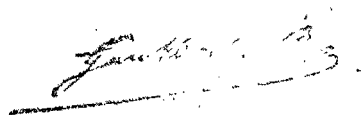


LA TANNERIE

ÉTUDE, PRÉPARATION ET ESSAI DES MATIÈRES PREMIÈRES
THÉORIE ET PRATIQUE
LES DIFFÉRENTES MÉTHODES ACTUELLES DE TANNAGE
EXAMEN DES PRODUITS FABRIQUÉS

*Tous les exemplaires de LA TANNERIE devront être revêtus
de la signature du Fondateur de l'Encyclopédie Industrielle
et de la griffe du Libraire.*



ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE

Fondée par M.-C. LECHALAS, Inspecteur général des Ponts et Chaussées en retraite

LA TANNERIE

ÉTUDE, PRÉPARATION ET ESSAI DES MATIÈRES PREMIÈRES
THÉORIE ET PRATIQUE DES DIFFÉRENTES MÉTHODES ACTUELLES DE TANNAGE
EXAMEN DES PRODUITS FABRIQUÉS

PAR

LOUIS MEUNIER

*Chef des Travaux de Chimie
à l'Université de Lyon*

PROFESSEUR A L'ÉCOLE FRANÇAISE DE TANNERIE

CLÉMENT VANEY

*Agrégé de l'Université
Docteur ès sciences*

PROFESSEUR A L'ÉCOLE FRANÇAISE DE TANNERIE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

Léo VIGNON

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE LYON

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE ET DE L'ÉCOLE FRANÇAISE DE TANNERIE

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES, ETC.

55, quai des Grands-Augustins

—
1903
—

Tous droits réservés

INTRODUCTION

On désigne d'une manière générale sous le nom de *tannage*, l'ensemble des opérations ayant pour but de transformer la peau des animaux en une substance imputrescible qui constitue le *cuir*. En dehors de sa résistance à la putréfaction, le cuir doit posséder un certain nombre de propriétés physiques qui peuvent d'ailleurs varier suivant les usages auxquels il est destiné ; par exemple, les cuirs destinés à la fabrication des semelles de chaussures doivent être imperméables, fermes, leur tannage ne doit pas être modifié par l'action prolongée de l'eau ; au contraire, les cuirs destinés à la fabrication des gants, devront surtout être caractérisés par leur grande souplesse.

L'action produite sur la peau par le tannage, peut être plus ou moins accentuée, la liaison entre les fibres de la peau et la substance employée pour les rendre imputrescibles peut être plus ou moins intime, c'est ainsi que les cuirs tannés à l'écorce ne se transforment pas en gélatine sous l'action de l'eau bouillante, tandis que les peaux tannées à l'alun sont susceptibles de subir assez facilement cette modification.

La seule propriété commune à toutes les variétés de cuirs est donc l'imputrescibilité, c'est une qualité absolument nécessaire à laquelle viennent s'adjoindre un certain nombre de caractères dépendant de la destination du produit fabriqué. Les peaux qui sont livrées au tanneur pour être transformées en cuir, ne se présentent pas sous la même forme ; celles qui sont fournies par les boucheries de la région sont à l'état de peaux fraîches, elles sont conservées jusqu'au jour de leur mise en travail par le salage ; celles qui sont de provenance étrangère, sont conservées en vue de leur transport, par la dessiccation simple ou combinée au salage, et par quelques autres procédés spéciaux.

En arrivant à la tannerie, ces diverses catégories de peaux devront être débarrassées des substances étrangères qui les souillent (sang, crotte, lymphé, etc.) ainsi que des produits employés pour leur conservation, c'est là le but de l'opération désignée sous le nom de *trempe* ou *réverdissage*.

A cette opération fait suite l'*épilage* ou *ébouillage*, qui a pour but de séparer de la peau proprement dite, l'épiderme et les productions épidermiques comme les poils et la laine.

L'*écharnage*, qui est effectué après l'épilage, élimine les chairs et les graisses adhérentes à la peau qui gêneraient l'action des liquides tannants.

Comme nous le verrons ultérieurement, la plupart des méthodes qui sont employées pour l'épilage font usage de la chaux ; il est absolument indispensable d'éliminer cette chaux avant d'effectuer le tannage, tel est le but des différentes méthodes de *purge de chaux*.

A ce moment, la peau est préparée pour être tannée. Les substances mises en jeu pour la purger de chaux ont eu généralement pour effet de la *gonfler*, c'est-à-dire d'ouvrir le tissu de la peau dans toute son épaisseur, de séparer les unes des autres les fibres des faisceaux du derme, autrement dit de la placer dans les meilleures conditions possibles pour l'absorption de la substance devant produire le tannage.

La transformation de la peau en cuir peut être obtenue de différentes manières :

1^o *Par le tannage proprement dit*, au moyen des produits végétaux à tannin, ceux-ci étant employés soit à l'état solide en présence de l'eau, soit sous forme de jus et d'extraits, soit enfin à l'état solide avec intervention simultanée de solutions d'extraits. Ces trois modes opératoires constituent : le *tannage à la fosse*, le *tannage aux extraits* et le *tannage mixte*.

2^o *Par le tannage au chrome*, qui est réalisé, soit en plaçant la peau dans une solution d'un sel basique de chrome (*Procédé à un bain*), soit en l'imprégnant d'abord d'une solution d'acide chromique que l'on ramène ensuite, par réduction, à l'état d'oxyde de chrome (*Procédé à deux bains*).

3^o *Par le tannage à l'alun*, qui peut être mis en pratique dans la *mégisserie* et dans le *hongroyage*. Dans la mégisserie, le tannage est obtenu à l'aide d'un mélange d'alun, de sel marin, de farine et de jaune d'œuf. Dans le hongroyage, les peaux sont soumises tout d'abord à l'action d'un mélange d'alun et de sel, puis elles sont ensuite saturées de suif.

4^o *Par le tannage à l'huile ou chamoiserie*, qui consiste à travailler les peaux avec un mélange d'huiles de poissons et d'animaux marins, les soumettant ensuite à une oxydation au contact de l'air. L'excès d'huile est éliminé après le tannage sous forme d'une matière grasse émulsionnée constituant le *moellon*, que l'on utilise pour la fabrication du *dégras* des corroyeurs.

Les cuirs tannés au tanin et ceux qui sont tannés au chrome doivent subir un certain nombre d'opérations désignées sous le nom général de *corroyage*, qui ont pour but de leur communiquer des qualités marchandes aussi avantageuses que possible, ainsi que les propriétés nécessitées par leur destination. Les différentes formes sous lesquelles on trouve dans le commerce les cuirs ayant subi le tannage proprement dit, sont :

1° *Les cuirs forts* destinés à la fabrication des semelles des chaussures solides, ils sont préparés à partir de peaux de bœuf et sont caractérisés par leur épilage effectué à l'échauffe. Ils sont tannés généralement à l'écorce ; leur corroyage est très simple et consiste en un martelage énergique ayant pour but d'augmenter leur fermeté, leur consistance et par conséquent leur imperméabilité.

2° *Les cuirs lissés*, qui sont destinés à la confection des semelles de chaussures fines. Ils sont préparés avec des peaux de vache ou de bœuf épilées au moyen de la chaux. Ils sont généralement tannés à l'écorce, mélangée ou non avec du bois de châtaignier. Leur corroyage est un peu plus compliqué que celui du cuir fort et consiste en un certain nombre d'opérations mécaniques ayant pour but d'enlever les parties filamenteuses du côté chair, de rendre le cuir plus dense et plus uniforme, de lisser sa surface, aussi bien du côté chair que du côté fleur.

4° *Les cuirs à courroies*, qui sont préparés de la même manière que les cuirs lissés. Afin d'empêcher les courroies d'être hygrométriques, et par conséquent, de se relâcher ou de se resserrer suivant l'état atmosphérique, les cuirs sont imprégnés fortement de suif, qui a en outre pour effet de leur communiquer une grande souplesse.

4° *Les cuirs molleterie* destinés surtout à la fabrication des tiges et des empeignes de souliers, à la carrosserie et au harnachement. Ils sont caractérisés par une grande souplesse qui leur est communiquée par l'incorporation de dégras. Les cuirs molleterie sont tannés à l'écorce ou aux extraits. Les principales variétés de cuir molleterie sont : les cuirs de vache et de veau qui peuvent être corroyés en blanc, en noir ou en couleur, ou bien encore sous forme de cuirs cirés ; les peaux de chèvre et de mouton qui peuvent être transformées en cuirs mats, lissés ou grainés.

5° *Les cuirs vernis* également destinés à la fabrication des chaussures, à la carrosserie et au harnachement. Ils sont préparés à partir des cuirs de cheval, de vache, de veau, etc. Ils sont tannés à l'écorce ou avec des substances tannantes exotiques ; leur corroyage est caractérisé par le dépôt d'une couche de vernis soit sur le côté fleur, soit sur le côté chair.

6° *Les cuirs destinés à la maroquinerie* sont généralement tannés

au sumac ; on emploie dans ce cas les peaux de chèvre et de mouton ; elles sont teintes après tannage à l'aide de colorants artificiels.

Le tannage au chrome est appliqué actuellement à un grand nombre de variétés de cuirs et principalement pour le tannage de la chèvre et du mouton, pour les courroies, pour le veau destiné aux chaussures, etc.

La mégisserie s'applique surtout aux peaux d'agneau et de chevreau pour la ganterie. La mégisserie du veau pour la confection des tiges de chaussures fines a pris également un grand développement depuis quelques années, aux dépens de l'industrie du veau ciré qui était de première importance.

Le hongroyage fournit des cuirs utilisés dans le harnachement.

La chamoiserie prépare des peaux destinées à la confection des gants de cavalerie et au nettoyage des vernis, de l'argenterie, etc.

Dans cet ouvrage, nous n'envisagerons que l'étude théorique et raisonnée des différentes opérations mises en œuvre dans la fabrication de chacune des variétés de cuir. Nous étudierons également la préparation et l'analyse des matières premières se rapportant à cette industrie. Il comprendra donc l'ensemble des cours de Chimie et d'Histoire Naturelle appliqués à la Tannerie, ainsi que le cours d'Analyse que nous enseignons à l'École Française de Tannerie. Nous ne décrirons de la fabrication proprement dite, que les parties nécessaires à une facile compréhension des différents chapitres, et nous laisserons intentionnellement de côté la partie exclusivement technique, comme le corroyage par exemple.

Nous espérons que notre travail pourra rendre quelques services à nos élèves ainsi qu'aux industriels français désireux de se mettre au courant des recherches scientifiques effectuées soit en France, soit à l'étranger sur cette importante fabrication. Il leur permettra en outre de prendre connaissance des méthodes analytiques actuellement adoptées pour l'essai des matières premières et des produits fabriqués ; à ce point de vue nous nous sommes efforcés de décrire fidèlement les méthodes les plus exactes et les plus généralement admises dans les laboratoires d'analyse.

Nous avons indiqué aussi exactement que possible la bibliographie des questions étudiées, afin de permettre au lecteur de compléter rapidement celles qui l'intéresseraient spécialement. Parmi les ouvrages qui nous ont été les plus précieux pour la rédaction de notre travail, nous citerons :

Praxis und Theorie der Leder Erzeugung de Josef. Jettmar (1) ;

(1) Julius Springer, éditeur. Berlin (1901).

A Text Book of Tanning de Procter ;
Leather Industries Laboratory Book de Procter (1) ;
Gerberei Chemie de Schröder (2) ;
The Manufacture of Leather de Davis (3) ;
Handbuch der Chromgerbung de Josef. Jettmar (4) ;
La Fabrication et le Commerce des Cuirs et des Peaux (Etudes publiées sous la direction de C. Vincent) (5) ;
Le Traité pratique de la Fabrication des Cuirs de Villon (6) ;
L'Industrie des Cuirs et des Peaux de F. Jean (7) ;
La Chimie Analytique des Matières grasses de F. Jean (8) ;
Rapport de M. Placide Pelterceau sur la classe 89, Cuirs et Peaux, de l'Exposition universelle internationale de Paris 1900, etc., etc.

