Croconsaeure. - Croconic acid.

Acide cyanhydrique. — Die Blausaeure. - Hydrocyanic acid. Voyez acide prussique.

Acide cyanique. - Die Cyansaeure. - Cyanic acid.

Acide de fer. - Die Eisensaeure. - Acid of iron.

Acide de Scheele. — Voyez acide tungstique.

Acide éthérique. -Die Aldehydsaeure.- Aldehydic acid.- Voyez acide aldehydique.

Acide ferrocyanique. - Die Ferrocyanwasserstoffsaeure, die Eisenblausaeure. - Ferro-cyanic acid.

Acide fluorhydrique ou flluorique - Voyez acide hydrofluorique.

Acide fulminique. - Die Knallsaeure. - Fulminic acid.

Acide gallique. - Die Gallussaeure, Gallaepfelsaeure. - Gallic acid.

Acide gallotannique. - Die Gallaepfel-Gerbsaeure, die eisenblaeuende Gerbsaeure. Gallotannic acid. - Voyez acide tannique.

Acide géique. - Voyez acide ulmique.

Acide hippurique. - Die Hippursaeure. - Hippuric acid.

Acide humique. - Voyez acide ulmique.

Acide hydriodique - Die Iodwasserstoffsaeure, die Hydriodsaeure. Hydriodic acid.

Acide hydrobromique. - Die Hydrobromsaeure. - Hydrobromic acid.

Acide hydrochlorique. - Die Chlorwasserstoffsaeure, Salzsaeure. - Hydrochloric acid.

Acide hydrochloro-nitrique. - Voyez acide nitro-murtiaque.

Acide hydrocyanique. - Voyez acide prussique.

Acide hydrofluorique. — Die Flusssaeure, Fluorwasserstoffseaure. - Fluoric acid, hydrofluoric acid.

Acide hydrosélénique. - Die Hydroselensaeure. - Hydroselenic acid. - Voyez gaz hydrogène sélénié.

Acide hydro-sulfocyanique. - Die Schwefelblausaeure, Rhodan-Wasserstoffsaeure. - Sulphocyanic acid, hydrosulphocyanic acid.

Acide hydrosulfurique. - Voyez acide sulfhydrique.

Acide hydrotellurique. - Das Tellurwasserstoffgas, die Hydrotellursaeure. - Hydrotelluric acid. - Voyez gaz hydrotellurique.

Acide hydrothionique. - Voyez acide sulfhydrique.

Acide hypermanganique. - Die Uebermangansaeure. - Hypermanganesic acid, permanganic acid.

Acide hypoazotique ou hyponitrique. — Die Untersalpetersaeure, die salpetrige Salpetersaeure. Hyponitric acid.

Acide hypochloreux, Protoxyde de chlore, Euchlorine. - Die unterchlorige Saeure, das Chloroxydul, Chloroxydulgas, Euchlorin. - Protoxyd of chlorine, chlorous oxyd, euchlorine.

Acide hyponitrique. - Voyez acide hypoazotique.

Acide hypophosphoreux. - Die unterphosphorige Saeure. - Hypophosphorous acid.

Acide iodhydrique. Voyez acide hydriodique.

Acide iodique. - Die Iodsaeure. - Iodic acid.

Acide lactique. - Die Milchsaeure. - Lactic acid.

Acide lampique. - Voyez acide aldehydique.

Acide malique ou sorbique. - Die Apfelsaeure, (Aepfelsaeure), Vogelbeersaeure, Spiersaeure. - Malic acid, sorbic acid.

Acide manganésique ou manganaeique. - Die Mangansaeure. - Manganic acid, Manganesic acid.

Acide margarique. - Die Margarinsaeure. - Margaric acid.

Acide marin. - Die Salzsaeure. - Muriatic acid. - Voyez acide muriatique.

Acide marin déphlogistiqué, Acide muriatique oxygéné. - Die oxydirte Salzsaeure. - Oxygenized muriatic acid. - Voyez gaz chlore.

Acide mélangallique. - Voyez acide métagallique.

Acide mellitique. - Die Honigsteinsaeure. - Mellitic acid.

Acide métagallique. - Die Meta-Gallussaeure, Melan-Gallussaeure. - Metagallic acid.

Acide molybdique. - Die Molybdaensaeure. - Molybdic acid.

Acide mucique ou muqueux, Acide saccholactique. - Die Schleimsaeure, Milchzuckersaeure. - Mucic acid, saccholactic acid.

Acide muriatique, Acide marin, Esprit de sel marin. - Die Salzsaeure, Hydrochlorsaeure. - Muriatic acid, spirit of salt, hydrochloric acid. - Synon. d'acide hydrochlorique.

Acide muriatique hyperoxygéné. - Die Chlorsaeure, die überoxydirte Salzsaeure. - Chloric acid, hyperoxygenized muriatic acid -Voyez acide chlorique.

Acide muriatique oxygéné. - Voyez acide marin déphlogistiqué.

Acide nitreux. - Die salpetrige Saeure. - Nitrous acid. - Voyez acide azoteux.

Acide nitrique. - Die Salpetersaeure. - Nitric acid. - Voyez acide azotique.

Acide nitro-muriatique, Eau régale. - Die Salpetersalzsaeure, das Koenigswasser. - Nitro-muriatic acid, aqua regia.

Acide oléique. - Die Oelsaeure. - Oleic acid.

Acide oxalique. - Die Sauerkleesaeure, Oxalsaeure. - Oxalic acid.

Acide oxiodique. - Die Ueber-Iodsaeure. - Oxiodic acid.

Acide pectique. - Die Pektinsaeure. Gallertsaeure. - Pectic acid.

Acide perchlorique. - Die Ueber-Chlorsaeure. - Oxychloric acid, perchloric acid.

Acide permanganique. - Voyez acide hyper-manganique.

Acide prussique ou cyanhydrique. - Die Blausaeure, Cyanwasserstoffsaeure. - Hydrocyanic acid, prussic acid, zootic acid.

Acide pyro-aconitique. - Diebrenzliche Aconitsaeure. - Pyro-aconitic acid.

Acide pyrogallic. - Die Brenzgallusseaure, Pyrogallussaeure. - Pyrogallic acid.

Acide pyrogéné. - Die brenzliche Saeure, Brenzsaeure, (Brandsaeure). Pyro-acid.

Acide pyroligneux ou pyroxylique, Vinaigre de bois. - Die Holzsaeure, der Holzessig. - Pyrolignous acid, vinegar of wood, wood-vinegar.

Acide pyro-mucique ou pyro-saccholactique. - Die brenzliche Schleimsaeure, brenzliche Milchzukersaeure, Pyro-Schleimsaeure, Brenz-Schleimsaeure. - Pyro-mucic acid, pyro-saccholactic acid, pyro-saclactic acid.

Acide pyroracémique. - Die brenzliche Traubensaeure. - Pyroracemic acid.

Acide pyrosaccholactique. - Voyez acide pyro-mucique.

Acide pyrotart(a)rique. - Die brenzliche Weinsteinsaeure. - Pyrotartaric acid.

Acide pyroxylique. - Voyez acide pyroligneux.

Acide saccholactique. - Voyez acide mucique.

Acide schéelique. - Voyez acide tungstique.

Acide sébacique. - Die Fettsaeure. - Sebacic acid.

Acide sélénhydrique. - Voyez acide hydrosélénique.

Acide silicique. - Die Kieselsaeure. - Silicic acid.

Acide sorbique. - Voyez acide malique.

Acide stannique. - Die Zinnsaeure. - Stannic acid.

Acide stéarique. - Die Stearinsaeure, Talgsaeure. - Stearic acid.

Acide subérique. - Die Korksaeure, Suberylsaeure. - Suberic acid.
Acide succinique. - Die Bernsteinsaeure, das flüchtige Bernsteinsalz. - Succinic acid, salt of amber.
Acide sulfhydrique. - Der Schwefelwasserstoff, die Hydrothionsaeure, das Schwefelwasserstoffgas. - Sulphide of hydrogen, sulphuretted hydrogen, hydrosulphuric acid.
Acide sulfocyanhydrique. - Voyez acide hydro-sulfocyanique.
Acide sulfurique. - Die Schwefelsaeure. - Sulphuric acid.
Acide sylvique. - Voyez acide abiétique.
Acide tannique. - Die Gerbsaeure. - Tannic acid, tannin.
Acide tantalique ou columbique. - Die Tantalsaeure. - Tantalic acid, columbic acid.
Acide (tartarique ou) tartrique. - Die Weinsteinsaeure, Weinsaeure. Tartaric acid.
Acide tellureux. - Die tellurige Saeure. - Telluric, ochre, tellurite.
Acide tellurhydrique. - Voyez acide hydrotellurique.
Acide tellurique. - Die Tellursaeure. - Telluric acid.
Acide titanique. - Die Titansaeure. - Titanic acid.
Acide tungstique, schéelique ou wolframique, Ocre de tungtène, Peroxyde de tungstène. - Die Wolframsaeure, Scheelsaeure, der Wolfram-Ocker. - Tungstic acid, tungstic-ochre, tungsten-ochre, wolframine.
Acide ulmique, humique ou géique. - Die Ulminsaeure. - Ulmic acid, geic acid.
Acide urique. - Die Harnsaeure. - Uric acid, (lithic acid).
Acide vanadique. - Die Vanadsaeure. - Vanadic acid.
Acide wolframique. - Voyez acide tungstique.