Parmi les périodiques français et étrangers auxquels nous nous sommes adressés, nous pouvons indiquer principalement :

Dingler's Polytechnisches Journal ;
The Journal of the Society of Chemical Industry ;
The Leather Trades Review ;
The Leather Manufacturer ;
Der Gerber ;
Collegium ;
Le Moniteur Scientifique du Dr Quesneville ;
Les Annales de Chimie Analytique ;
Le Bulletin du Syndicat général de l'Industrie des Cuirs et Peaux de la France ;
La Halle aux Cuirs, etc., etc.

Nous adopterons pour la division en chapitres l'ordre suivant :

Chapitre I. — Etude de la peau.

Chapitre II. — Préparation des peaux pour le tannage.

Chapitre III. — Etude du tanin et des végétaux tannants.

Chapitre IV. — Fabrication des extraits. Recherche qualitative et quantitative du tanin.

Chapitre V. — Tannage au tanin.

Chapitre VI. — Tannage minéral.

Chapitre VII. — Tannage à l'huile.

(1) Spon, éditeur. Londres (1898).

(2) Günther, éditeur. Berlin (1898).

(3) Carey Baird, Philadelphie et Sampson Low, Maiston. Londres, éditeurs (1897).

(4) Schulze, éditeur. Leipzig (1900).

(5) 3 vol. édités par « La Halle aux Cuirs ». Paris.

(6) Baudry, éditeur. Paris (1889).

(7) Gauthier-Villars et Masson, éditeurs. Paris.

(8) Edmond Roussel, éditeur. Paris (1892).

Chapitre VIII. — Teinture des cuirs.

Chapitre IX. — Compléments.

Qu'il nous soit permis d'offrir ici l'expression de toute notre gratitude au Syndicat général de l'Industrie des Cuirs et Peaux de France, fondateur de l'Ecole française de Tannerie, pour la sollicitude avec laquelle il a facilité nos travaux depuis la création de cette Ecole; nous avons eu recours souvent aux connaissances de plusieurs de ses Membres, nous espérons d'ailleurs qu'ils voudront bien nous transmettre les observations et les critiques nécessaires pour corriger les imperfections de notre ouvrage.

Nous adressons également nos plus vifs remerciements à M. M.-C. Lechallas, Directeur de l'Encyclopédie Industrielle, qui a bien voulu accueillir ce livre, et dont les conseils nous ont été précieux pendant sa rédaction.

Lyon, le 1^{er} décembre 1902.

L. MEUNIER.

C. VANEY.

ABRÉVIATIONS

- Bul. Soc. Chim.* : Bulletin de la Société chimique de Paris.
Monit. Quesn. : Moniteur Scientifique du Dr Quesneville.
Compt. Rend. : Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.
Ann. Chim. phys. : Annales de chimie et de physique.
Ann. Chim. anal. : Annales de Chimie analytique.
Bul. Synd. gén. : Bulletin du Syndicat général de l'Industrie des cuirs et peaux de la France.
H. a. C. : Halle aux Cuirs.
Brev. : Brevet français.
Brev. all. : Brevet allemand.
Brev. ang. : Brevet anglais.
Brev. am. : Brevet américain.
Journ. Soc. Chem. Ind. : Journal of the Society of Chemical Industry.
Journ. amer. Chem. Soc. : Journal of the American Chemical Society.
Leath. Manuf. : The Leather Manufacturer.
Leath. Trad. Rev. : The Leather Trades Review.
Ber. : Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Ann. chem. ou Liebig's Ann. : Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie
Mon. f. Chem. : Monatshefte für Chemie.
Jahresb. Forts. chem. : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
Dingler's : Dingler's Polytechnisches Journal.
Journ. f. prakt. Chem. : Journal für praktische Chemie.
Zeitsch. f. ang. Chem. : Zeitschrift für anorganische Chemie.
Chem. Zeit. : Chemiker Zeitung.
Gazz. Chim. : Gazzetta Chimica Italiana.
Gerb. : Der Gerber.
-

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES PEAUX

§ 1

COMMERCE DES PEAUX

1. Origine des peaux employées en tannerie. — On désigne sous le nom de *peau*, l'enveloppe externe, le tégument du corps des Vertébrés, qui sert, chez ces animaux, comme organe de protection et de sensation.

Cette enveloppe est reliée aux muscles sous-jacents par un tissu sous-cutané très lâche, plus ou moins chargé de graisse ; elle peut en être facilement séparée et constitue alors la *déouille* ou *peau fraîche*.

Les peaux que l'on trouve sur nos marchés proviennent exclusivement de mammifères. Quelques-unes, appartenant à des animaux de petite taille, animaux domestiques (lapins) ou sauvages (putois, renard, etc.), sont classées sous le nom de *sauvages* et sont conservées en poils pour la confection de fourrures ou d'autres objets de pelletterie ; mais le plus grand nombre proviennent de la déouille de nos gros animaux domestiques : bœufs, moutons, chevaux, etc. Ces dernières constituent les matières premières de notre industrie ; elles subissent toute la série des opérations du tannage, qui les transforment en cuirs.

Dans certaines régions, on exploite comme cuirs, la peau d'autres mammifères ; ainsi en Australie, la déouille des kangaroos est très recherchée car elle donne un cuir excellent ; mais, au point de vue de l'industrie européenne, les déouilles de nos gros animaux domestiques constituent les seules matières premières.

Les peaux fraîches de bœufs et de vaches sont généralement classées, sous le nom de *cuirs verts* ; les déouilles de veaux, de moutons et de

chèvres, qui, même manufacturées sont très souples, sont classées comme *peaux*.

Ces qualificatifs n'ont pas d'ailleurs un sens bien défini, et souvent on désigne indifféremment comme cuirs verts ou peaux fraîches, toutes les dépouilles, sans distinction ; dans l'usage courant, on indique simplement le nom de l'animal domestique auquel appartient cette dépouille : les vaches étant les cuirs de vache, les veaux et les chèvres, les peaux de ces animaux.

Les peaux manufacturées en Europe ont une double origine : elles proviennent soit des dépouilles des animaux domestiques des différentes régions européennes, soit des peaux importées par les autres régions du globe.

En Europe, le nombre des animaux domestiques se répartit de la façon suivante (1) :

Espèce bovine....	116.814.245
— ovine.....	179.318.697
— caprine..	14.934.304
— chevaline.	53.622.547

Le mouvement de l'importation des cuirs dans quelques grands ports, durant ces dernières années, montre très nettement que malgré l'importance des troupeaux européens, ils ne suffisent pas à l'industrie européenne.

	Cuir	Balles	
1898	Hambourg.....	3.333.000	33.500
	Havre.....	1.524.625	»
	Anvers.....	1.269.922	»
	Liverpool.....	144.456	»
	Totaux.....	6.272.003	33.500

	Cuir	Balles	
1899	Hambourg.....	2.789.000	23.000
	Havre.....	1.062.316	»
	Anvers.....	1.082.227	»
	Liverpool.....	250.962	»
	Totaux.....	5.184.505	23.000

	Cuir	Balles	
1900	Hambourg.....	2.777.000	48.700
	Havre.....	1.443.719	»
	Anvers.....	1.247.437	»
	Liverpool.....	203.202	»
	Totaux.....	5.671.358	48.700

(1) Ce tableau et les documents suivants sont extraits du remarquable rapport de M. Placide Peltereau sur la classe 89, Cuirs et Peaux, de l'Exposition universelle internationale de Paris 1900.

N, B, Les balles importées à Hambourg se composent : soit de cuirs secs de Chine, au nombre de 120 ; soit de peaux de vachette des Indes, au nombre de 300.

Nous retrouvons cette double origine des peaux dans notre industrie française, et, au point de vue de notre commerce général, on doit donc envisager les ressources en réserve dans notre pays et les importations étrangères.

Le tableau suivant indique, au 31 décembre de chaque année, le nombre des animaux de ferme en France ; son examen permet de se rendre compte des résultats de la sécheresse exceptionnelle de l'été de 1893 sur le troupeau français, amenant une augmentation d'abatages de 1200 mille peaux de l'espèce bovine, et de la même quantité de l'espèce ovine ; elle a entraîné, par répercussion, une baisse considérable sur tous les marchés. Le cuir brut se vendit alors à des cours d'exception :

Années	Espèces						
	Chevaline	Mulas- sière	Asine	Bovine	Ovine	Porcine	Caprine
1890....	2.862.273	230.612	371.936	13.562.685	21.658.416	6.017.238	1.505.090
1891....	2.883.460	230.877	364.887	13.661.533	21.791.909	6.096.232	1.480.229
1892....	2.852.632	227.036	361.485	13.364.434	21.504.956	6.337.100	1.528.560
1893....	2.767.648	215.755	357.965	12.154.641	20.275.716	5.860.592	1.466.451
1894....	2.807.042	218.762	359.879	12.879.240	20.721.850	6.038.372	1.484.921
1895....	2.812.447	211.479	357.778	13.233.828	21.163.767	6.306.019	1.509.502
1896....	2.849.658	208.791	360.521	13.334.631	21.190.603	6.402.370	1.499.005
1897....	2.899.131	205.713	361.414	13.486.519	21.445.113	6.262.764	1.495.756
1898....	2.894.379	208.227	361.728	13.418.687	21.277.582	6.230.966	1.501.658
1899....	2.917.160	204.750	357.820	13.550.880	21.357.660	6.305.200	1.504.390

Le troupeau français constitue la réserve de nos industries, et la constance de son effectif devrait assurer la stabilité des cours du cuir brut pour des besoins normaux. Chaque année, les abatages des animaux domestiques de différentes espèces se répartissent de la façon suivante :

Espèce bovine	{	Bœufs, vaches et taureaux.....	1 950.415
		Génisses.....	187.436
		Veaux.....	3.522.319
Espèce ovine	{	Moutons et brebis.....	6.997.632
		Agneaux.....	1.434.448

Espèce porcine	} Pores.....	4.792.930
		Cochons de lait.....
Espèce caprine	} Boucs et chèvres.....	98.630
		Chevreaux.....
Espèce chevaline		52.019
Espèce mulassière		1.368
Espèce asine		2.487

Mais, outre ces 20 millions de peaux indigènes, grandes ou petites, qui représentent le minimum de la production française, nous recevons annuellement un grand nombre de peaux exotiques. Leur importation pour l'année 1899, est résumée dans les deux tableaux suivants, où les pays de provenance sont classés d'après leur importance pour notre commerce.

Importation en France des grandes peaux brutes, en kilogrammes, pour l'année 1899.

<i>Pays étrangers</i>			
Brésil.....	6.590.722	Etats-Unis.....	425.763
Uruguay.....	4.228.510	Colombie.....	313.137
Indes anglaises.....	4.016.427	Turquie.....	289.385
République Argentine.....	3.820.956	Suède.....	274.050
Allemagne.....	2.927.710	Australie.....	272.871
Chine.....	2.565.942	Autriche.....	264.507
Belgique.....	2.442.961	Indes hollandaises.....	161.322
Chili.....	1.955.167	Cuba et Porto-Rico.....	147.010
Angleterre.....	1.566.469	Russie.....	121.572
Pays-Bas.....	1.474.707	Possessions anglaises d'A-	
Pérou.....	1.181.900	frique orientale.....	120.036
Suisse.....	1.145.685	Haiti.....	89.706
Italie.....	735.258	Norvège.....	87.543
Danemark.....	569.066	Autres pays étrangers.....	337.031
Egypte.....	563.531	Zone franche.....	161.388
Maroc.....	514.001	Total.....	39.364.393
<i>Colonies et pays de protectorat</i>			
Indo-Chine.....	930.125	Martinique.....	76.687
Madagascar et dépendan-		Autres colonies et pays de	
ces.....	630.631	protectorat.....	154.399
Algérie.....	481.235	Total.....	2.374.669
Tunisie.....	401.592		
En résumé :			
Pays étrangers.....			39.364.393
Colonies et pays de protectorat.....			2.375.669
		Total.....	41.739.062

Importation en France de petites peaux brutes, en kilogrammes, pour l'année 1899.