ACIDIFICATION. - Die Saeuerung. - Acidification.
ACIDIFIER. - Im Sauerbade behandeln. - To sour.
ACIDIMÈTRE. - Das Acidimeter, der Saeuremesser. - Acidimeter.
ACIDITÉ. - Die Saeuerung. - Acidity, acidness.
ACIER. - Der Stahl. - Steel.
AÉROMÈTRE. - Das Aërometer, der Luftmesser. - Aerometer.
AIR. - Die Luft. Air.
Air atmosphérique, Air de l'atmosphère. - Die atmosphaerische Luft. Atmospherical air, air of the atmosphere, common air.
ALBATRE. - Der Alabaster. - Alabaster.
ALBUMINATE. - Die chemische Verbindung mit Eiweiss-Stoff. - Albuminate.
ALBUMINE. - Das Albumin, der Eiweiss-Stoff. - Albumen.
ALBUMINEUX. - Eiweissartig. - Albuminous.
ALCALI. - Das Alkali. - Alcali, alkali.
Alcali volatil. - Das flüchtige Alkali, flüchtige Laugensalz. - Alcali volatile, volatile alcali.
ALCALIGÈNE. - Synonyme de Nitrogène.
ALCALIMÈTRE. - Das Alkalimeter, der Alkalimesser. - Alcalimeter.
ALCALIN,-E. - Alkalisch. - Alcalin, alcalious.

ALCALISER. - Alkalisiren, mit Alkali saettigen, auslaugen. - To alcalize, to alcalizate.

ALCALOÏDE. - Das Alkaloid. - Alcaloide.

ALCOOL. - Der Alkohol, rectificirte Weingeist. - Alcohol.

ALCOOLOMÈTRE. - Der Alkoholometer, Weingeistmesser. - Alcoholometer.

ALDÉHYDE (Aldéhyde vinique). - Der Aldehyd. - Aldehyd.

ALIZARI. - Der Alizari. - Allizari.

ALIZARINE. - Das Krapproth, Alizarin. - Allizarine.

ALLIAGE D'OR ET D'IRIDIUM. - Das Iridgold. — Aurate of iridium.

ALLOCHROÏTE. - Der Allochroit. - Allochroite.

ALLUMETTE. - Das Schwefelhoelzchen. - Match.

ALUN ARTIFICIEL. - Der künstliche Alaun. - Artificial alum.

Alun brûlé ou calciné. - Der gebrannte Alaun. - Burnt or calcined alum.

Alun cubique. - Der Würfelalaun. - Cubic alum.

Alun de magnésie. - Der Magnesia-Alaun, Talkerde-Alaun. - Magnesia alum, pickeringite.

Alun de roche. - Der Alaun von Rocca, der feine Alaun. - Rock-alum, (Roche-alum).

Alun de Rome. — Der roemische Alaun. - Roman alum.

Alun naturel, Sulfate d'alumine et de potasse. - Der natuerlich vorkommende Alaun, (Kali-Alaun, das schwefelsaure Thonerde-Kali). - Natural alum, native alum, potash-alum, (sulphate of alumina and potash.

ALUNAGE. - Das Alaunen, die Alaunung. - Aluming.

ALUNER une étoffe. - Alaunen, in Alaunwasser sieden, mit Alaunwasser beizen. - To alum, to steep in alum.

AMIDON, (Fécule). - Das Staerkemehl, die Staerke. - Amylum starch.

AMMONIAQUE. - Das Ammoniak. - Ammonia.

Ammoniaque muriatée, Sel ammoniac. - Der Salmiak, das saulzsaure Ammoniak. - Muriate of ammonia. Voyez sel ammoniac.

ANALYSE. - Die Analyse, Zerlegung, Scheidung. - Analysis.

Analyse chimique. - Die chemische Analyse. - Chemical analysis.

Analyse qualitative. - Die qualitative Analyse. - Qualitative analysis.

Analyse quantitave. - Die Quantitative Analyse. - Quantitative analysis.

ANALYSER. - Analysiren, zerlegen, aufloesen. - To analyze.

ANHYDRITE, Sulfate de chaux anhydrite, Chaux anhydro-sulfatée, Chaux sulfatine, Chaux sulfatée anhydre. - Der Anhydrit, der wasserfreie Gyps, das prismatische Gyps-Haloid, der Würfelspath. - Anhydrite, anhydrous gypsum, prismatic gypsum, natural anhydrous sulphate of lime, cube spar.

ANILINE. - Das Anilin. - Aniline, crystalline.

ANTHRACITE. - Der Anthracit, die Kohlenblende, die harzlose Steinkohle. Anthracite blindcoal.

ANTHRACOMÈTRE. - Der Kohlensaeuremesser. - Anthracometer.

ANTIMOINE. - Der Spiessglanz, das Spiessglas, Antimon, Antimonium, Spiessglanzmetall. - Antimony, stibium.

ANTIMONIATE. - Das spiessglanzsaure, antimonsaure Salz. - Antimoniate.

Antimoniate ou Stibiate de plomb. - Das antimonsaure Bleioxyd, die Bleiniere. - Antimoniate of lead.

Antimoniate de potasse. - Das antimonsaure Kali. - Antimoniate of potash.

Antimoniade de soude. - Das antimonsaure Natron. - Antimoniade of soda.

Antimoniate de zinc. - Das antimonsaure Zinkoxyd. - Antimoniate of zinc.

APPRÊT des tissus. - Die Zurichtung, Appretur. - Finishing.

APPRÊTER, donner l'apprêt, imprimer. - Grundiren, gründen. - To prime.

ARÉOMÈTRE, Pèse-liqueur, Pèse-esprit. - Das Araeometer, Hydrometer, Gravimeter, die Senkwage. - Areometer, hydrometer, hydrostatical balance.

ARGENT. - Das Silber. - Silver.

Argent allemand, Argent anglais, Argent d'Allemagne. - Das Argentan, Neusilber. - German silver.

Argent antimonial. - Das Antimonsilber, Spiessglanzsilber. - Antimonial silver.

Argent antimonié sulfuré. - Die Rubinblende, das Rothgültigerz. - Red Silver ore, ruby silver.

Argent antimonié sulfuré noir. - Das Sproedglaserz. - Brittle silver ore.

Argent antimonié sulfuré (rouge). - Das dunkle Rothgültigerz, die Antimonsilberblende, (der Pyrargyrit). Dark red silver ore, ruby silver, aerosite, pyrargyrite.

Argent arsénical. - Das Arseniksilber. - Arsenical silver.

Argent fulminant (de Berthollet), (Ammoniure d'argent). - Berthollet's Knallsilber, das Silberoxyd-Ammoniak. - Fulminating silver, Berthollet's fulminating silver.

Argent vif. - Das Quecksilber. - Mercury.

ARGENTATE. - Die Silberoxyd-Verbindung. - Argentate.

ARGENTER. - Versilbern. - To silver, to silver over.

ARGILE. - Der Thon, die Tœpfererde. - Clay, argil.

Argile ferrugineuse, Argile ocreuse rouge, Ocre rouge. - Der rothe Thon-Eisenstein, der thonige Roth-Eisenstein. - Red clay iron-ore red clay iron-stone, clay iron-ore, clay iron-stone, argillaceous iron-ore or iron-stone.

ARSÉNIATE. - Das arseniksaure Salz. - Arseniate.

Arséniate de chaux. - Der arseniksaure Kalk, der Pharmakolith. - Arseniate of lime.

Arséniate de cuivre, Cuivre arséniaté. - Das arseniksaure Kupferoxyd. - Arseniate of copper.

Arséniate de fer hydraté uni au sulfate ferreux. - Das Eisenpecherz. - Arseniate of hydrated iron mixed with iron-sulphate.

Arséniate de plomb, Plomb arséniaté. - Das arseniksaure Bleioxyd, Traubenblei. - Arseniate of lead, mimetene.

Arséniate de potasse. - Das arseniksaure Kali. - Arseniate of potash.

ARSENIC. - Das Arsenik, der Scherbenkobalt, das Fliegengift. - Arsenic.

ARSÉNITE. - Das arsenigsaure Salz. - Arsenite.

ASPHALTE, Bitume solide, Goudron minéral. - Der Asphalt, das Erdpech, Judenpech, Mineralpech. - Asphaltum, asphastos, compact bitumen, jew's pitch, mineral pitch.

ATOME. - Das Atom. - Atom.

AZOTATE ou Nitrate. - Die salpetersaure Verbindung. - Nitrate.

Azotate d'ammoniaque. - Das salpetersaure Ammoniak, der Knallsalpeter. - Nitrate of ammonia.

Azotate d'argent, Pierre infernale. - Das salpetersaure Silberoxyd. - Nitrate of silver.

Azotate de potasse, Nitre, Salpêtre, Potasse nitratée. - Das (einfach) kohlensaure Kali, der Salpeter. - Nitrate of potassa, nitre, saltpetre.

Azotate de protoxyde de mercure. (Deuto-nitrate de mercure). - Das salpetersaure Quecksilberoxyd. - Binitrate (pernitrate) of mercury.

Azotate de strontiane. - Das salpetersaure Strontian. - Nitrate of strontia.

AZUR, Bleu d'outremer. - Die Lasurfarbe. - Azure, sky-colour, ultramarine.

B

BAIN. - Das Bad. - Bath.

Bain de teinture. - Die Flotte, Faerberflotte. - Dyer's bath.

Bain-marie. - Das Wasser-bad. - Water-bath.

BARYTE. - Der Baryt, das Baryumoxyd, die Schwererde. - Baryta, barytes.

Baryte sulfatée terreuse. - Der erdige Baryt, die Baryterde. - Heavy-spar earth.

BARYUM, (Barium). - Das Baryum. - Baryum, (barium).

BATISTE. - Der Batist, (Battist). - Cambric, linen-cambric.

BEURRE de cacao, Huile de cacao. - Die Cacaobutter. - Butter of cacao, cacao-nut-oil.

Beurre de coco. - Das Kokosnussoel. - Cocoa-nut-oil.

BICARBONATE de potasse. - Das zweifach kohlensaure Kali. - Bicarbonate of potash.

Bicarbonate de soude. - Das zweifach kohlensaure Natron. - Bicarbonate of soda.

BICHLORURE d'étain, (Deutochlorure d'étain, Liqueur fumante de Libavius). Das Zinnchlorid, (salzsaure Zinnoxyd, Libavius' rauchender Geist). - Perchloride of tin, bichloride of tin, (deutochloride of tin, Libavius' fuming liquor).

BIOXALATE de potasse, Sel d'oseille. - Das zweifach sauerkleesaure Kali, das Sauerkleesalz. - Bioxalate of potash, salt of sorrel.

BIOXYDE (autrefois Deutoxyde). - Das zweite Oxyd, Oxyd im Gegensatz zu Oxydul. - Bioxyd, (formerly deutoxyd)

Bioxyde de baryum. - Das Baryumhyperoxyd. - Bioxyd of baryum.

Bioxyde d'hydrogène, Peroxyde d'hydrogène, Eau oxygénée. - Das Wasserstoffüberoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Hydrogen-Bioxyd, das oxygenirte Wasser. - Bioxyd (deutoxyd) of hydrogen, oxygenized water, oxygenated water

Bioxyde de mercure. - Das rothe Praecipitat, Quecksilber-Oxyd. - Peroxyd of mercury.

BISMUTH. - Bismuth. - Bismuth.

BISULFATE de potasse. - Das zweifach schwefelsaure Kali. - Bisulphate of potash.

BISULFITE de soude. - Das zweifach schwefelsaure Natron. - Bisulphite of soda.

BISULFURE de potassium. — Das zweifache Schwefelkalium. - Bisulphuret of potassium.

BITARTRATE de potasse, Tartre. - Das saure wein (stein) saure Kali, das zweifach weinsaure Kali, der Weinstein, Cremor tartari. - Bitartrate of potassa, tartar, cream of tartar.

BLANC de plomb, Céruse, Blanc de céruse ou de Clichy. - Das Bleiweiss. - White lead.

Blanc de zinc. - Das Zinkweiss. - Zink white.

BLANCHIMENT des étoffes, etc. - Das Bleichen. - Bleaching.

Blanchiment de l'argent. - Das Sieden, Weiss Sieden. - Blanching.

BLANCHIR de la toile. - Bleichen. - To bleach.

BLEU. - Das Blau, die blaue Farbe. - Blue.

Bleu de Berlin. - Das Berlinerblau. - Prussian blue.

Bleu de faïence, Bleu de Chine, Bleu anglais. - Das Faienceblau, Englisch-Blau. - Delft ware blue, China blue, English blue.

Bleu de montagne, Ocre bleue, (Cendres bleues). - Das Bergblau. - Mountain-blue.

Bleu de Prusse, Ferrocyanide de fer. - Das Berliner Blau, das Ferrocyaneisen. - Ferrocyanide of iron, Prussian blue.

Bleu de Saxe. - Das Saechsisch-Blau. - Saxon blue.

Bleu d'outremer. - Das Ultramarin. - Ultra-marine.

Bois colorant, Bois de teinture. - Das Farbholz. - Dye-wood.

Bois de Brésil, Bois de Fernambouc, Brésillet. - Das Brasilienholz, Fernambukholz, Fernambuk. - Brasit, brazil, brasil-wood; Pernambucco-wood.

Bois de Campêche. - Das Blauholz, Campeche-Holz. - Log wood.

Bois de garniture. - Der Steg. - Stick.

Bois de santal. Voy. Bois du santal.

Bois de Sapan, Bois du Japon. - Das Sapanholz, Japanholz. - Sapan-wood, sapan.

Bois du santal (ou sandal), Bois de santal, Bois de santal rouge, Santal ou Sandal, Santal rouge. - Das Sandelholz, rothe Sandelholz, Sandel, Caliatur-Holz. - Sandal-wood, sandal, sanders, saunders, red sanders, red saunders.

Bois jaune. - Das Gelbholz. - Fustic, old fustic, yellow wood.

Bois rouge. - Das Roth-Holz. - Brasil-wood.

BORATE. - Das borsaure Salz, boraxsaure Salz. - Borate.

Borate de magnésie, Magnésie boratée - Der Boracit. - Boracite, borate of magnesia.

BORAX, Borate de soude. - Der Borax, das borsaure Natron. - Borax, borate of soda.

Borax brut ou Tinkal. - Der natürliche Borax. - Native borax.

Borax calciné ou pulvérulent. - Der gebrannte Borax. - Boiled borax.

Bouillon noir, Tonne au noir. - Die Schwarzbeize, Eisenbeize. - Iron-liquor.

BOUSAGE. - Das Kuhkothbad, Kuhmistbad, das Kühkothen. - Dunging.

BRASSER. - Umrühren. - To work.

BRISEUR, Distributeur. - Die Vertheilungswalze. - Carrier. Voyez Distributeur.

BROMATE. - Das bromsaure Salz. - Bromate.

BROME. - Das Brom. - Brome, bromine.

BRUN d'indigo. - Das Indigbraun. - Indigo-brown. Voyez matière brune d'indigo.

Brun rouge. - Das Braunroth. - Brown-red.

BRUNIR. - Dunkeln. - To burnish.

C

CADMIUM. - Das Cadmium. - Cadmium.

CADRE. - Der Küpenrahmen. - Dipping frame.

CÆSIUM. - Das Caesium. - Cæsium

CALANDRE. - Die Mange, Mangel, Mandel, Rolle, Blockmange, Blockkalander. - Mangle, calender.

Calandre, Cylindre. - Die Kalander, Glander, Walzkalander, Walzenmange, Cylindermange. - Calender.

CALENDRER, Cylindrer, Satiner, Lustrer. - Mangen, kalandern, cylindriren. - To calender.

CALCAIRE d'eau douce. - Der dichte Süsswasserkalk. - Fresh-water limestone.

Calcaire portlandien. - Der Portlandstein, Portlander Kalkstein. - Portland rock, Portland stone, Portland lime-stone.

CALORIE. - Die Calorie. - Calory.

CALORIFÈRE à air. - Die Luftheizung. - Apparatus for heating large buildings, from one general focus, by hot air.

CALORIMÈTRE - Der Waermemesser, Calorimeter. - Calorimeter.

CANEVAS. - Der Baumwollstramin, Canevas. - Canvas.

CARBONATE. - Das kohlensaure Salz, das Carbonat. - Carbonate.

Carbonate de chaux. - Der Kalkstein. - Lime-stone.

Carbonate de magnésie. - Die kohlensaure Magnesia. - Carbonate of

Carbonate de soude. - Das koklensaure Natron, die Soda. - Carbonate of soda.

CARBONISATION. - Das Verkohlen, die Verkohlung, das Verkoken, die Verkokung - Carbonization, charring, coking, coke-burning.

CARMIN. - Der Carmin, rothe Carmin. - Carmine.
Carmin de garance, Laque de garance. - Der Krapplack, Krappcarmin. - Lake from madder.

CARMINE. - Die Carminsaeure, der Carminstoff - Carminium.

CARRIÈRE. - Der Steinbruch, die Steingrube. - Quarry.
Carrière d'alun, Mine d'alun. - Das Alaunbergwerk, die Alaungrube. - Alum-pit.

CARTHAME. - Die Faerberdistel, der Safflor. - Carthamus, safflower.

CARTHAMINE Rouge végétal, Rose végétal. - Das Carthamin, die Carthaminsaeure, das Safflorroth, vegetabilische Roth. - Carthamine.

CASÉINE, Caséine animale, Caséum. - Der Kaesestoff, der thierische Kaesestoff, das Caseïn. - Caseum, casein.
Caséine végétale, Légumine.- Der Pflanzen-Kaesestoff, das Pflanzen-Caseïn, Legumin. - Legumine. Voyez Légumine

CAUSTIQUE. - Aetzend, kaustisch. - Caustic.

CENDRES gravelées. - Die Drusenasche, Weinhefenasche. - Clavellated ashes, potash obtained from lees of wine.

CENTI- (annexe ou prénom des mesures nouvelles françaises, qui désigne une unité cent fois plus petite, que l'unité génératrice).

CENTIARE. - Der Centiar (e). - Centiare, square metre.

CENTIGRADE. - Hundertgradig, hunderttheilig. - Centigrade.

CENTIGRAMME. - Das Centigramm. - Centigramme.

CENTILITRE. - Das Centiliter. - Centilitre.

CENTIMÈTRE. - Der Centimeter. - Centimetre.
Centimètre carré. - Der Quadratcentimeter. - Square centimetre.
Centimètre cube. - Der Kubikcentimeter. - Cubic centimetre.

CENTISTÈRE. - Der Centister (e). - Centistere.

CÉRUSE, Céruse de Clichy. - Das Bleiweiss. - White lead.
Céruse de Mulhouse. - Das schwefelsaure Bleioxyd. - Sulphate of lead. Voyez Sulfate de plomb.

CHALUMEAU (à bouche). - Das Loethrohr, (Blasrohr). - Blowpipe.

CHAMBRE de plomb. - Die Bleikammer. - Chamber of lead.
Chambre de ou à vapeur. - Der Dampfraum. - Steam-room, space for steam.

CHARBON. - Die Kohle. - Charcoal.
Charbon animal, Noir animal. - Die thierische Kohle, Thierkohle. - Animal Charcoal.

CHARDON, Chardon à foulon. - Die Karde. - Teasel, (teazel, teazle).

CHASSIS. - Der Rahmen, Das Gestell, die Fassung, Einfassung. - Frame.

CHATAIGNIER. - Der (zahme) Kastanienbaum. - Chestnut-tree

CHAUDIÈRE. - Der Kessel, die Pfanne. - Copper, pan, pot, kettle, boiler.
Chaudière. - Die Giesspfanne. - Shank.
Chaudière, Marmite. - Der Calcinirtopf. - Pot of cast-iron or of fire-clay for calcining bones

CHAUFFAGE. - Die Heizung, Beheizung. - Heating, warming, firing, stoking.

CHAUFFEUR. - Der Heizer, (Schürer). - Fire-man, fire-boy, stoker.