<i>Pays étrangers</i>			
Turquie.....	3.308.527	République Argentine.....	422.602
Allemagne.....	1.937.305	Belgique.....	384.768
Maroc.....	1.374.409	Pays-Bas.....	380.021

Russie.....	1.332.278	Chine.....	214.466
Autriche.....	1.103.186	Tripoli.....	186.304
Italie.....	978.182	Uruguay.....	104.690
Espagne.....	633.023	Bulgarie.....	89.460
Suisse.....	626.949	Etats-Unis.....	88.693
Angleterre.....	624.367	Brsil.....	27.003
Chili.....	573.915	Autres pays étrangers.....	844.603
Indes anglaises.....	503.133	Total.....	15.734.884

Colonies et pays de protectorat

Algérie.....	1.656.134
Tunisie.....	319.965
Autres colonies et pays de protectorat.....	54.772
Total.....	2.030.871
En résumé :	
Pays étrangers.....	15.734.884
Colonies et pays de protectorat.....	2.030.871
Total.....	17.765.755

Toutes ces peaux, qu'elles soient indigènes ou exotiques, ont subi une série de manipulations qui peuvent avoir un retentissement sur la qualité et le rendement des produits manufacturés. Il est donc indispensable pour le tanneur, de bien connaître ces opérations préliminaires afin de mieux apprécier les qualités et les défauts des dépouilles. Ces opérations comprennent :

- 1° L'Abat des animaux ;
- 2° L'Habillage ou séparation de la dépouille ;
- 3° La Conservation des peaux.

2. Abat des animaux (1). — Cette opération se fait, soit dans des tueries particulières, soit dans les abattoirs. Pour faciliter l'inspection de la viande et par mesure d'hygiène, les tueries particulières sont prohibées dans la plupart des grandes villes.

L'abat a lieu de différentes façons suivant les régions et suivant les espèces animales.

Pour les bovidés adultes (bœufs, vaches, taureaux), dans beaucoup de villes françaises (Lyon, Toulouse, etc), en Italie, aux États-Unis, on assomme ces animaux à l'aide de la *masse*. Celle-ci est constituée par un grossier marteau de fer, carré aux deux bouts, et porté par un long manche. Les bœufs sont solidement maintenus, leurs yeux sont recouverts d'une visière en cuir, et on leur brise le crâne par un coup de masse. Mais ce procédé d'abatage est très défectueux, car on voit rarement l'ani-

(1) T. Bourrier. *Les Industries des abattoirs*, J. B. Baillière. Paris, 3 fr. 50.
C. E. Bruel, *Contribution à l'étude de la fabrication du cuir. Monit. Quesn.* (1900), p. 223.

mal foudroyé du premier coup ; il occasionne des tortures inouïes, détériore la tête, écrase la cervelle qui devient impropre à la consommation. L'emploi de la masse est interdit dans certaines villes.

En Espagne, se pratique l'abatage par *énervation*. L'animal est d'abord solidement attaché ; l'opérateur, placé en avant, saisit une corne de la main gauche et plonge vivement la pointe d'un *trocart* derrière la boîte crânienne, dans l'articulation occipito-atloïdienne ; le centre vital est désorganisé et la mort est instantanée. Les ouvriers qui opèrent de cette façon doivent être très expérimentés et très habiles.

On emploie aussi dans certaines régions, en Angleterre par exemple,

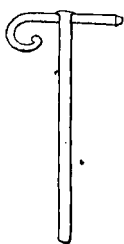


Fig. 1.
Merlin anglais.

le *merlin anglais* (fig. 1). C'est une espèce de petite pioche formant crochet à une extrémité et creusée à l'autre bout en emporte-pièce. Un seul coup au milieu du front fait tomber la bête lourdement à terre. Alors, par le trou béant, qui laisse fuser un filet de sang mêlé de débris de cervelle, on enfonce un jonc long et flexible, la *baguette*. La moelle épinière est ainsi réduite en bouillie, et la mort est immédiate.

Un procédé d'abatage très pratique et très sûr est employé dans les abattoirs de Paris et de Bordeaux, il a été inventé par Bruneau, ancien maître-boucher à la Villette. On applique sur le front de l'animal un masque spécial, dit *masque Bruneau*

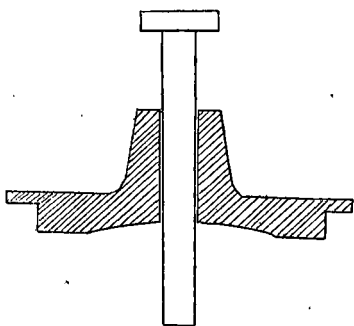


Fig. 2. — Schéma du masque Bruneau.

(fig. 2 et 3). Cet appareil se compose d'une plaque de fer percée d'une ouverture cylindrique dans laquelle pénètre un boulon terminé en pointe ou en forme d'emporte-pièce. Il suffit d'un coup de maillet pour enfoncer le boulon dans la boîte crânienne à une profondeur de 5 à 6 centimètres. Instantanément, l'animal tombe comme une masse inerte. On a proposé de substituer au boulon une cartouche chargée de poudre avec

balle conique ; il suffit alors de produire un choc léger sur le répercuteur. Malheureusement, ce système produit de grands désordres dans la tête, et son emploi dans un abattoir public présente des inconvénients.

On peut faire les mêmes reproches aux abatages par l'électricité.

En Russie et dans la plupart des pays du Nord, les animaux sont égorgés par le *procédé israélite*. La victime est entravée par les pieds de

devant au moyen d'un câble s'enroulant autour d'un treuil. Celui-ci fonctionnant, les membres de la bête se rapprochent peu à peu sous le

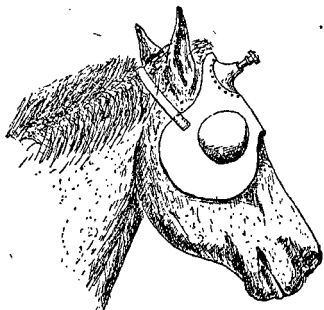


Fig. 3. — Masque Bruneau.

corps ; l'animal perd bientôt l'équilibre et tombe à la renverse. Le boucher saisit les cornes, imprime à la tête une torsion vigoureuse, de manière à ce que la gorge vivement tendue soit renversée en l'air ; il tranche alors la gorge avec un couteau bien effilé. Le sang jaillit et la mort arrive après une lente et terrible agonie.

L'égorgeage est couramment employé pour abattre les animaux de petite taille. Les veaux sont égorgés

après avoir été, ou couchés et ligottés sur *le banchet*, ou suspendus la tête en bas (abatage par le câble).

Les moutons sont couchés un à un, sur un établi à claire-voie, au-dessous duquel sont placées des auges en bois, destinées à recevoir le sang. Le tueur opère la saignée avec célérité. La durée de l'agonie est courte, par suite de l'ouverture simultanée des artères carotides et des veines jugulaires.

En outre de l'égorgeage, le *sacrificateur* qui veut produire une mort instantanée, rompt l'articulation de la tête sur la colonne vertébrale, ou bien refoule la moelle dans le canal rachidien avec une baguette de fer, appelée *fusil*.

Les porcs sont aussi simplement saignés, mais le conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine, a émis l'avis de prescrire l'abatage en deux temps : l'animal sera d'abord assommé par un coup de masse sur la nuque ; puis il sera saigné par l'abateur qui sectionne les gros vaisseaux de la gorge avec un couteau long et pointu.

Le cheval est souvent abattu à la masse ; l'opération réussit toujours quand elle est confiée à un tueur habile, et, au premier coup, l'animal est assommé. Mais c'est ici que le masque Bruneau rend des services incontestables et incontestés. Le masque (fig. 3) est en cuir et adopte la forme de la tête du cheval, il porte deux ceillières embouties. Des courroies, passées derrière les oreilles, fixent l'appareil sans qu'il y ait aucune crainte de déplacement. Sur le devant, juste en face du front, se trouve une plaque métallique rivée dans le masque, dont la conformation interne est telle, qu'elle permet l'emboîture parfaite avec la tête du cheval. Au centre de la plaque est disposé le *boulon* ou *cheville percutante* ; celle-ci

présente une disposition si ingénieuse qu'elle traverse l'os frontal au premier coup de maillet et la mort est instantanée.

Les animaux abattus sont saignés immédiatement : le boucher incise longitudinalement la peau du cou et enfonce la pointé du couteau dans la poitrine ; on facilite souvent la sortie du sang en imprimant à l'un des membres antérieurs des mouvements de va et vient réguliers.

Les pores étant saignés, on arrache ensuite les soies du dos avec un instrument analogue à un gros crochet à bouton, puis on flambe la bête abattue et quelquefois on l'échaude dans de l'eau à 70 ou 80°. C'est à ce moment seulement que l'on procède à l'habillage, mais, pour tous les autres animaux, cette opération a lieu immédiatement après la saignée.

3. Habillage ou confection de la dépouille. — Au début de l'habillage, on pratique une petite ouverture longitudinale dans la région du sternum ; par cette ouverture, on introduit sous la peau une longue broche en fer, courbée à l'une de ses extrémités ; on la manœuvre aussi loin que possible pour détacher la peau des muscles sous-jacents.

On retire cette broche, et on place ensuite la douille d'un gros soufflet dans l'ouverture pratiquée. On injecte alors de l'air dans le tissu sous-cutané, qui se gonfle progressivement et distend la peau ; on favorise le gonflement en frappant l'animal avec un bâton flexible et on arrête le soufflage quand le ballonnement général de tout le corps est effectué.

On fait ensuite une incision de la peau sur la région ventrale, en allant du trou pratiqué dans la région sternale à l'anus, en passant par le milieu du ventre.

Les sabots ayant été coupés, on fend la peau des membres en suivant le milieu du côté interne et en allant rejoindre l'incision primitive à ses deux extrémités.

L'ouvrier détache ensuite la peau des deux côtés du corps en sectionnant à l'aide d'un couteau le tissu sous-cutané et il refoule peu à peu, à l'aide du manche du couteau, les parties déjà séparées. Lorsque l'animal est déshabillé jusqu'au dos, on le suspend pour rendre le travail du dépouillement plus facile.

Dans l'habillage du veau, après l'insufflation, l'ouvrier trace des raies sur les côtés de l'animal au fur et à mesure du dépouillement. Cette opération met les tissus en relief et fait ressortir la blancheur de la viande, on dit que l'on *blanchit le veau*.

Le mouton après la saignée, est dépouillé de la manière suivante : l'opérateur met à découvert les épaules, il introduit aussitôt que possible le bras entre cuir et chair, et refoule la peau en arrière par des poussées

méthodiques. En Suède, et dans certains pays du Nord, on opère de cette façon avec toutes les peaux.

Dans la confection de toutes ces dépouilles, l'emploi du couteau doit être fait par des ouvriers expérimentés ; sinon la peau présente des incisions plus ou moins profondes appelées *coutelures* et même quelquefois des *trous*, qui, naturellement, déprécient ces peaux.

En Angleterre, on prime les bons ouvriers qui procèdent aux dépouilles avec le moins de coutelures. Aux écorcheurs inexpérimentés, et notamment, quand l'animal est maigre, on recommande de diriger le tranchant de la lame vers les muscles ; on a inventé des couteaux spéciaux, qui, même entre des mains inhabiles, permettent de dépouiller sans trous ni coutelures. Tels sont par exemple, les couteaux Brien et Darso. Ils se composent (fig. 4) d'un couteau ordinaire muni d'une con-



Fig. 4. — Couteau Brien.

tre-lame, dépassant légèrement le tranchant, qu'on dirige du côté de la peau.