CHAUX. - Der Kalk. - Lime.

Chaux. - Der Kalk, Kalkstein. - Limestone.

Chaux carbonatée cristallisée, Spath calcaire. - Der Kalkspath, Doppelspath, der islaendische Krystall. - Calcareous spar, carbonate of lime.

Chaux éteinte. - Der geloeschte Kalk. - Sla(c)ked lime.

Chaux hydraulique. - Der Wasserkalk. - Waterlime.

Chaux sulfatée, Sulfate de chaux. - Der schwefelsaure Kalk, (der wasserfreie : Anhydrit oder Karstenit ; der wasserhaltige : Gyps). - Sulphate of lime, gypsum.

CHEMINÉE. - Der Kamin. - Chimney, chimney-piece.

CHIMIE. - Die Chemie. - Chemistry.

Chimie analytique. - Die analytische Chemie. - Analytical chemistry.

Chimie animale. - Die Thierchemie. - Animal chemistry. Voyez Zoochimie.

Chimie anorganique ou inorganique. - Die anorganische oder unorganische Chemie - Inorganic chemistry.

Chimie appliquée. - Die angewandte Chemie. - Applied chemistry.

Chimie appliquée à l'agriculture. - Die Agriculturchemie. - Agricultural chemistry.

Chimie manufacturière ou technologique. - Die technische Chemie. - Technical or technological chemistry

Chimie minérale. - Die Mineralchemie - Mineral chemistry.

Chimie organique. - Die organische Chemie. - Organic chemistry.

Chimie synthétique. - Die synthetische Chemie. - Synthetic or synthetical chemistry.

Chimie théorique ou philosophique. - Die theoretische oder reine Chemie. - Philosophical or theoretical chemistry.

Chimie végétale - Die Pflanzenchemie. - Vegetable chemistry Voy. Phytochimie.

CHIMIQUE. - Chemisch. - Chemical.

CHINAGE à la corde. - Das Chiniren durch theilweises Umwickeln der Kette. - Clouding produced by wrapping up in paper those parts of the warp which shall not be dyed.

Chinage par impression. - Das Chiniren durch theilweises Bedrucken der Kette. - Clouding which is produced by partially printing the warp.

CHINER. - Flammen, flammiren, chiniren. - To cloud.

CHLORATE. - Die chlorsaure Verbindung, das chlorsaure Salz. - Chlorate.

Chlorate de potasse, Muriate suroxygéné de potasse, Hyperoxymuriate de potasse. - Das chlorsaure Kali, überoxydirte salzsaure Kali. - Chlorate of potash, oxymuriate of potash, hyperoxymuriate of potash.

CHLORE, Chlorine, Gaz chlore. - Das Chlor, Chlorgas. - Chlorine, chloric gas.

CHLOREUX,-EUSE. Voy. Acide chloreux.

CHLORHYDRATE. - Die Chlorwasserstoffsaure oder salzsaure Verbindung. - Hydrochlorate. Voy. Hydrochlorate et Chlorure.

CHLORHYDRIQUE. - Voyez Acide hydrochlorique.

CHLOROMÈTRE, Décolorimètre, (Berthollimètre). - Das Chlorometer, (Chlorimeter). Chlorometer.

CHLOROMÉTRIE. - Die Chlorometrie. - Chlorometry.

CHLORURE. - Das Chlorür, die Chlorverbindung. - Chloruret.

Chlorure d'ammonium, Hydrochlorate d'ammoniaque. - Das Chlorammonium, salzsaure Ammoniak, der Salmiak. - Chloride of ammonium, hydrochlorate of ammonia, salmiac.

Chlorure d'antimoine. - Das Chlorantimon. - Chloride of antimony.

Chlorure de baryum, Hydrochlorate de baryte, Muriate de baryte. - Das Chlorbaryum, der salzsaure Baryt, die salzsaure Schwererde. - Chloruret of baryum, hydrochlorate of baryta, muriate of baryta.

Chorure de calcium, hydrochlorate ou Muriate de chaux.- Das Chlorcalcium, (der salzsaure Kalk). - Chloride of calcium, hydochlorate or muriate of lime.

Chlorure de chaux. Poudre à blanchir. - Der Chlorkalk, das Bleichpulver, der Bleichkalk. - Choride of lime, bleaching podwer.

Chlorure de magnésium. - Das Clormagnesium, die salzsaure Magnesia. - Chloride of magnesium.

Chlorure de manganèse. - Das Manganchlorür, Chlormangan. - Chloride of manganese.

Chlorure de mercure. - Synon. de Souschlorure de mercure ou Calomel.

Chlorure de plomb, plomb chloruré.- Das Chlorblei.- Chloruret of lead.

Chlorure de potasse. - Das Chlorkali. - Cloride of potash.

Chlorure de potassium. - Das Chlorkalium, salzsaure, Kali. - Chloride of potassium, hydrochlorate or muriate of potash.

Chlorure de sodium, chlorhydrate, Hydrochlorate ou muriate de soude, Sel commun ou de cuisine, Sel. - Das Chlornatrium, salzsaure Natron, Kochsalz. - Chloride of sodium, muriate or hydrochlorate of soda, culinary salt.

Chlorure de soude, Chlorure d'oxyde de sodium. - Das Chlornatron. Chloride of soda

Chlorure de strontium, Hydrochlorate de strontiane, Muriate de strontiane. - Das Chlorstrontium, der salzsaure Strontian. - Chloruret of strontium, hydrochlorate of strontia, muriate of strontia.

Chlorure de zinc, Hydrochlorate d'oxyde de zinc. - Das Chlorzink. - Cloride of zink.

Chlorure stanneux, Chlorure d'étain. - Das Zinnchlorür. - Protochloride of tin. Comp. Sel d'étain.

CHROMATE. - Die chromsaure Verbindung, das chromsaure Salz, Chromat. - Chromate.

Chromate de baryte, Baryte chromatée, Jaune de baryte, Jaune de Steinbuhl. - Die chromsaure Baryterde, der chromsaure Baryt. - Chromate of baryta, chromate of barytes.

Chromate de fer. - Voyez Fer chromaté.

Chromate de plomb, Plomb chromaté. - Das neutrale chromsaure Bleioxyd, das chromsaure Blei, Chromgelb. - Chromate of lead.

Chromate de plomb basique, Souschromate de plomb. - Das basische chromsaure Bleioxyd, halbchromsaure Bleioxyd, Chromroth. - Subchromate of lead.

Chromate de potasse, Chromate neutre de potasse. - Das chromsaure Kali, neutrale chromsaure Kali, einfach-chromsaure Kali, gelbe chromsaure Kali. - Chromate of potassa.

Chromate de protoxyde de mercure, Chromate mercureux, Protochromate de mercure. - Das chromsaure Quecksilberoxydul, der Chromzinnober, das Chromroth. - Chromate of the protoxyde of mercury, protochromate of mercury.

Chromate de zinc, Jaune de zinc. — Das chromsaure Zinkoxyd, Zinkgelb. - Chromate of zink.

Chromate mercureux. - Voyez Chromate de protoxyde de mercure.

Chromate neutre de potasse. - Voyez Chromate de potasse.

CHROMATÉ,-ÉE. - Voyez Fer chromaté, Plomb chromaté.

CHRÔME. - Das Chrom. - Chromium, chrome.

Chrôme oxydé. - Voyez oxyde de chrôme.

(CHRYSAMMIQUE) Acide chrysammique. - Die Chrysamminsaeure. - Chrysammic acid.

CHRYSITE. - Die Goldglaette. - Chrysitis.

CIMENT. - Der, das Cement. - Cement.

CINABRE, Protosulfure rouge de mercure. - Der Zinober, das rothe Schwefelquecksilber. Cinnabar.

Cinabre antimonial. - Der Antimonzinober. - Antimonial cinnabar.

COCHENILLE. - Die Cochenille. - Cochineal.

Cochenille ammoniacale, Cochenille en tablettes. - Der mit ammoniakalischer Cochenilleloesung bere tete Thonerdelack. - Ammoniacal cochineal.

Cochenille en pâte. - Der Cochenilleteig. - Paste of cochineal.

Cochenille de Pologne, Kermès du Nord. - Das Johannisblut, die deutsche Cochenille, polnische Cochenille. - Coccus polonicus, an insect formerly employed as a red dye.

COLLE, Colle d'amidon ou de farine. - Der Kleister, Staerkekleister. - Paste.

Colle, Colle forte. - Der Leim, Tischlerleim. - Glue.

Colle au baquet. - Der Pergamentleim. - Parchment-glue, parchment-size.

Colle caséine. - Der Caseïleim. - Caseum-glue.

COLORER. - Faerben. - To colour.

COLORIMÈTRE. - Der Colorimeter, Farbenmesser. - Colorimeter.

COLORIS, Art d'appliquer les couleurs. - Das Colorit, die Farbengebung. - Coulouring.

COLORISATION électro-chimiqne des métaux. - Die galvanische Metallfaerbung, Galvanochromie. - Giving by the electro-process a colouring to metals, which ressembles the hues of the rainbow.

CONDUIT, Tuyau. - Die Roehre. - Pipe.

CONGÉLATION. - Das Gefrieren. - Congelation, freezing, congealing.

CONTRE-MAITRE. - Der Werkführer, Werkmeister. - Foreman.

COPAL, (Copalle, Copale). - Der Copal, das Copalharz. - Copal, copal resin.

COULER la lessive dans le blanchissage. - Beuchen, die abgezogene Lauge wiederholt siedend auf die Asche aufgiessen. - To buck.

COULEUR. - Die Farbe. - Color.

Couleur, Couleur à bijoux. - Die Farbe, Goldfarbe. - Color, gold-color.

Couleur à l'huile. - Die Oelfarbe. - Oil-color.

Couleur à sel d'étain, - Die Zinnfarbe. - Spirit-color.

Couleur adjective. - Die adjective Farbe. - Adjective color.

Couleur d'apprêt. - Die Grundirfarbe, Grundfarbe. - Priming color.

Couleur de chaire. - Die Fleischfarbe. - Flesh-color.

Couleur d'eau. - Die glaenzende braune Farbe, welche polirtes Eisen und Stahl durch Anlassen und nachheriges Poliren mit dem Blutsteine erhalten. - Brillant brown color which polished iron and steel take, by tempering and polishing afterwards with the bloodstone.

Couleur d'orange à sel d'étain. - Die Orange-Zinnfarbe. - Spirit-orange.

Couleur de racine, Couleur fauve. - Die fahlgelbe Farbe. - Fallow color.

Couleur de séve pour aquarelle. - Die Saftfarbe. - Sap-color.

Couleur fugitive, Couleur non stable. - Die unechte, falsche, unbestaendige Farbe. - Fugitive color.

Couleur minérale. - Die Mineralfarbe, Erdfarbe. - Mineral colour.

Couleur non-transparente, Couleur opaque. - Die Deckfarbe. - Opake color, body-color.

Couleurs simples, originaires ou primitives. - Die einfachen, die ursprünglichen Farben, Hauptfarben. - Primitive colors.

Couleur stable, Couleur solide. - Die echte, die bestaendige Farbe. - Fast, permanent, lasting color.

Couleurs vapeur. - Die Dampffarben. - Steam-colors.

Couleur végétale. - Die Pflanzenfarbe, vegetabilische Farbe. - Vegetable color.

COUPEROSE bleue. - Der Kupfer-vitriol. - Blue copperas, blue vitriol.

Couperose verte. - Der Eisenvitriol. - Copperas.

CRAIE, Chaux carbonatée crayeuse. - Die Kreide. - Chalk.

CRAMOISI,-IE. - Carmesin. - Crimson.

CRÈME de tartre. - Der gereinigte Weinstein oder Weinsteinrahm, der Cremor tartari. - Cream of tartar, tartar.

CRISTALLIN,-INE. - Krystallhell, krystallinisch. - Crystalline.

CRISTALLISATION. - Die Krystallisation. - Crystallization.

Cristallisation de l'alun purifié - Die letzte Krystallisation des Alauns, das Wachsmachen - Roching.

CRISTALLISER. - Krystallisiren. - To crystallize.

CRISTALLISOIR, Bac, Caisse pour la cristallisation du sucre. - Der Kasten. - Barrel, empty hogshead without heading.

CUISSON, Décreusage de la soie - Das Kochen oder Entschaelen. - Boiling or scouring.

Cuisson du vernis. - Das Einbrennen der Glasur, der Glasurbrand. - Glaze-baking.

CUIVRAGE. - Das Verkupfern - Coppering.

CUIVRE (par opposition au cuivre jaune : Cuivre rouge). - Das Kupfer. - Copper.

Cuivre ammonico-muriatique. - Das Kupferchlorid-Ammoniak. - Ammonico-muriatic copper.

Cuivre ampoulé. - Das Blasenkupfer - Blistered copper.

Cuivre antimonial. - Der Kupferantimonglanz. - Antimonial copper, sulphuret of copper and antimony.

Cuivre arséniaté d'Olivénite. - Das Olivenerz. - Arseniate of copper, prismatic arseniate of copper, olivenite.

Cuivre jaune, Cuivre, Laiton. - Das Messing. - Yellow-brass, brass.

Cuivre oxydé rouge, Cuivre oxydulé, Cuivre rouge. - Das Rothkupfererz, Kupferroth, das natürliche Kupferoxydul. - Red copper-ore, red copper, red oxyd of copper, oxydulated copper.

Cuivre phosphaté. - Das phosphorsaure Kupferoxyd, der Libethenit. - Phosphate of copper.

Cuivre pyriteux, Pyrite cuivreuse. - Der Kupferkies. - Copper-pyrites, copper-ore, yellow copper, yellow copper-pyrites, yellow copper-ore.

Cuivre pyriteux hépatique, Cuivre pyriteux panaché, Cuivre panaché, Sulfure de cuivre ferrifère. - Das Buntkupfererz. - Purple copper, variegated copper, variegated copper-ore, liver-colored copper-ore, phillipsite.

Cuivre pyriteux panaché. Voy. Cuivre pyriteux hépatique.

Cuivre sulfaté ou vitriolé. - Das schwefelsaure Kupferoxyd, der Kupfervitriol. - Sulphate of copper.

Cuivre sulfuré, Cuivre vitreux. - Der Kupferglanz, prismatische Kupferglanz, das Kupferglas. - Copperglance, sulphuret or sulphide of copper.

CUIVRER. - Verkupfern. - To copper.

CURCUMA. - Die Curcuma. - Turmeric, curcuma.

CURCUMINE, Jaune de curcuma. - Das Curcumin, Curcumagelb. - Curcumine.

CUVE de teinture. - Die Küpe. - Vat.

Cuve à chaud. - Die warme Küpe, Gaehrungsküpe. - Warm vat.

Cuve à froid. - Die kalte Küpe. - Cold vat.

Cuve à l'urine. - Die Urinküpe. - Urine-vat.

Cuve allemande. - Die deutsche Küpe, Sodaküpe. - Soda-vat.

Cuve au pastel, Guède. - Die Waidküpe, Waidindigküpe. - Pastel-vat.

Cuve coulée ou décomposée. - Das Durchgehn der Waidküpe. - Putrefraction of the pastel vat.

Cuve de guède. Voy. Cuve au pastel.

Cuve d'inde, Cuve d'indigo, Cuve à la potasse. - Die Pottaschküpe, Indigoküpe. - Indigo-vat, potash-vat.

Cuve douce. -Die leise Küpe.- Vat, in which is not lime enough.

Cuve rebutée, Rebut de la cuve au pastel. - Das Scharfwerden. - Thrown back vat.

Cuve à rincer. - Das Schlaemmfass, Rührfass. - Dolly tub, tossing tub, rinsing buddle.

CYANIQUE. - Voyez Acide cyanique.

CYANOFERRIDE de potassium, Ferricyanure de potassium, Sesquiferrocyanate de potasse, Cyanure rouge de potassium et de fer, Prussiate rouge de potasse. - Das Kaliumeisencyanid, rothe Cyaneisenkalium, rothe Blutlaugensalz. - Sesquiferocyanate of potassa, ferrocyanide of potassium, red prussiate of potash.

CYANOFERRURE de potassium jaune. - Syn. de Ferrocyanure de potassium.

CYANURE, Cyanide, (Prussiate, autrefois Hydrocyanate). - Die Cyanverbindung, das Cyanmetall, (die blausaure Verbindung). - Cyanide, or Cyanuret, prussiate (formerly :) hydrocyanate.

CYLINDRE, Rouleau du moulin à cylindre. - Die Hollaenderwalze, Walze, Schienenwalze. - Cylinder.

D

DAMASSER une étoffe, du linge. - Damast weben, damastartig weben. - To damask.

DAME-JEANNE - Der Glasballon, Schwefelsaeureballon. - Glass balloon put in a basket.

DÉCALITRE. - Das Dekaliter. - Decalitre

DÉCAMÈTRE. - Der Dekameter. - Decameter.

DÉCANTER. - Decantiren, vorsichtig abgiessen. - To decant, to pour off.

DÉCHET. - Die Abgaenge der Baumwollspinnereien. - Waste, cotton-waste.

DÉCOMPOSER. - Zerlegen, zersetzen. - To decompose.

DÉGOMMAGE de la soie. - Das Degummiren, Entschaelen im engern Sinne. - Boiling of the gum.

DÉGOMMER la soie. - Die Seide degummiren oder entschaelen. - To boil the gum.

DÉGORGEAGE, Dégorgement des tissus, etc., teints ou imprimés. - Das Spülen, Abspülen - Rinsing.

DÉGRAISSAGE des laines. - Das Entfetten, Entschweissen. - Scouring.

DÉGRAISSER, Dessuinter les laines. - Entfetten, entschweissen. - To scour.

DEGRÉ. - Der Grad. - Degree.

DÉPOSER. - Einen Niederschlag, Bodensatz bilden, absitzen. - To subside.

DÉPÔT des matières liquides. - Der Bodensatz. - Sediment.

DESSOUFRAGE de la houille.- Die Vercokung. das Abschwefeln.- Coking, carbonisation of coal.

DESSUINTER, Dégraisser les laines. - Entschweissen, entletten. - To scour.

DEUTOCHLORURE de cuivre. - Voyez perchlorure de cuivre.

DEUTOCYANURE ou Cyniate d'argent. - Das Silbercyaniad. - Deutocyanid or cyanid of silver.

DEUTOSULFATE de cuivre. - Syn. de Sulfate de cuivre.

DEUTOSULFURE de mercure. - Voyez Cinabre.

DÉVERDIR dit de la cuve au pastel. - Vergrünen. - To be of a vinous yellow, which becomes blue by exposure to the air.

DÉVIDER. - Auf einen Knaeuel, ein Klüngel wickeln, aufwickeln. - To wind in or upon a bottom.

DIAMÈTRE. - Der Durchmesser, Diameter. - Diameter.

DISSOLUTION. - Die Loesung. - Solution.

DISSOLVANT. - Das Loesungsmittel. - Solvent.

DISTILLATION. - Die Destillation, das Destilliren. - Distillation.

E

EAU, Eaux. - Dos Wasser. - Water.

Donner l'eau à la cuve. - Die Küpe füllen, das letzte Wasser geben. - To fill the vat.

EAUX de lavage, lessives du troisième lessivage. - Das Waschwasser, die Nachlauge. - Water or liquor obtained by repeated lixiviation of the same earth.

ÉBÈNE, bois noir, fort dur. - De diospyros ebenum, de ebenaster et de melanoxylon. - Das Ebenholz, schwarze Ebenholz. Ebon, ebony.