M. Newgass, directeur de la Fairbank Canning Company, a fait construire un couteau électrique, qui se compose d'une petite lame de platine, recouverte de chaque côté par des armatures isolantes mises en communication avec les deux fils conducteurs d'un courant électrique. La lame, sous l'influence de ce courant, est portée à l'incandescence et on la pousse dans tous les sens, entre la chair et la peau.

L'usage du soufflet est condamné depuis longtemps par les hygiénistes ; s'il rend plus commode la dépouille et s'il donne à la viande une bonne apparence, par contre, il répand et accumule dans les chairs les principes d'une prompte putréfaction. A Paris, après les avis du conseil d'hygiène et de salubrité publique, l'usage du soufflet a disparu ; il est interdit en Angleterre et dans les abattoirs de Madrid.

NATURE ET CARACTÈRES DE LA DÉPOUILLE. — La dépouille étant complètement détachée et étalée (fig. 5), présente : en avant, la *tête* ; en arrière, la *culée* ; sur les côtés, les *pattes* antérieures et postérieures ; au centre, le *croupon* limité latéralement par les *flancs* et relié à la tête par le *collet*.

Les peaux provenant des animaux égorgés, présentent sur le collet la marque des incisions ; ce sont les *peaux juivées*. Pour faciliter la dépouille, beaucoup de bouchers font des trous, à certains endroits de la peau, de

manière à pouvoir opérer des tractions avec la main. Ces incisions sont faites, soit aux extrémités des flancs, soit sur les pattes de derrière ou la culée.

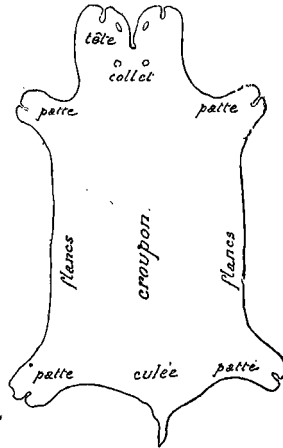


Fig. 5. — Dépouille.

Les mauvaises dépouilles (fig. 6) présentent des pattes très rapprochées, fortement fendues et elles donneront beaucoup moins de grandes bandes qu'une bonne dépouille.

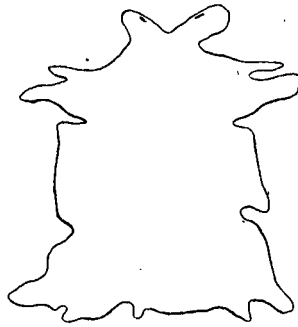


Fig. 6. — Mauvaise dépouille.

Les cuirs ronds proviennent de peaux nerveuses ; ce sont des cuirs peu étendus pour leur poids ; les flancs et le collet ont une certaine force et une certaine épaisseur qui va progressivement en croissant jusqu'à l'échine.

Les cuirs plats sont des cuirs étendus pour leur poids ; les flancs et le

collet sont peu épais et peu résistants à la pression ; le milieu du dos lui-même n'atteint pas une grande épaisseur.

La nature de la dépouille varie suivant les habitudes du pays, elle est stipulée dans les marchés.

A Paris la dépouille est généralement bonne, surtout dans la partie de devant où l'on donne le plus de largeur possible ; c'est là un avantage considérable pour la peau sciée qui est vendue au mètre carré. On laisse les pattes longues, les cornes et le crâne.

A Lyon et à Toulouse, on livre sans cornes, avec les pattes longues et les queues non entièrement vidées.

A Bordeaux, on coupe les pattes (pattes rondes), les queues sont vidées et les cornes enlevées.

A Aix, on livre sans pattes et sans museau.

La forme de la tête est aussi assez caractéristique des régions ; ainsi à Marseille le fronton et les deux côtés de la tête, sont à peu près égaux, à Nice, les côtés sont bien moins importants que le fronton.

En Allemagne, on livre avec cornes et crânes, les peaux du Sud et de la Bavière sont d'une dépouille irréprochable ; le Nord, au contraire, donne en général des peaux mal dépouillées ; toutefois, celles de Berlin sont d'assez bonne dépouille.

En Suède et en Norvège la dépouille est généralement excellente.

En Russie, et en particulier en Pologne, les dépouilles sont très défectueuses à l'exception de celles de veaux ; la province donne surtout des peaux très coutelées.

En Italie, la dépouille est soigneusement faite, on trouve peu de coutelures.

En Espagne, la dépouille est assez bonne ; il reste toutefois un peu de chair adhérente à la peau.

En Angleterre, la dépouille est généralement meilleure dans les petites villes que dans les grandes, cela est probablement dû au temps mis à la confection de la dépouille.

Dans les conditions du marché, on stipule de quelle façon doit se faire la vente. Généralement les dépouilles sont achetées au poids frais, c'est-à-dire au poids du cuir venant d'être dépouillé, car, quelques heures après, il perd 1 kgr. 500 par 40 kgr. Ce poids est établi par un peseur juré.

Le poids des grosses peaux est quelquefois marqué par des incisions conventionnelles pratiquées à la queue ou sur les pattes postérieures. Ainsi à Givet on marque sur la patte gauche, en employant la livre comme unité de poids ; une première série de traits verticaux indique

les vingtaines de livres, un trait horizontal placé au-dessus de ces vingtaines indique une dizaine, et le trait horizontal disposé en dessous représente cinq livres ; au-dessous de ce trait inférieur sont marqués en une série verticale les traits indiquant les unités. D'après leur poids les cuirs verts sont disposés en trois catégories ; l'indication en est faite aussi sur la peau, au-dessus du poids. C'est ainsi, qu'un cuir de 78 livres, appartenant à la première catégorie est marqué, d'après cette méthode, de la façon suivante :

I.....	catégorie.	
—.....		10 livres.
III.....	$3 \times 20 =$	60 —
—.....		5 —
III.....		3 —
		78 livres.

Dans la plupart des tanneries, on dresse l'état civil de chaque peau. On indique sur la culée ou sur la fesse, le numéro matricule, qui est reporté sur un registre d'inscription ; un numéro indique la boucherie ayant fourni le cuir ; une ou deux lettres servent à marquer le poids.

Si les peaux sont destinées à être partagées en deux bandes, on place, à la tête, un numéro sur chaque moitié, de manière à repérer ces deux moitiés. En Allemagne, chaque peau porte une marque à l'oreille, avec un numéro que le marchand enregistre sur son livre, en mettant en regard, le poids frais et l'origine ; ce poids est quelquefois répété sur la marque. A Aix et en Espagne, on paye la peau d'après le *poids vif*, c'est-à-dire d'après le poids en viande de l'animal vidé et dépouillé ; pour les cuirs de bœuf et de vache on admet que la dépouille représente approximativement 7 0/0 du poids vif. Dans quelques cas, très rares d'ailleurs, le tanneur exige dans les conditions du marché, que les peaux fraîches ou conservées lui fournissent un rendement déterminé sous peine de réfaction.

Quelques fraudes sont pratiquées sur le poids :

1° Par la marque : le tanneur achète au poids frais, mais reçoit les peaux salées, débarrassées des zornes, crânes, émouchets ; il en résulte que le déchet du poids frais au poids salé est assez large et permet quelquefois des majorations ;

2° Par l'humidité qui peut être trop forte ; on s'en rend compte par le toucher de la peau ;

3° Par la crotte ; certains abattoirs sont renommés pour livrer des peaux surchargées de crotte : une même dépouille peut en contenir jusqu'à 15 livres. Les mois d'hiver sont appelés les mois de la crotte

parce que les animaux restent à l'étable. A cette époque, son poids peut atteindre 5-6 kilogr., la dépouille est alors difficile à confectionner et les peaux sont sujettes à une putréfaction rapide. Une belle peau a toujours au moins deux livres de crotte, ordinairement quatre livres, mais des bouchers malhonnêtes traînent la dépouille sur le sol de l'abattoir pour augmenter son poids. Les tanneurs devraient exiger que la majeure partie de la crotte fut enlevée. Enfin dans certains cas, rares d'ailleurs, la peau est surchargée par du sable répandu du côté poil.

CAUSES DE LA VARIATION DE LA DÉPUILLE. — La peau, chez tous les Mammifères, porte extérieurement un revêtement de poils assez fortement implantés; cette partie externe de la dépouille est le *côté poil* ou *fleur*; quant à la portion interne, adhérente aux muscles, elle constitue le *côté chair*. La plus grande partie de la peau est formée par un feutrage d'éléments fibreux dont l'ensemble constitue le *derme* ou *chorion*; or, cette partie est la plus importante de la peau pour le tanneur, il est donc utile de connaître les causes de ses variations chez nos animaux domestiques.

Une influence bien nette est celle du régime. Le derme, en effet, passe insensiblement au pannicule adipeux; par suite, quand ce dernier se développe, c'est aux dépens du derme; quand on engraisse un animal c'est donc aux dépens du cuir, qui devient creux et de qualité inférieure. L'animal sauvage fournit le meilleur cuir, il est supérieur à celui de l'animal domestique, et, même chez ce dernier, la solidité de la peau est plus grande chez la bête élevée en pâturage et soumise à l'action des intempéries, que pour celle qui est élevée à l'étable. L'alimentation intensive est nuisible à la qualité de la peau, les animaux élevés à l'étable et nourris avec du foin, de l'herbe, du trèfle, ont un cuir meilleur que ceux de même espèce, élevés dans les mêmes conditions, mais alimentés avec des raves, betteraves et pommes de terre. L'exposition aux intempéries, à un climat frais et humide, donne au derme plus d'épaisseur et de densité. Les peaux des troupeaux semi-sauvages de l'Amérique du Sud sont de bonne qualité, mais en général mal confectionnées. Les cuirs du sud et du sud-est de l'Europe (Turquie, Roumanie, Italie) ont une structure lâche par suite d'un climat trop sec et trop chaud; la Suisse, pays de pâturage frais et humide, donne au contraire de bonnes peaux de bœufs.

Le poil se développe aussi aux dépens du derme. L'animal à poil fin et court a un cuir meilleur qu'un autre de même espèce à poil long; ainsi, pour le mouton, la valeur de la peau varie en raison inverse de la valeur commerciale de la laine. La robe des animaux durant l'été est

formée de poils courts, pendant l'hiver cette robe est constituée de poils longs; c'est pourquoi l'on constate des différences très sensibles entre les peaux des animaux abattus l'été et celles qui proviennent d'individus de la même espèce abattus pendant l'hiver. Le cuir du printemps est compact, mince, mais souvent troué par des parasites; pendant l'été les animaux sont plus sains.

L'influence de l'âge tient souvent à une différence de régime, c'est ainsi que pendant toute la période où les veaux se nourrissent exclusivement de lait, leur dépouille est mince et à structure fine; mais aussitôt que l'animal s'alimente avec des substances solides, la peau perd de sa valeur et sa structure devient grossière.

L'influence de la sexualité sur la nature de la dépouille est aussi très nette; la peau des animaux femelles est en général plus fine, plus compacte et plus résistante que celle des animaux mâles; mais, si cette femelle vient à porter, la région du ventre s'amincit et la peau devient irrégulière. Les animaux ayant subi la castration de bonne heure, fournissent une peau beaucoup plus régulière que celle des mâles.

L'influence de la race est également très marquée, c'est ainsi que les bœufs élevés pour la boucherie, les moutons mérinos élevés pour leur laine, fournissent des peaux de qualité inférieure.

4. Conservation des peaux. — I. PEaux DE PAYS. — Les peaux fraîches que le tanneur ne veut pas mettre immédiatement en travail, ainsi que celles qui doivent subir le transport, sont en général préservées de la putréfaction, soit par le salage, soit par le chaulage.