EBULLITION. - Das Kochen, Sieden. - Ebullition, boiling,

Point d'ébullition à un thermomètre. - Der Siedepunkt. - Boiling point.

ECARLATE. - Der Scharlach. - Scarlet.

ECHANTILLON. - Das Muster, die Probe. - Specimen, sample.

ECHAUDER les laines, malaxer et dissoudre le suint. - Die Wolle entschweissen, ausbrühen. - To soften and dissolve the yolk of wool by hot water or a weak alcaline dissolution.

ECHEVEAU de fil de coton. - Der Straehn, die Nummer. - Hank number skein.

ECHEVETTE de fil de coton. - Das Gebinde Baumwollengarn. - Lea, ley, rap, or wrap. cut.

ECUELLE. - Die Schale, Napf. - Dish, porringer, cup.

EGOUTTER les terres basses. - Entwaessern, trocken legen. - To drain.

EGOUTTOIR de la cuve. - Die Lehne, der Esel. - Dropping-board, horse, stand.

ELARGIR, Etendre - Verbreiten, erweitern, ausdehnen. - To enlarge. to expand.

ELARGISSEUR. - Die Ausbreitemaschine. - Spreading-machine.

ELEVER, ériger, dresser, exhausser. - Aufrichten, errichten, aufstellen. - To set upright, to erect. to raise, to rear up.

EMBATONNER les laines filées, les suspendre sur des bâtons pour l'ébrouage. - Auf Stoecke haengen, aufstaeben. - To hang upon sticks.

EMERAUDE. - Der Smaragd. - Emerald.

EMÉTINE. - Der Brechstoff, das Emetin.

EMÉTIQUE. - Das Brechmittel, Vomitiv. - Emetic, vomit.

ENCEINTE, Enclos, Clôture, Circuit. - Die Einfriedigung. Umfassung, Schranke. - Enclosure, body of a place.

ENCOIGNURE, table ou armoire, faite pour être mise au coin d'une chambre. - Der Ecktisch, Eckschrank. Table or cupboard in the corner of a room.

ENCOLLAGE. - Der Leimgrund. - Glue priming, gold-size.

ENCOLLER, parer la chaîne. - Die Kette schlichten - To dress the warp.

ENCRE. - Die Dinte, Tinte. - Ink.

ENGRENAGE, roues qui s'engrènent les unes dans les autres. - Das Zahnraederwerk, Triebwerk. - Toothed wheel work, gearing of tooth-wheels and cog-wheels.

ENLEVAGE, procédé d'enlevage. - Der Aetzdruck, das Mustern durch topisches Entfaerben, durch Abziehen des Pigments. - Printing by discharging or removing the colour.

ENSIMAGE de la laine avant le cardage. - Das Einfetten, Einschmalzen, Schmieren. - Oiling.

ENSIMER la laine avant le cardage. - Einfetten, einschmalzen, schmieren. - To oil.

ENSOUFRAGE, Ensoufrement. - Das Einschwefeln, der Schwefeleinschlag. - Sulphuration, sulphuring.

ENSOUFRER. - Schwefelen, einschwefeln. - To sulphurate, to dip in brimstone.

ENSOUFROIR. - Die Schwefelkammer, der Schwefelkorb. - Sulphur-chamber, sulphur-basket.

EPAISSIR. - Verdicken, eindicken. To thicken.

EPAISSISSAGE du mordant, corps visqueux qu'on lui ajoute. - Die Eindicke, das Verdickungsmittel. - Inspissation.

EPINÇAGE, Epincelage, Epincetage du drap. - Das Noppen, Belesen. - Burling.

EPLUCHAGE de la laine. - Das Zupfen, Zausen, Pflücken. - Picking.

EPOULE. Epoulin, Espolin. - Die Einschussspule - Pirn.

EPOUTI dans le drap. - Der Schmutz, das Knoetchen im Tuche. - Filth in cloth.

EPOUTISSEUSE, Epinceteuse, mécanique. - Die Noppmaschine. - Burling machine.

EPROUVETTE. - Die Probirvorrichtung. - Probe.

EPUISEMENT, Epuisement des eaux, Exhaure. - Die Wasserhaltung, Wasserwaeltigung, Wasserloesung. - Draining of mines, discharging of water.

EPURATEUR ou Laveur de gaz. - Der Reinigungsapparat. - Purifier, lime-machine.

ESPRIT. - Der Weingeist, Spiritus. - Spirit.

ESSAI. - Der Versuch, die Probe. - Assay, essay, trial, experiment.

ESSENCE, huile aromatique solue dans l'alcool. - Das wesentliche Oel, die Essenz. - Essence.

ETAIN, un Métal. - Das Zinn - Tin.

ETAMAGE, Etamure des métaux. - Das Verzinnen, die Verzinung. - Tinning.

ETENDAGE. - Etenderie, Séchoir. - Die Aushaengeleinen, f. pl., Aufhaengeschnüre f. pl., Trockenseile pl., das Trockengestell. - Lines for hanging and drying on.

ETENDOIR. - Das Kreuz - Pile.

ETENDRE. - Verdünnen. - To dilute.

ETHER. - Der Aether. - Ether.

ETOFFE chinée. - Das geflammte, flammirte, schinirte Zeug. - Clouded cloth or Stuff.

ETOUPE. - Das Werg, Abwerg, Werrig. - Tow, hards.

ETUVE. - Die Stube. - Stoved chamber.

EVAPORATION. - Die Verdampfung, Verdunstung, das Verdampfen, Abdampfen, Evaporiren. - Evaporation.

EVIDER. - Absteifen, entstaerken. - To unstarch.

EXANTALOSE, Soude sulfatée. - Das Glaubersalz. - Sulphate of Soda.

EXTRAIT. - Der Auszug, Extract. - Extract.

F

FÉCULE. - Das Bodenmhel, Satzmehl. - Fecula.

FER. - Das Eisen. - Iron.

FER-BLANC, Fer en feuilles blanc. - Das Weissblech, das verzinnte Eisenblech. - Whiteiron, tinned sheet-iron, tinned iron-plate.

FERMENTATION. - Die Gaehrung. - Fermentation.

FEU. - Das Feuer, die Flamme. - Fire, flame.

FIBRE. - Die Faser. - Fibre or fiber.

FILATEUR. - Der Spinnmeister, Spinnereibesitzer. - Chief-spinner, owner of a spinn-mill.

FILATURE. - Die Spinnerei. - Spinning.

FILOSELLE, Fleuret. - Die Floretseide. - The floret-silk, flurt, flirt, ferret.

FILTRE, Couloir, Couloire. - Das Filter, der Seiher. - Filter.

FIXATION des couleurs à l'aide de la vapeur. - Das Daempfen. - Steaming. Voyez couleurs vapeur.

FLANELLE. - Der Flanell. - Flannel.

FLEUR d'alun. - Das Alaunmehl. - Alum powder.

FLUOR. - Das Fluor. - Fluor.

FORCE centrifuge. - Die Centrifugalkraft, Fliehkraft. - Centrifugal force.

FOULER le drap. - Walken. - To full, to mill.

FOULON, Moulin à fouler, Moulin à foulon. - Die Walkmühle, Hammermühle, Dickmühle, Filzmühle. - Fulling-mill.

FOUR à soude. - Der Sodaschmelzofen. - Soda-furnace.

FOYER, Boîte à feu. - Der Feuerkasten, die Feuerbüchse. - Firebox.
FUSTET. - Das Fisetholz, Visetholz, Fustikholz. - Fustet, young fustic.
FUTAILLE. - Das Fass, die Tonne. - Cask, tun.

G

GALLE. - Die Galle. - Gall.
GALLON de Piémont ou de Hongrie. - Die unnatürliche Knopper. - Piemontese gall, Acorn-gall.
GARANÇAGE, la teinture des fils de coton avec garance. - Das Krappen. - The dying of yarn with turkey red.
GARANCE. - Der Krapp, Grapp. - Madder.
GARANCEUX, Garancée. - Das Garanceux. - Garancine of spent madders.
GARANCINE - Das Garancin. - Garancine.
GAUDE, Vaude, Herbe à jaunir, L'herbe de Reseda luteola. - Der Wau, das Streichkraut. - Weld, wold, dyer's weed, woad.
GAZ d'houille. - Das Steinkohlengas. - Coal-gas.
GÊNET des teinturiers, Génestrole. - Der Faerberginster, das Geniste. - Dyer's broom.
GLYCÉRINE. - Das Glycerin, Oelsüss - Clycerine.
GOBELINS, Tapis teints en écarlate. - Die Gobelins, die Scharlachtapeten. Gobeline-carpets, scarlet-tapestry.
GOMMAGE. - Das Gummiren - Gumming.
GOMME. - Der Gummistoff, das Gummi, das Milchharz. - The gum.
GOUDRON. - Der Theer. - Tar.
GRAISSER la laine, huiler, ensemer la laine avant le cardage. - Einfetten, Einschmelzen, schmieren, fetten, schmalzen, schmaelzen. - To oil.
GRENAILLES. - Die Granalien, das gekoernte Metall. - Granulated metal.
GYPSE, Pierre à plâtre, Chaux sulfatée. - Der Gips, Gyps. - Gypsum, plaster of Paris, parget-stone.

H

HUILE DE LIN. - Das Leinoel. - Linseed-oil, lintseed-oil.
HYDRAULIQUE. - Hydraulisch, Wasser. - Hydraulic.
HYDROCHLORATE, Hydro-muriate. - Voy. Chlorhydrate.
HYDRO-EXTRACTEUR, Toupie mécanique - Die Centrifugaltrockenmaschine. - Centrifugal drying-engine.
HYDROGÈNE carboné. - Das Kohlenwasserstoffgas. - Carburetted hydrogen-gas
HYDRO-SILICATE de Zinc. - Das Kieselzinkerz, Kieselgalmei. - Hydrous silicate of Zinc.
HYDROSULFATE de chaux. Syn. de Gypse.
HYPOSULFITE de soude - Das unterschwefligsaure Natron - Hyposulphite of soda.

I

IMPERMÉABLE par l'eau. - Wasserdicht. - Water-proof.

IMPRESSION. - Das Drucken. - Printing.

IMPRIMER des gravures, des tissus, les livres, etc. - Drucken, abdrucken, abziehen. - To print.

IMPRIMEUR. - Der Drucker. - Printer.

INDIENNE, l'étoffe de coton à imprimerie. - Der Druck-Kattun. - Printer's cotton, calico.

INDIENNEUR. - Der Kattun-Drucker. - Calico-Printer.

INDIGO bleu. - Der blaue Indigo. - Blue Indigo.

INDIGOTERIE. - Die Indigofabrik. - Indigotery.

INDIGOTINE. - Das Indigblau, der Indigofarbstoff. - Indig-blue, indigotine.

INDUSTRIE cotonnière, Industrie des cotons. - Die Baumwollenindustrie. - Cotton-manufactury.

J

JASPÉ,E, dit d'une étoffe qui imite le jaspe. - Jaspirt (d. i. feinflammig melirt). - Diaspred, sprinkled.

JAUNE de chrôme, Chrômate de plomb. - Das Chromgelb. Chrome-yellow.

JUS de tannée. - Die rothe Beitze, saure Lohbrühe. - Ooze.

JUTE, Fil de jute, Chanvre des Indes. - Der Judhanf, Jutehanf, Pahthanf. - Jute, paut-hemp, indian grass, chinese hemp, gummy fibre.

K

KALIUM. Voy. Potassium.

KERMÈS, Graines d'écarlate, les insectes séchés coccus ilicis. - Die Kermeskoerner, Scharlachbeeren, Scharlachlaeuse. - Kermesgrains, alkermes.

KILOGRAMME. - Das Kilogramm. - Kilogramm.

KILOMÉTRIQUE. - Kilometrisch. - Kilometrical.

L

LABORATOIRE - Der Arbeitsraum, das Laboratorium. - Laboratory, work-room.

LAINE. - Die Wolle, Schafwolle. - Wool.

LAITON jaune. - Der Gelbguss, das eigentliche Messing. - Yellow brass.

LANIÈRE ou Ruban de cire. - Das Wachsband. - Ribbon of wax.

LAQUE de boule, faite avec le bois de Brésil et formée en boules. - Der Kugellack. - Round lack.

LAC-DYE, variété du Lac-lack, matière colorante de la laque en bâtons mêlée à de la résine. - Der Faerbelack - Lac-dye.

LESSIVAGE, Lessive, Lixiviation. - Das Auslaugen. - Lixiviation.

LESSIVE. - Die Lauge. - Lie.

LIN. - Der Flachs, Lein. - Flax. Line.

LISSAGE des tissus. - Das Ausziehen der Tücher nach der Breite.

LISSER. - Glaetten, Glanz geben, glanzen.-To sleek, to smooth, to glaze.

LISSOIR pour glacer les tissus de coton, le papier, etc. - Die Glaettmaschine, Glaenz maschine, Glaenze. - Glazing-machine, satining-apparatus, polisher.

LITHARGE. - Die Glaette, Bleiglaette. - Litharge.

LITRE - Das Liter. - Litre.

LUSTRE - Brosse roide à feutrage - Die Walkbürste. - Felting-brush.

LUSTRER, Calandrer, Cylindrer, Satiner. - Kalandern, cylindriren. - To calender.

M

MAGNÉSIE. - Die Talkerde, Bittererde. - Magnesia, talk-earth.

MAGNÉSITE. - Der Magnesit, Talkspath, Brunnerit. - Magnesite.

MAILLET - Der Schlaegel, Kloepfel, Klüppel. - Mallet.

MANGANATE de cuivre. - Das Kupfermanganerz. - Cupreous manganese.

MANGANÈSE, Manganaise. - Der Braunstein, das Manganerz. - Manganese.

MAROQUIN. - Der Saffian, Maroquin, das Maroccoleder. - Morocco-leather.

MASTIC. - Der Kitt. - Putty, cement, mastic.

MATIÈRE colorante, Pigment. - Der Farbstoff, das Pigment. - Colouring-matter.

MERCURE, Argent vif, Vif-argent. - Das Quecksilber, der Merkur. - Mercury, quick-silver.

MÉRINOS, étoffe croisée de laine-longue. - Der Merino. - Marrino, merino, tweeled bombazet.

MESTICA, Mestèque, Grana fine, la cochenille fine. - Die Mesteck-Cochenille, Mestica-Cochenille. - Mastique cochineal.

MÈTRE. - Der Meter. - Metre

MI-CUIT,E, dit de la soie. - Halbgekocht. - Half-boiled or half-scoured.

MINERAI, Mine. - Das Erz. - Ore.

MINIUM, Mine anglaise, mine orange. - Die Mennige, das rothe Bleioxyd. - Red lead. - orange-mine.

MISE en carte, Opération de mettre le patron en carte. - Das Patroniren, Ausnehmen, Absetzen, Musteraussetzen, Musternehmen. - Designing.

MOIRAGE, une opération d'apprêt. - Das Moiriren, Waessern. - Watering, tabbying.

MOIRE, Moirée, Etoffe moirée. - Das moirirte Zeug, Moiré, das Mohazeug, der Mohr. - Mohair, watered stuff, moreen.

MOQUETTE, Mocade, Moucade. - Der wollene Sammt, Tripsammt. - Mockadoes.

MORDANÇAGE, application d'un mordant. - Das Beizen. - Mordanting.

MORDANCER. - Beizen mordanciren. - To mordant.

MORDANT. - Das Beizmittel, die Base, Beize. - Mordant. ooze.

MORDORÉ. - Braunroth. - Brownish red, bay.
MOULIN à fouler, Foulon. - Die Walkmühle. - Fulling-mill.
MOUSSELINE - Das Nesseltuch. - Nettlecloth, muslin.

N

NICKEL antimonié. - Der Antimonnickel. Antimonial nickel.
NITRATE d'argent, Pierre infernale. - Das salpetersaure Silberoxyd, der Hoellenstein. -Nitrate of silver, lunar caustic.
NIVRE, Salpêtre, Nitrate de potasse, Potasse nitratée. - Der Salpeter, Kalisalpeter, das salpetersaure Kali. - Nitre, saltpetre, nitrate of soda.
NITROBENZOLE, Nitrobenzine, Essence de mirbane, Essence d'amandes amères artificielle. - Das Nitrobenzin, Nitrobenzol, künstliche Bittermandeloel. - Nitro-benzole, nitro-benzine.
NITROGÈNE. - Der Stickstoff. - Nitrogen.
NIVEAU, état d'un plan horizontal, etc. - Die waagrechte Lage einer Ebene oder Linie, das Niveau, der Horizont. - State of a horizontal plane or line, level, horizon.
NOIR. - Das Schwarz, die Schwaerze. - Black.
NOPAGE, Epinçage, Epincelage, Epoutissage, Epeutissage. - Das Noppen, Belesen. - Burling.
NOPER, Énouer, Épincer, Époutier, Époutir, Épeutir. - Noppen, Belesen. - To Burl, to cull, etc.
NOPEUR EUSE, Épinceur euse. Époutisseur euse. - Der Nopper, die Nopperin. - Burler, Picker.

O

OCRE jaune, Jaune de montagne, Terre jaune. - Der gelbe Ocher, gelbe Eisenocher, das Berggelb, der ocherige Gelbeisenstein. - Yellow ochre, yellow iron-ochre, mountain-yellow.
OCTAÈDRE. - Das Oktaëder, Achtflach. - Octaedron or octahedron.
OPÉRER la fusion. - Schmelzen. - To smelt.
OR. - Das Gold. - Gold.
OURDIR la chaîne. - Scheren, schieren, schweifen. - To warp.
OURDISSAGE. - Das Kettenscheren, Kettenaufschlagen, Zetteln.-Warping.
OURDISSOIR. - Der Scherrahmen, Schweifrahmen, Anschweifrahmen, Zettelrahmen, Schweifstock, die Schermühle. - Warp-mill. warping-mill.
OURLER. - Saeumen. - To seam.
OUTIL. - Das Werkzeug. - Tool.
OUTREMER. - Das Ultramarin, das Lasurblau. - Ultramarine.
OUVRIER. - Der Arbeiter. Handwerker. - Workman.
OXACIDE - Die Sauertsffsaeure. - Oxigenated acid.
OXALATE de protoxyde de fer, Protoxalate de fer. - Das sauerkleesaure Eisenoxydul. - Protoxalate of iron.
OXYDE, Oxyde. - Das Oxyd. - Oxid.
OXYGÈNE. - Der Sauerstoff. - Oxygen.

P

PEROXYDE. Voy. sous Oxyde.

PHOSPHATE de cuivre. - Das Phosphorkupfererz. - Phosphate of copper.

PHOSPHORE rouge. - Der rothe Phosphor. - Amorphous phosphorus.

PILE. - Der Walkstock. - Fulling stock, stock

PLOMB aigre. - Das Hartblei, Antimonblei. - Hard lead.

Plomb blanc, Blanc de plomb, Céruse. - Das Bleiweiss. - White lead.

Plomb chromaté. - Das chromsaure Bleioxyd, Rothbleierz. - Chromate of lead.

POIX. - Das Pech. - Pitch.

POMPE foulante. - Die Druckpumpe, der Drucksatz. - Forcing-pump, forcing-set.

PONCE, Pierre ponce, Lave pumicée. - Der Bimsstein. - Pumice, pumice-stone.

PORPHYRE brun, Porphyre brun antique. - Der braune Porphyr. - Brown porphyry.

POTASSE. - Die Pottasche. - Potash.

PROCÉDÉ d'enlevage. - Der Aetzdruck. - Chemical discharge works.