Salage. — Le sel qui est ordinairement employé dans ce but est le sel marin; il doit être aussi pur que possible. Le sel gemme qui contient toujours des oxydes métalliques, et en particulier des oxydes de fer et de manganèse, est à rejeter. En France, on utilise de préférence le gros sel, tandis qu'en Allemagne on fait usage de sel fin. La loi française (1) autorise la livraison de ces sels en franchise de la taxe de consommation à la condition qu'ils soient dénaturés de manière à ne pouvoir servir à l'alimentation ou à la préparation des produits alimentaires. La dénaturation peut être faite, au choix des intéressés, par l'un des procédés suivants: à 1.000 kilogr. de sel, addition en mélange intime de 10 kilogr. de naphthaline brute essorée, ou de 10 kilogr. de naphthaline raffinée, ou de 2 kilogr. de goudron de houille, ou de 2 kilogr. 500 de goudron de bois. Le décret du 7 juillet 1897 laisse au négociant la faculté de choisir tout

(1) Décrets du 7 juillet 1897 et du 4 septembre 1901.

autre agent de dénaturation, à condition que celui-ci soit agréé par le Ministre des Finances, après avis du Comité consultatif des Arts et Manufactures. En France, le sel consommé en tannerie est presque exclusivement dénaturé à l'aide de la naphthaline, cette substance n'entraînant aucune conséquence fâcheuse dans le travail ultérieur (1).

Le salage peut être effectué de deux manières :

1° *En manchons, en paquets ou en toison.* — Dans ce cas, les peaux sont étendues à terre, la chair en dessus; elles sont recouvertes de sel marin, en prenant soin de surcharger davantage dans les parties fortes, et en faisant usage d'une plus grande quantité de sel en été qu'en hiver. On les abandonne ainsi pendant un jour ou deux, puis on les plie de manière à obtenir un carré de 30 à 33 cm. de côté. Les peaux sont ensuite ficelées.

2° *Le salage en piles.* — Il s'effectue comme précédemment, mais, au lieu de ficeler séparément les peaux, on les empile après avoir replié les têtes et les pattes, de manière à obtenir des piles de 150 à 200 cuirs. Le salage en piles est très employé en France ainsi que dans les grands abattoirs de Chicago et de Saint-Louis.

3° *Le salage en cuves,* qui consiste à placer les peaux pendant quelques jours dans une solution saturée de sel marin. On les lève ensuite, on les saupoudre de sel, on les plie, les ficelle et enfin on les expédie. Cette méthode a pour effet d'augmenter le poids apparent des peaux, de telle sorte qu'à la détrempe, au lieu de trouver de 10 à 12 0/0 de déchet, ce dernier peut atteindre jusqu'à 20 0/0. On ajoute d'ailleurs quelquefois dans la cuve des sels minéraux lourds, solubles dans l'eau, qui viennent encore augmenter frauduleusement le poids des peaux.

Le rôle du sel dans la conservation des peaux, a été étudié par Haenlein et par Paessler.

D'après Haenlein (2), le sel exerce une action antiseptique et s'oppose au développement des bactéries de la putréfaction d'une manière d'autant plus efficace que la solution de sel est plus concentrée.

(1) En Allemagne, où le sel est également soumis à des droits pour la consommation, on fait usage pour la dénaturation, de l'acide carbolique. L'École de Tannerie de Freiberg conseille l'emploi de ce corps, à l'état pur et incolore, à la dose de 1/4 0/0 du poids du sel, tout en reconnaissant que l'agent de dénaturation le plus inoffensif est le pétrole mélangé au sel dans les mêmes proportions. En Italie, on dénature avec l'absinthe moulue, mélangée en petite quantité avec le sel.

On a proposé, soit en France, soit à l'étranger, un grand nombre de substances pour la dénaturation du sel destiné à être consommé en tannerie. En dehors des substances déjà signalées, nous pouvons citer : les sulfates de soude, de zinc, de magnésie, d'ammoniaque ; l'azotate de soude, le borax, le chlorure de baryum, etc.

(2) Haenlein, *Dingler's* (1893) t. 288 p. 214.

D'après Paessler (1), le sel n'est pas capable de détruire complètement tous les microorganismes déterminant la putréfaction, mais il diminue leur activité. En outre, en raison de son hygrométrie, il extrait de la peau, la plus grande partie de l'eau, dans laquelle il se dissout sous forme de saumure; cette élimination d'eau détermine comme conséquence, une moins grande facilité de putréfaction.

Chaulage. — Les peaux en tripe et en particulier les peaux de mouton, sont conservées en vue de leur expédition, à l'aide de la chaux provenant des pelains. Dans ce but, les peaux en tripe sont imprégnées de lait de chaux, pliées, puis expédiées après avoir été enfermées dans des sacs. Ce mode de conservation fournit d'assez bons résultats pour les cuirots en hiver; mais, en été, il peut donner lieu à des avaries sans cependant qu'il y ait putréfaction. Nous avons eu l'occasion d'examiner un lot de peaux en tripe chaulées, très fortement avariées à la suite d'un voyage de quelques jours pendant les fortes chaleurs de l'été. L'altération était exclusivement due à l'action de la chaux, il n'y avait aucune trace de putréfaction (2).

Autres procédés. — On a proposé de substituer au sel et à la chaux, un certain nombre d'autres substances possédant, les unes, des propriétés deshydratantes, les autres, des propriétés antiseptiques. Parmi les premières, nous citerons le sulfate de soude, qui a été adopté en 1880 par la Société des tanneurs de Bohême. Ce sel, préalablement desséché et pulvérisé, extrait rapidement l'eau de la peau, il s'hydrate et cristallise au lieu de fournir une saumure comme le sel marin.

Parmi les antiseptiques proposés nous pouvons signaler : le phénol, l'acide borique et le borax, le sublimé, la formaldéhyde etc. L'emploi de ces dernières substances ne s'est pas encore généralisé et n'est pas encore entré dans la pratique courante. Nous aurons l'occasion d'étudier ultérieurement l'action de quelques-unes de ces substances sur la peau, en particulier celle de la formaldéhyde.

II. PEAUX ÉTRANGÈRES. — Les peaux étrangères peuvent être conservées par un assez grand nombre de procédés :

1° *A l'état de peaux salées.* — Dans les abattoirs de Chicago et de Saint-Louis, on emploie le salage en piles. Les peaux sont séparées avec une petite quantité de chair adhérente, elles sont empilées dans des caves, en tas ayant au moins 30 mètres carrés de surface de base et jusqu'à 4 m. 50 de haut, après avoir été salées abondamment sur les deux faces.

(1) Paessler, Conférence sur l'importance des microorganismes dans l'industrie du cuir faite à Francfort-sur-Mein le 4 avril 1899.

(2) *H. a. C.* (1901) p. 691.

On les laisse ainsi pendant quinze jours, on retire l'excès de sel en les secouant et on les roule en paquets pour être expédiés. On emploie des procédés analogues dans les *Saladeras* de l'Amérique du Sud et en particulier dans les établissements Liebig à Fray-Bentos.

Dans la majeure partie des cas, on emploie le sel marin pour le salage des cuirs étrangers ; cependant les cuirs de la Martinique, de Santiago, de Valparaiso, de Cayenne, de Lima, sont conservés au sel gemme c'est pourquoi ils sont toujours échauffés : le sel gemme ne séchant pas suffisamment.

2° *A l'état de peaux séchées.* — Dans les Pampas, où on élève le bétail, en raison du prix du sel et des difficultés de transport qui proviendraient du poids des peaux salées et mouillées, on a recours alors à une simple dessiccation. Cette opération doit être faite à l'abri du soleil, celui-ci étant parfois assez chaud pour transformer l'intérieur des peaux en parchemin après que la dessiccation superficielle est terminée.

3° *A l'état de peaux salées et séchées.* — Il arrive souvent que l'intérieur des peaux simplement séchées pourrit après que la surface a été desséchée ; il en résulte des défauts qui ne sont découverts que lorsque les peaux ont été reverdies et passées en chaux ; on s'aperçoit alors que la peau présente des défauts de fleur et même quelquefois des trous. C'est dans le but d'éviter les accidents que nous venons de signaler, que l'on combine souvent les deux méthodes précédentes, c'est-à-dire la dessiccation et le salage. Dans ce cas les peaux sont alors dites *salées sèches*.

4° *A l'état de peaux picklées.* — Les peaux de mouton délainées, et en particulier celles qui sont expédiées de la Nouvelle-Zélande et de l'Australie aux États-Unis, sont conservées par le picklage. Pour cela, les cuirots sont d'abord passés au foulon avec une solution faible d'acide sulfurique à laquelle on ajoute un peu de sel pour ne pas exagérer le gonflement ; on les met ensuite dans une solution très concentrée de sel dans laquelle elles blanchissent et tombent. Elles sont enfin placées immédiatement à la sortie de ces cuves, dans des tonneaux dans lesquels on les expédie sans qu'elles subissent la moindre altération.

D'après le professeur Procter (1), les quantités d'acide sulfurique généralement employées pour le picklage sont trop fortes, il conseille de conduire cette opération de la manière suivante : Introduire d'abord les peaux dans un foulon avec de l'eau saturée de sel, puis n'ajouter l'acide que progressivement et en quantité calculée.

Nous étudierons à propos de la théorie de la mégisserie et du hon-

(1) *Cantor Lecture's*, Londres (1899).

groyage, quelle est l'action du picklage sur la peau ; nous pouvons cependant dire dès à présent, qu'elle correspond principalement à un phénomène de déshydratation.

5° *A l'état de kips plâtrés.* — Ce procédé s'applique aux peaux de petit bétail originaire des Indes connues sous le nom de *East Indian Kips*. On fait usage dans ce cas, d'une variété impure de sel gemme, mélangée d'une assez forte proportion de matières terreuses. Cette substance est délayée avec de l'eau de manière à fournir une pâte à l'aide de laquelle on enduit le côté chair des peaux à conserver. Ces peaux sont ensuite soumises à la dessiccation ; on obtient ainsi des kips qui, en raison de leur couleur, sont désignés sous le nom de *kips plâtrés*.

Les impuretés du sel gemme employé dans ce cas sont, en dehors du calcaire, constituées par un mélange de chlorure de sodium, de sulfate de soude, de carbonate de soude et de sesquioxyde de fer ; ce dernier corps peut déterminer des taches, si les peaux sont abandonnées à l'air humide pendant quelque temps, par suite de sa transformation en carbonate.

6° *A l'état de kips à l'arsenic.* — Dans ce cas, les peaux sont plongées dans un bain d'acide arsénieux, après avoir été préalablement écharnées et débarrassées des impuretés. On les tend ensuite sur des châssis et on les fait sécher à fond. Ce dernier mode de conservation est certainement préférable au précédent, et, bien que les kips à l'arsenic soient plus chers que les kips plâtrés, ils sont généralement plus estimés par les tanneurs qui en tirent un meilleur parti.

5. Essai des peaux brutes. — Pour effectuer l'essai d'un lot de peaux brutes, quel que soit leur mode de conservation, il est très important de préparer avec soin un échantillon représentant aussi exactement que possible la valeur moyenne du lot. Il est nécessaire de prélever d'abord plusieurs peaux, et ensuite de découper, dans des régions différentes, des portions dont le poids doit être proportionnel à celui de la région qu'elles représentent. Il résulte de là qu'il y aura détérioration d'un certain nombre de peaux, ce qui peut entraîner des frais excessifs ; c'est pour cela que l'examen chimique des peaux brutes s'effectue assez rarement.

1° *Détermination de l'humidité.* — Elle s'effectue sur 50 gr. de peau que l'on dessèche à l'étuve, à douce chaleur d'abord, à 110° ensuite, jusqu'à poids constant.

Une peau en poil séchée doit contenir environ 8 0/0 d'humidité.

2° *Dosage du sel dans les peaux salées.* — On fait macérer 50 gr. de

peau dans de l'eau distillée en renouvelant les eaux de macération jusqu'à complète dissolution ; on filtre la liqueur, et, après l'avoir amenée à un volume déterminé, on dose le sel dans une petite portion, à l'aide d'une liqueur normale décime de nitrate d'argent, en employant le chromate neutre de potassium comme indicateur coloré.

3° *Dosage des cendres.* — On incinère dans une capsule de platine 10 gr. de peau complètement desséchée à l'étuve, en s'aidant du nitrate d'ammoniaque pour déterminer la combustion complète et pour obtenir des cendres blanches. On détermine par le calcul le poids de ces cendres pour 100 gr. de peau. Ce poids doit être d'environ 0,8 pour les peaux sèches de fond. Si le taux est plus élevé, on détermine par l'analyse la nature de la substance employée pour surcharger la peau.

Le dosage des cendres permet d'évaluer exactement les kips plâtrés.

4° *Recherche de la substance employée pour dénaturer le sel.* — Si cette substance est soluble dans l'eau (sulfate de soude, savon), il sera facile de la caractériser dans la solution qui a été préparée pour le dosage du sel.

Si, au contraire, on a employé une matière organique, insoluble dans l'eau (naphthaline, goudron) on la caractérisera en épuisant, à la benzine ou à l'éther, la peau préalablement desséchée à douce chaleur.

5° *Recherche du glucose.* — Elle s'effectue sur la liqueur filtrée provenant de l'épuisement à l'eau ; cette liqueur est additionnée d'un léger excès d'acétate de plomb ; on filtre, on précipite l'acétate de plomb en excès par le sulfate de soude ; on filtre à nouveau, et enfin on recherche le glucose qualitativement et au besoin quantitativement, au moyen de la liqueur de Fehling.

6. Défauts de la peau. — Les peaux arrivant à la tannerie peuvent présenter des défauts de trois sortes :

- 1° Celles existant sur l'animal vivant ;
- 2° Celles provenant de l'habillage ;
- 3° Celles qui sont dues à une mauvaise conservation.

Parmi les premières nous devons citer :

- a. L'action de certains parasites que nous étudierons plus en détail dans chaque catégorie de peaux ;
- b. Les éraflures plus ou moins sérieuses dues aux buissons et aux ronces ;
- c. Les coups d'aiguillon, qui, comme les éraflures, produisent des altérations de la fleur ou *effleurures* ;
- d. Les coups de stylet, lorsqu'on perce des animaux enflés par suite de l'absorption trop grande d'herbe fraîche ;

e. Les *calus* désignés encore sous le nom de *garrots*, provenant de coups ou de la cicatrisation de plaies ;

f. Dans les grandes régions d'élevage de l'Amérique du Sud et de l'Australie, les éleveurs, pour assurer leur propriété, pratiquent sur chaque animal une *marque de feu* (fig. 7). C'est là une coutume déplorable, qui déprécie d'une façon très notable tous les cuirs de ces régions.



Fig. 7. — Marque de feu.

A chaque changement de propriétaire on fait une nouvelle marque et certaines peaux peuvent alors en présenter cinq ou six ; souvent d'ailleurs, ces marques sont mises sans ordre, sur le train postérieur, à droite et à gauche, dépréciant ainsi de grandes surfaces du cuir. On lutte encore vivement contre cette pratique, mais c'est avec beaucoup de peine qu'on est arrivé, dans quelques régions, à faire marquer les bêtes sur le même côté. Dans l'Amérique du Nord, la reconnaissance des bêtes d'un troupeau se fait au moyen de médailles pendues aux oreilles ; on a proposé aussi d'épiler une partie de ces organes en employant une pâte épilatoire.

Les défauts provenant de l'habillage sont :

a. La confection d'une mauvaise dépouille où les parties rentrantes sont en très grand nombre (fig. 6), et restreignent le nombre de grandes bandes ;

b. Les *couteleurs* ; ces coups de couteau produisent de simples éraflures, ou des fentes, et même des trous ; trop nombreux, ils déprécient très sérieusement la peau, aussi doit-on les éviter, soit en primant les bons ouvriers, comme cela se pratique à Londres, soit en faisant usage de couteaux spéciaux.

Un certain nombre de défauts des peaux proviennent d'un mauvais état de conservation ; parmi ceux-ci, l'on doit citer en première ligne l'*échauffure*. Le cuir échauffé a subi un commencement de putréfaction, on le reconnaît de suite, parce que les poils se détachent facilement sous une faible traction et même quelquefois tombent d'eux-mêmes. Ils dégagent aussi une odeur ammoniacale. Le manque de soins à la sèche ou au séchage en poil, que l'on remarque surtout sur les peaux exoti-

ques, produit une dénaturation chimique de certaines parties de la dépouille sous l'influence d'une haute température et de la coopération de microorganismes ; les portions ainsi modifiées se ratatinent après la sèche et ont alors un aspect particulier ; sous l'influence du tannage elles prennent le tannin avec beaucoup de difficulté et la fleur possède en ces endroits une couleur plus brillante. L'emploi du sel gemme ou sel de roche, peut donner aussi, comme nous l'avons déjà signalé, des cuirs échauffés ; en effet, ce sel contient des impuretés qui facilitent les transformations de la peau.

Au salage, il faut veiller à ce que toutes les parties de la peau soient suffisamment couvertes de sel, sinon les portions insuffisamment salées subissent un commencement de putréfaction, elles apparaîtront sur le cuir fini comme des marbrures, que l'on désigne ordinairement sous le nom *taches de sel*. Le cuir *vieux de sel* présente sur le côté chair du sel cristallisé, il est excessivement dur, et demandera beaucoup de détrempe pour acquérir à nouveau sa souplesse.

7. Examen et classement des peaux. — Il est particulièrement important de classer les cuirs en poil avant de les mettre en travail. Ce classement permet au tanneur de se rendre compte de la marchandise qu'il a reçue, et, suivant les termes du marché, d'examiner s'il y a lieu de faire des réfections.

On commence par peser les peaux pour se rendre compte de leur déchet. Avant de les déplier, on examine si elles sont échauffées, il est facile de le reconnaître : les poils des cuirs échauffés s'arrachent très facilement.

Avant d'étendre le cuir, on évalue approximativement la quantité de fumier dont il est chargé. Étendu, on peut alors déterminer le sexe, et observer si cette peau ne provient pas d'un animal mort ou *mortaille*. La dépouille présente alors des plaques de sang incrustées à l'intérieur, la bête étant morte dans son sang ; d'autre part, l'hâbillage étant difficile à effectuer, la mortaille est souvent lacérée de coutelures, les flancs, la tête, sont abîmés et la peau est chargée de terre.

Quelquefois, d'après les termes du marché, le cuir doit avoir le museau et l'extrémité des pattes coupés (*cuirs pattes rondes*) ; on examine si ces conditions sont remplies. On observe ensuite si le cuir est bien conditionné, s'il est propre et pas trop mouillé ; si le cuir est bien sec, il faut vérifier s'il n'est pas vieux de sel. On se rend aussi facilement compte si le cuir est chargé, soit en chair, soit d'une façon artificielle. On procède ensuite à l'examen du cuir au point de vue de la dépouille : les

coutures sont plus ou moins graves suivant leur longueur, leur profondeur, et aussi suivant la partie de la peau qu'elles détériorent; il en est de même pour les trous. On passe enfin à l'examen de la nature des cuirs; pour s'en rendre compte, on saisit la peau et on la tâte dans ses diverses parties. D'une façon générale, les meilleurs cuirs sont ceux qui sont ronds et nerveux; ce principe n'est pas absolu, car la peau doit avoir une nature conforme à l'usage auquel elle est destinée.

On examine attentivement si le cuir présente des défauts dus à des parasites (*cuir varonné* pour les Bovidés) et quelle en est la nature. On observe, parmi les autres particularités, si le cuir examiné est un *cuir gras*.

Toutes ces remarques seront consignées sur l'état civil de chaque peau afin de pouvoir se rendre compte de l'origine des pertes de rendement. Les peaux sont ensuite classées en catégories d'après leur poids et leur qualité.

Nous allons indiquer pour chacune des espèces de peaux, quel est le système de classement qui est couramment employé; nous signalerons également leur origine et les défauts particuliers à chaque espèce.

I. GROS BOVIDÉS (BŒUFS, VACHES, TAUREAUX). — Nous comprendrons sous cette appellation générale, les peaux de bœufs, de taureaux et de vaches, c'est-à-dire l'ensemble des gros cuirs.

Le bœuf fournit une peau très forte, bien ronde et ramassée; la vache est plus efflanquée, elle donne de très bons flancs, de très bons collets, son cuir est plus mince, plus grand et plus étendu que le cuir de bœuf, il est à grain plus fin. La vache est de ce fait, beaucoup plus recherchée que le bœuf en tannerie; alors que c'est l'inverse en boucherie; aussi dit-on souvent qu'« à la boucherie toutes les vaches sont des bœufs; à la tannerie tous les bœufs sont des vaches ».

Mais, si les génisses donnent le meilleur cuir, fournissant des « vaches de bande », par suite de leur régularité et de leur force, par contre, les vaches laitières ont une peau plate, les flancs sont minces, ayant été distendus durant la gestation. Quant au taureau un peu âgé, son cuir est plus creux, plus irrégulier que celui du bœuf; il est ordinairement mince au milieu du dos et du ventre; le cou et les épaules sont remarquables par leur dureté; les flancs et la tête présentent des épaisissements. On trouve aussi des demi-taureaux, ce sont des bœufs châtrés assez tard; ils ont toujours les flancs, la tête et le collet forts, au détriment du dos. Le bœuf maigre a un cuir plus nerveux que le bœuf très gras.

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, la valeur du cuir dépend du mode d'élevage: les bœufs de boucherie ont un fort rendement

en viande ou en graisse, mais un rendement faible en cuir ; ils ont, comme on dit vulgairement, « poussé en viande ou en suif ». En général, le boucher estime que 100 kgr. de poids vif donnent 55-60 kgr. de viande et 6 à 7 kgr. de peau. Ce rendement varie avec la race, l'élevage, et par suite avec les contrées ; Villon, dans le tableau suivant, établit le rendement moyen en cuir de chaque race de bœuf :

Nom de la race	Répartition géographique	Couleur de la robe	Poids moyens	Cuir
Agenais.	Garonne entre Agen et Marmande	Gris jaunâtre.	674	53
Durham.	Riv. de la Tees (comté d'York et Durham).	Blanche rouge.	890	52
Charolaise.	Saône-et-Loire.	Blanche ou jaunâtre.	926	55
Vendéenne.	Vendée.	Jaune fauve foncé.	850	51
Auvergnate.	Auvergne.	Rouge vif.	930	62
Garonnaise.	D'Agen à Bordeaux.	Froment.	674	53
Gasconne.	Ariège.	Fauve.	890	56
Normande.	Normandie.	Bigarré.	985	52
Angus.	Nord de l'Ecosse.	Jaune foncé.	670	53
Bretonne.	Morbihan.	Blanc et noir (pie)	630	39
Ayr.	S. W. Ecosse.	Orangé.	901	52
Bazadaise.	Gironde.	Gris brun, noir.	814	53
Béarnais.	Pyrénées.	Jaune, rouge pâle.	790	55
Boulonnaise.	Nord de France.	Rouge peu foncé.	850	51
Algérienne.	Algérie, Tunisie.	Maure.	907	59
Morvanaise.	Nièvre, Yonne.	Jaune clair tend.	619	50
Aubrac.	N. W. Aveyron, S. Cantal.	Rousse marron.	780	55
Hereford.	Comté d'Herefordshire.	Rouge clair.	914	43
Devon.	Comté de Devon.	Acajou foncé.	712	50
Steppes.	Russie méridionale et Hongrie.	Blanc sale.	—	—
Camargue.	Bouches-du-Rhône.	Noir.	811	54

D'après ce même auteur, le rendement, en moyenne, peut se répartir de la façon suivante :

<i>Pour le bœuf</i> : Viande, les quatre quartiers.....	68 kilos
Suif.....	8,9
Cuir.....	5,4
Issues, sang.....	7,4
Intestins, fèces, pertes.....	10,3
	<hr/> 100,0

Aux enchères publiques, à Paris, les cuirs verts sont divisés, d'après leur poids, en un certain nombre de catégories, dont la désignation est la suivante :

Bœufs	Vaches
<i>Légers</i> de 34 kil. 5 et au-dessous.	<i>Légères</i> de 29 kil. 5 et au-dessous.
<i>Moyens</i> de 35 kil. à 47 kil.	<i>Moyennes</i> de 30 kil. à 39 kil. 5.
<i>Lourds</i> de 47 kil. 5 et au-dessus.	<i>Lourdes</i> de 40 kil. et au-dessus.
Taureaux	
<i>Moyens</i> de 49 kil. et plus.	
<i>Lourds</i> de 50 kil. et plus.	