PROTO-ACÉTATE de fer. - Aeétate de Protoxyde de fer. - Das essigsaure Eisenoxydul. - Proto-acetate of iron.

PROTOCHLORURE de cuivre. - Das Kupferchlorid. - Protochloride of copper.

Protochlorure de fer. - Das Eisenchlorür. - Protochloride of iron.

Protochlorure de mercure, Sublimé corrosif. - Das Quecksilberchlorid, aetzende Quecksilbersublimat. - Protochlorure of mercury, corrosive sublimate.

PROTOSULFURE de mercure, Vermillon. - Das Quecksilbersulfuret, der Zinnober. - Protosulphide of mercury, cinnabar.

PROTOXYDE de cuivre - Das Kupferoxyd. - Peroxide of copper.

PRUSSIATE de potasse, Cyanure de potassium. - Das Cyankalium, blausaure Kali. - Prussiate of potash, cyanide of potash.

PYRITE. - Der Kies, Pyrit. - Pyrites.

Q

QUARZ agathe pyromaque. - Der Feuerstein. - Flint.

QUERCITRINE Jaune de Quercitron. - Das Quercitrin. - Quercitrin.

QUERCITRON. - Die Quercitronrinde. - Yellow-oak, quercitron.

R

RAMER le drap à séchage. - Aufrahmen. - To tenter.

RÉIMPOSER les pages. - Die Kolumnen umschiessen. - To impose anew the pages.

ROCOU, Roucou, Roukou, Anetto. - Der Orlean. - Annotto, anoto.

ROUGE. - Das Roth, die rothe Farbe. - Red, red pigment.

Rouge d'aniline. - Das Anilinroth. - Aniline-red

Rouge d'application. - Das Tafelroth. - Topical red.

Rouge turc, Rouge d'Andrinopel, Rouge des Indes. - Das Türkischroth, Adrianopelroth, Merinoroth. - Turkey-red, Adrianopel-red.

ROUGIR en blanc le fer. - Schweisswarm oder weissglühend machen. - To give welding heat.

ROUILLE. - Der Rost. - Rust.

Rouille de cuivre. - Der Kupferrohstein. - Coarse metal, copper-rost.

S

SAFRAN bâtard, Safranum, Carthame. - Die Safflorpflanze, der falsche Safran, die Faerberdistel. - Carthamus, safflower.

Safran des Indes, Souchet des Indes. - Die Curcuma, Gelbwurzel. - Turmeric, curcuma.

SALMIAC, Ammoniaque muriaté. - Der Salmiak. - Sal-ammoniac, muriate of ammonia.

SALPÊTRE, Nitre, potasse nitratée, azotate de potasse. - Der Salpeter, Kalisalpeter. - Saltpetre. nitre, nitrate of potash.

Salpêtre de houssage. - Der Kehrsalpeter, Gaysalpeter, die Gayerde. Swept saltpetre.

Salpêtre raffiné. - Der raffinirte Salpeter, gereinigte Salpeter. - Refined nitre.

SANDARAC, Réalgar. - Der Sandarach, Realgar. - Realgar, red arsenic.

SAVON à base de potasse. - Die Kaliseife. - Potash-soap.

Savon de coco. - Die Cocosnussoelseife. - Cocoa-soap.

Savon jaune de résine. - Die gelbe Harztalgseife. - Yellow soap.

Savon de résine. - Die Harzseife. - Rosin-soap, resin-soap.

SCHISTE. - Der Schiefer. - Slate.

Schiste argileux. - Der Thonschiefer. - Clay-slate.

SEAU. - Der Eimer. - Bucket.

SEBILE, Gamelle. - Der Waschtrog, Sichertrog. - Basin for chimming or vanning ore sand.

SÉCHOIR, Sécherie, Étendoir, Étendage. - Das Trockenhaus, Haenghaus, die Haenge. - Drying-house.

Séchoir à cylindre. - Die Trockenmaschine, Dampftrockenmaschine. - Steam-chest.

Séchoir, Étendoir. - Das Trockenhaus, der Trockenboden. - Drying-house, drying-room.

Séchoir, Étuve. - Die Trockenstube. - Drying-stove, stove, hot-flue.

SEL. - Das Salz. - Salt.

Sel amer, Sulfate de magnésie. - Das Bittersalz, das englische Salz. - Bitter-salt.

Sel ammoniac. - Der Salmiak. - Sal-ammoniac.

Sel d'étain. - Das Zinnsalz. - Tin-salt.

Sel d'oseille, Bioxalate de potasse - Das Sauerkleesalz. - Salt of sorrel.

Sel de soude, Cristaux de soude, Carbonate de soude. - Das Sodasalz. Soda-salt.

SERPENTIN. - Das Schlangenrohr. - Serpentine-pipe.

SILICATE. - Das kieselsaure Salz, Silicat. - Silicate.

Silicate de chaux. - Der kieselsaure Kalk. Silicate of lime.

SILLICIEUX. - Kieselhaltig. - Silicious.

SOPHISTICATION, Sophistiquerie. - Die Verfaelschung. - Sophistication.

SOUDE, protoxyde de sodium. - Das Natron. - Soda

SOUDURE, Soudage. - Die Loethung. - Soldering, sodering.

SOUFRE. - Der Schwefel. - Sulphur.

Soufre en fleurs, Fleurs de soufre. - Die Schwefelblumen, Schwefelblüthe. - Sublimed sulphur, flowers of sulphur.

SOUPAPE à air, Soupape armosphérique. - Das Luftventil. - Atmospherical valve, air-valve.

SUBLIMÉ corrosif, Protochlorure de mercure. - Das aetzende Queck-silber-Sublimat, das Quecksilberchlorid. - Corrosive sublimate, protochloride of mercury.

SULFATE. - Das schwefelsaure Salz. - Sulphate.

Sulfate d'alumine. - Die schwefelsaure Thonerde. - Sulphate of aluminia.

Sulfate de potasse - Das schwefelsaure Kali. - Sulphate of potash.

SULFITE. - Das schwefligsaure Salz. - Sulphite.

Sulfite de soude. - Das schwefligsaure Natron. - Sulphite of soda.

SULFURE. - Das Sulphuret. - Sulphuret.

Sulfure de fer. Das Schwefeleisen. Sulphuret of iron.

SUMAC. - Der Sumach, Schmack. - Sumac.

T

TACHE. - Der Flecken. - Stain.

TAMBOUR, Cylindre. - Die Walze, Trommel. - Roller, roll, cylinder.

TAMIS de soie. - Das Seidensieb. - Silk-sieve.

TANNIN, Acide tannique. - Das Tannin, Die Gerbsaeure, der Gerbstoff. - - Tan, tannic acid.

TEINDRE. - Faerben. - To dye, to tinge.

TEINTURE avec réserve. - Das Faerben mit Reservagen. - Dyeing. with resists.

TOILE crêmée, toile de lin de fil demi-blanchi. - Das Leinen aus halbgebleichtem Garn. - Cream-coloured linen

TONNE au noir, Bouillon noir. - Die Eisenbeize, Schwarzbeize, Eisenbrühe. - Iron-liquor.

TORDRE, - Drehen, zusammendrehen. - To twist, to twine..

TREMPE, Mouillage. - Das Anfeuchten. - Wetting.

TREMPER, Mouiller. - Anfeuchten, feuchten, netzen. - To wet.

TRIAGE. - Délissage des chiffons. - Sortiren. - Sorting,

TUYAU, Tube, Conduit. - Die Roehre, das Rohr. - Pipe, tube.

Tuyau en fonte. - Die gusseiserne Roehre. - Cast iron pipe.

U

ULTRAMARINE, Outremer. - Das Ultramarin. - Ultramarine.
UNIFORME. - Gleichmaessig, gleichfoermig. - Uniform.
USINE. - Die Hütte, das Hüttenwerk. - Work.

V

VAPEUR. - Der Dampf. - Steam.
Vapeur à basse pression. - Der Tiefdruckdampf, Niederdruckdampf. - Low-pressure steam.
VARECH, Varec, Goëmon. - Der Varek, eine Seepflanze, welche durch Calcination die Vareksoda liefert. - Varec, a seaplant by the incineration of which a sort of soda is manufactured.
VARLOPE. - Der Hebel mit Nase. - Plane with handle.
VASE. - Das Gefaess. - Vessel.
Vase. - Der Schlamm, die Schlaemme. - Slime.
VELOURS. - Der Sammt. - Velvet.
VENTILATEUR. - Das Windrad, der Windfang, der Ventilator. - Ventilator.
Ventilateur à force centrifuge. - Der Centrifugalventilator, Ventilator, die Wettertrommel. - Centrifugal ventilator, fan, fanner.
VERDET, Vert-de-gris, sous-acétate de cuivre. - Der Grünspan. - Verdigris.
Verdet crystallisé, Vert distillé, Vert en grappes, Cristaux de Vénus. - Der krystallisirte Grünspan. - Crystallized verdigris.
VERT de Brunswic, couleur verte préparée de cuivre. - Das Braunschweigergrün. - Brunswick green.
Vert. - Grün. - Green.
VIF-ARGENT, Mercure. - Das Quecksilber. - Quicksilver, mercury.
VITRIOL. - Der Vitriol. - Vitriol.
Vitriol blanc, Vitriol de zinc, Vitriol de Goslar. - Der weisse Vitriol, Zinkvitriol. - white vitriol, zinc-vitriol.
Vitriol vert, Vitriol de fer, Couperose vert. - Der grüne Vitriol, Eisenvitriol. - Green vitriol.

X

XANTHINE. - Das Krappgelb, Xanthin. - Xanthine.

Z

ZINC. - Das Zink, der Spiauter. - Zinc, spelter.
Zinc carbonaté, Smithsonite, Calamine. - Der Galmei, Zinkspath, Smithsonit. - Carbonate of zinc, calamine.
Zinc sulfuré, Blende. - Die Zinkblende, Blende. - Sulphuret of zink, black-jack.