Défauts. — Les grosses peaux présentent assez souvent des défauts provenant de parasites des animaux vivants. Les plus importants sont désignés par les tanneurs sous le nom de *varons* ou *varrons* ; ils sont dus à la mouche vulgairement appelée *taon*.

Ces taons sont des mouches à deux ailes appartenant aux genres *Hypoderma* et *Dermatobia*. Leurs larves se placent dans la peau des gros Ruminants et produisent alors des proéminences ou *galles*, que l'on voit, surtout en été, à la surface de la peau. En fendant ces excroissances, on en fait sortir une larve ressemblant assez à un asticot, mais dont les dif-

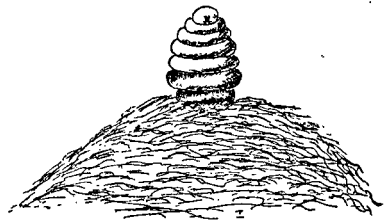


Fig: 8. — Larve d'Hypoderme.

férents segments sont bordés de couronnes de pointes coniques. Cette larve vit ainsi dans le tissu sous-cutané pendant un certain temps, respi-

rant l'air extérieur par une ouverture qu'elle a pratiquée dans la peau de son hôte ; puis, un peu avant sa nymphose, elle agrandit cette ouverture (fig. 8), tombe à terre, s'enfonce dans le sol, et se transforme rapidement en une nymphe à téguments rigides ; plus tard, la mouche complètement développée sortira de la coque nymphale. Le varon peut se présenter sous deux états suivant l'évolution de la larve : au début, la galle ne présente qu'une petite ouverture presque imperceptible, c'est le *varon blanc* ou *non perçant*, qui n'est visible que sur le côté chair ; plus tard, l'ouverture est très large, la larve ayant abandonné son hôte, on a alors le *varon perçant* ou *perforant* ; le cuir dans la région du varon ne vaut rien et tombe au travail. Il en résulte que les peaux varonnées, et surtout celles qui possèdent des varons perçants, sont de qualité inférieure. Dans nos régions, c'est l'hypoderme des bœufs (*Hypoderma bovis*) qui produit les varons ; on le rencontre aussi fréquemment dans les régions septentrionales, et surtout en Russie. Dans l'Amérique du Sud, l'on trouve des mouches assez voisines de cette espèce européenne, ce sont les *Dermatobies* ; elles produisent les mêmes effets que notre hypoderme et leurs larves (fig. 9), que l'on désigne encore sous le nom de *vers blés* ou

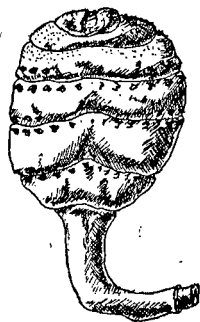


Fig. 9. — Ver macaque.

vers macaques, criblent quelquefois les peaux des Bovidés de ces régions ; les peaux de Rio de Janeiro sont presque toutes varonnées.

Les varons occasionnent des pertes très considérables, c'est ainsi qu'un tiers des peaux du marché de Nottingham sont varonnées ; ce sont surtout les peaux légères et moyennes qui sont le plus attaquées. Lidell estime que l'hypoderme produit, pour la Grande-Bretagne et l'Irlande, une perte de 2 millions de livres sterling. D'autre part, la présence de ces parasites a un retentissement sur tout l'organisme de leurs hôtes : la quantité de viande est diminuée, la production de lait est modifiée au point de vue

de la quantité et de la qualité, de telle sorte que l'on peut évaluer la perte annuelle produite par ces mouches à 31.000.000 fr.

Pour éviter ces pertes si considérables, on a préconisé un certain nombre de moyens pour détruire les hypodermes.

On a recommandé plusieurs méthodes préventives :

1° Le lavage des bestiaux à l'eau salée ou à l'aide de décoctions de feuilles de noyer ;

2° Des applications de produits gluants pour retenir les mouches et les larves adhérentes, ou encore de mixtures à base de goudron ;

3° Le maintien des bêtes à l'étable.

Pour les animaux aux champs, le Syndicat central de l'Industrie allemande du cuir a fait imprimer et distribuer dans toutes les régions agricoles de l'Allemagne, en 1896, des prescriptions destinées à atténuer les dégâts de l'hypoderme. Dans cette circulaire, le Syndicat recommande :

1° A l'époque où les mouches essaient, soit, de juin à septembre, de nettoyer souvent les animaux aux champs, afin d'enlever avec l'étrille les œufs déposés sur les poils ;

2° En avril-mai, avant de sortir les bêtes dans les pâturages, de rechercher sur ceux-ci les bosses dues à l'hypoderme, de les percer, d'en expulser par pression la larve qui y est contenue, et de laver la plaie avec une solution antiseptique.

Cette méthode de destruction du parasite est dite « *Abdasseln* » ; elle se pratique à un moment où la larve n'est pas trop avancée, la cicatrisation

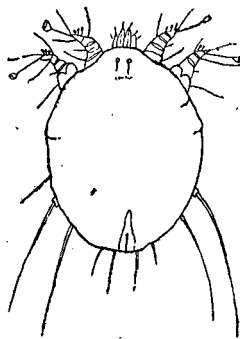


Fig. 10. — Gale du cheval.

de la plaie se fait alors complètement et il ne reste plus que des cicatrices sur le côté chair des peaux.

D'autres mouches, comme les vrais taons, les cousins ou moustiques,

produisent quelquefois des perforations et modifications du cuir, mais ces dégâts sont généralement peu importants.

Il n'en est plus de même des parasites occasionnant *la gale*. Il existe chez nos animaux domestiques plusieurs espèces de gales qui sont dues à des acariens de quelques dixièmes de millimètre (fig. 10). Ceux-ci se développent en modifiant la peau de leur hôte ; ainsi, dans les cuirs de Rio-Grande, ces parasites desquamant la peau dans la région du cou, celle-ci se plisse et prend une allure spéciale dite *peau de cochon*. La *gale folliculaire* est due aux *Demodex* du bœuf (fig. 11) ; ceux-ci vivent en grand nombre dans les follicules des poils (fig. 12), ils produisent une dilata-

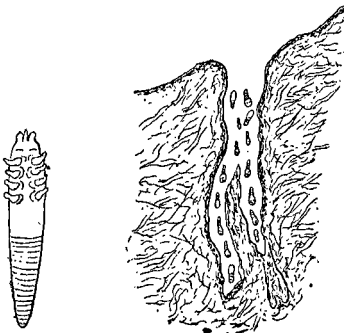


Fig. 11-12. — Gale folliculaire.

tion de la racine, et ils forment ainsi de petits boutons (*pimples* des tanneurs américains), donnant une moins-value de 20 0/0 aux peaux ainsi contaminées.

Origine des peaux exotiques. — Suivant leur origine les différentes peaux exotiques peuvent être réparties en quatre groupes :

1° Le groupe américain ; 2° le groupe australien ; 3° le groupe asiatique ; 4° le groupe africain.

Les peaux provenant de l'Amérique seraient de très bonne qualité si elles ne présentaient pas un très grand nombre de défauts qui en déprécieraient beaucoup la valeur ; on les désigne quelquefois sous le nom de *cuirs des îles*, et on indique toujours leur origine par le nom du port expéditeur. Nous passerons en revue les caractères des peaux appartenant à chacun des groupes précédents.

Le groupe américain est très important car il comprend surtout les cuirs venant de l'Amérique du Sud, pays d'élevage par excellence. Parmi ces derniers, en première ligne, nous devons classer les cuirs de la Plata qui sont très bons, présentant beaucoup de fermeté. Ils provien-

ment des élevages faits dans l'Etat oriental de l'Uruguay et à Buenos-Ayres. Dans ces régions, les troupeaux de bœufs sont très nombreux, et les animaux appartiennent seulement à deux races originaires du Brésil : les *caracures* et les *frankeiros*. C'est dans l'Uruguay que l'élevage est le meilleur ; les animaux deviennent dans cette région, forts et grands, par suite des bonnes conditions climatiques : la température est tiède, le pays est sillonné de nombreuses collines et l'eau potable se trouve partout. A Buenos-Ayres, où il existe au contraire beaucoup d'eau salée et où la sécheresse est fréquente, les élevages sont moins vigoureux et moins productifs.

Il existe plusieurs espèces de cuirs de la Plata :

1° Les *saladeros* qui comprennent les cuirs d'animaux abattus à l'âge de trois ans, dans de grands établissements appelés *saladeros*, où les cuirs sont salés en grande partie. Les bœufs y sont surtout abattus pour leur peau, dont le prix équivaut à peu près à celui de l'animal. Ce sont les meilleurs cuirs, les plus soignés ; ils présentent en général des têtes inégales, c'est-à-dire fendues de telle sorte qu'un des côtés est double de l'autre ; les culées aussi sont inégales. Les *saladeros* de rivière sont des variétés mal conditionnées et couvertes de boue.

2° Les *mataderos* ou cuirs de boucherie ; ils ont été soit salés, soit séchés sur l'herbe. Les têtes, de même que les culées, sont généralement bien faites et bien égales.

3° Les *campos* ou cuirs provenant des animaux abattus dans les campagnes ; les dépouilles sont généralement sales et mauvaises, à têtes mal faites ; elles ont presque toujours été séchées sur le sol.

4° Les *dessechos*, comprenant les dépouilles des animaux morts de maladie.

Les peaux de la Plata salées au sel marin arrivent en vrac ; Montevideo et Buenos-Ayres en sont les centres d'exportation. Fréquemment, les peaux appliquées contre le fond des navires ou contre les colonnes de fer sont plus ou moins cornées.

Les peaux de Rio-Grande sont presque identiques à celles de la Plata, elles sont séchées et salées, pliées en deux de la tête à la queue, et présentent assez fréquemment la structure dite « peau de cochon ». Les peaux du Brésil sont généralement grandes, plates, irrégulières, minces au cou ; celles expédiées de Rio-Janeiro sont très fortes, mais ont des bosses et la gale ; elles sont envoyées en vrac et achetées surtout par les pays septentrionaux. Les peaux venant de Para ont été séchées au soleil tropical, aussi sont-elles souvent brûlées ; elles sont pliées en deux, le poil en dehors ; comme on les échange contre du charbon et qu'elles sont

placées en vrac sur les mêmes bâtiments qui ont apporté le combustible, elles sont fréquemment noircies et contiennent encore des poussières de houille. Quant aux peaux venant de Fernambourg, elles ont généralement le poil d'été, elles sont légères, et pèsent en moyenne de 16 à 22 kg. Les peaux du Chili sont grandes, lourdes, mais de mauvaise dépouille, à tête presque naturelle. Elles sont expédiées soit de Valparaiso, soit de Santiago. Celles de Valparaiso sont salées au sel gemme et sont souvent, de ce fait, plus ou moins échauffées ; elles sont en paquets, la chair en dehors. Celles de Santiago sont préférables car elles proviennent surtout d'animaux de la Plata. De Lima sont expédiées les peaux du Pérou, qui sont petites, minces et légères, pesant en moyenne de 16 à 20 kgr., mais leur dépouille est déplorable, elle est sabrée par de

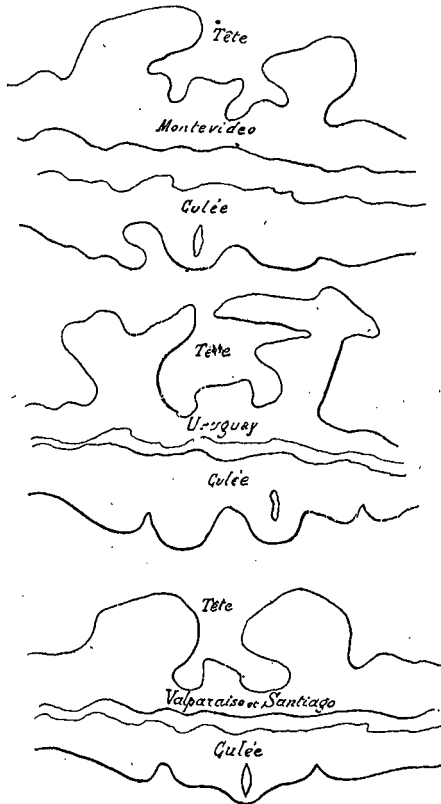


Fig. 13. — Dépouilles.

nombreuses coutelures ; ces peaux nous arrivent en vrac, elles sont fréquemment échauffées par suite de l'emploi du sel de roche,

Le tableau suivant et les figures 13, empruntés au travail de M. Bévenot sur la fabrication du cuir fort (1), résument les caractères de chacune des variétés de cuir du groupe américain.

<i>Uruguay ...</i>	} Plata	Cuir réguliers {	dossés, dépouille de Buenos-Ayres donnant un bon rapport en tanné.
<i>Paysandu...</i>		Cuir réguliers {	
<i>Saladeros des rivières ..</i>	} Plata	Sales, boueux, toujours mal conditionnés.	
<i>Monte-Video.</i>		Grosses extrémités.	
<i>Buenos-Ayres</i>		Cuir très réguliers, rares; bien dossés; bonne dépouille.	
<i>Valparaiso.....</i>		Cuir très découpés, avec ou sans queues, oreilles, ergots, pattes arrondies ou non, têtes égales; salés au sel de roche; donnent très peu de qualités, mais beaucoup de rapport.	
<i>Rio-Grande.....</i>		Cuir plats; peau de cochon sur le cou à cause des tiques.	
<i>Rio-Janeiro.....</i>		Cuir très forts; bosses et tiques; ces bosses proviennent d'une maladie partielle de la peau occasionnée par des insectes.	
<i>Martinique.....</i>		Très bons, souvent échauffés, à cause du sol de roche; en croupons.	
<i>Santiago.....</i>		Cuir d'animaux achetés dans les plaines de la Plata, abattus à Santiago au-delà de la Cordillère; salés au sel de roche; dépouille défectueuse comme celle de Valparaiso.	
<i>Fernambourg....</i>		Sales, souvent avariés; cuir légers de 20 kil. en raie.	
<i>Bahia</i> {	} Plata	<i>secs.....</i>	Secs, brûlés; salés secs, presque toujours avariés; forme naturelle.
		<i>salés secs.</i>	Très légers, piqués aux vers.
N. B. Les cuir salés au sel de roche ou sel gemme, tels que Martinique, Santiago, Valparaiso, Cayonno, Lima, sont toujours échauffés.			
Les cuir de la Plata ne sont pas affectés du verblé.			

L'Amérique du Nord est loia de jouer un rôle aussi important que l'Amérique du Sud, au point de vue de l'exportation des cuir verts pour l'Europe; New-York et Chicago expédient cependant quelques dépouilles dont 10 0/0 au moins sont juivées.

Dans le *groupe australien*, les peaux se rapprochent comme conditionnement et comme qualité de celles de l'Amérique du Sud; elles parviennent toujours au commerce européen à l'état salé; elles sont souvent

(1) *La fabrication et le commerce des cuir et des peaux*, 3^e partie, p. 60.

dépréciées par les marques de feu ; une loi a réglé la disposition de ces marques : la 1^{re} est faite sur la joue droite, la 2^e sur la joue gauche, la 3^e sur l'épaule droite, la 4^e sur l'épaule gauche ; elles ont au plus 3 pouces et au moins 3/4 de pouce. Melbourne et Sydney sont les principaux centres d'exportation.

Dans le *groupe asiatique*, les cuirs comprennent surtout les « East Indian kips », qui proviennent de petits bœufs et de zébus des Indes orientales. Nous avons déjà vu que ces kips, suivant leur mode de conservation, peuvent se diviser en kips à l'arsenic, kips plâtrés et kips séchés. Les qualités « *commissariat prima* » et « *patent slaughtered* » sont les meilleures et proviennent d'animaux abattus. Les dépouilles d'animaux morts sont classées comme « *dead* », les meilleures parmi celles-ci sont les « *rejection* ». Les peaux des îles de la Sonde, principalement celles de Java, ont une texture beaucoup plus serrée et une finesse de fleur plus grande que la plupart des peaux des Indes. Elles sont bien conditionnées et bien conservées, toujours séchées, quelquefois traitées à l'arsenic. La Chine et le Japon expédient de plus en plus des peaux sèches ou salées envoyées par balles. Nous devons rattacher à ce groupe les peaux sèches de buffles fournies par les Indes, l'archipel Malais et l'Indo-Chine ; leur conditionnement est irrégulier, la dépouille ayant généralement souffert au cours du séchage. Pour que la conservation soit meilleure, on écharne quelquefois les peaux avant le séchage, elles deviennent alors transparentes et constituent les « *transparent buffles*. »

Le *groupe africain* fournit une grande quantité de peaux de conditionnement assez variable. Celles du Cap, qui nous parviennent sèches ou salées, sont épaisses et peuvent rivaliser avec celles de Buenos-Ayres ; mais dans toutes les autres régions africaines, les peaux sont en général de qualité inférieure ; Madagascar nous expédie un certain nombre de peaux séchées ou salées et séchées.

II. VEAUX. — La peau de veau est très serrée ; elle est constituée d'une plus ou moins grande quantité de substances non complètement transformées en fibrilles. Les *veaux mort-nés* donnent une dépouille excessivement fine et régulière ; les veaux sont d'autant plus estimés qu'ils proviennent d'animaux plus jeunes, se nourrissant encore de lait ; mais, dès que l'animal commence à absorber des substances solides, la peau perd de sa valeur et prend une structure plus grossière. C'est pour cette raison que les veaux légers sont plus estimés que les veaux lourds.

Les veaux mâles ont, vers la région génitale et dans la région de la tête, des parties creuses à grain différent de celui des autres régions du corps ; ils donnent moins de parties utilisables que les veaux femelles ;

ces derniers sont plus fins, plus minces, et par suite d'un prix plus élevé.

Le rendement du veau en cuir varie avec l'âge de l'animal.

A la côte officielle des cuirs verts frais vendus aux enchères publiques à Paris, on établit trois catégories pour les veaux :

Veaux *légers* de 6 kgr. 950 et au-dessous ;

Veaux *moyens* de 7 kgr. à 12 kgr. 450 ;

Veaux *lourds* de 12 kgr. 5 et au-dessus.

Comme pour les gros cuirs, à l'arrivée à la tannerie on dresse de suite l'état civil de chaque veau ; on les classe par choix et par poids.

Pour le choix, on les examine : 1° au point de vue du conditionnement (crotte, charge en chair, humidité, etc.) et on vérifie si les conditions du marché sont remplies ; 2° au point de vue de la dépouille (coutelures plus ou moins graves, trous, etc.) ; 3° au point de vue de la nature (veaux ronds ou plats) ; 4° au point de vue de la conservation (veaux bien conditionnés ou échauffés).

On établit ainsi plusieurs catégories de choix : dans le premier choix on placera tous les veaux intacts, dépourvus de coutelures ; dans un choix mixte, ceux ayant quelques petits défauts ; dans le deuxième choix seront compris les veaux à coutelures assez graves ; dans un troisième choix, ceux qui sont altérés par les coutelures ; enfin, on classera comme rebut, tous les veaux à dépouille par trop abîmée et trop varonnée. Le choix sera de nouveau effectué après le tannage, car un veau qui a paru rond en poil, devient quelquefois plat après tannage.

Les veaux sont classés, à première vue, d'après le poids qu'ils feront comme veaux tannés ; on peut marquer de la lettre A les veaux qui pèseront tannés 1 kgr. et au-dessous ; de la lettre B ceux de 1 kgr. à 1 kgr. 5 ; de la lettre C ceux de 1 kgr. 5 à 2 kgr. ; de la lettre D ceux de 2 kgr. à 2 kgr. 5, etc., etc. Le rendement du veau étant de 40 0/0 environ, un veau A, pèse à l'état frais 2 kgr. 5 et au-dessous.

Les veaux exotiques sont de même origine que les gros cuirs exotiques.

III. MOUTONS. — Les peaux de mouton ont une structure spongieuse, leur valeur, au point de vue de la tannerie, varie en raison inverse de la valeur commerciale de la laine qu'elles fournissent.

Le rendement en peau est de 6 à 8 0/0 du poids vif.

Les peaux de mouton se divisent en :

1° *Peaux en laine*, qui sont ou fraîches, ou salées, ou séchées ;

2° *Rasons* ou peaux fraîchement tondues. Ils sont ou frais, ou salés, ou secs ;

3° *Cuirots* ou peaux délainées.

Mazamet reçoit annuellement 40.000.000 de kgr. de peaux en laine et monopolise leur exploitation. Elles arrivent dans ce centre industriel par Bordeaux et Marseille, en balles cerclées de fer, pressées à la presse hydraulique et pesant de 300 à 500 kilos.

Les peaux qui arrivent sèches à Mazamet comprennent :

1° Les dépouilles d'animaux morts d'épidémie (gale, charbon, etc.) à la Plata, dans la République Argentine, au Cap et en Australie ; ce sont les peaux dites *épidémiques* ;

2° les peaux en laine d'animaux tués pour la boucherie, arrivant de la République Argentine, de la Plata, d'Australie, du Cap, du Maroc, d'Algérie et de toutes les parties de la France. Ces dépouilles sont toutes saines et désignées comme *mataderos*.

Les peaux, délainées à Mazamet, donnent les *cuirots bruts secs*, qui se classent d'après la provenance et d'après le choix. Suivant leur origine on les divise en *cuirots d'Amérique* et en *cuirots d'Australie* ; ceux d'Amérique ont toujours une plus-value sur ceux de provenance australienne. On range sous le nom de *borrégas* les cuirots de grands agneaux. On divise les cuirots de chaque provenance en six choix dont le sixième est le *surchoix* ; pour l'établissement de ces catégories on tient compte de la dimension et de l'épaisseur de la peau ainsi que de ses défauts. Parmi ces derniers nous citerons :

1° Les cuirs ou cuirots *galeux* ou *épidémiques* ;

2° Les cuirs *gercés* par suite d'un mauvais séchage ;

3° Les cuirs *ridés* provenant des animaux trop gras, dont la peau fait des replis sur le cou ;

4° Les *boutons*, sortes de verrues ;

5° Les *trous* provenant de la confection de la dépouille ;

6° Les cuirs *mités*, c'est-à-dire troués par les bêtes après l'habillage ;

7° Les cuirs *piqués* ou *bas de fleur*, qui ont trop séjourné à l'étuve.

Les *cuirs parchemins* sont les peaux d'animaux malades ; celles-ci sont très minces, presque sans fleur et se vendent séparément.

Les peaux en laine provenant des abattoirs de la région ou des foires, sont délainées au procédé, c'est-à-dire avec des pâtes épilatoires ; leurs cuirs sont très beaux et sont plus estimés que les américains et les australiens.

Autrefois la valeur des cuirots était assez basse : les peaux de mouton étant surtout exploitées pour la laine ; mais, depuis quelques années, ces prix se sont assez fortement relevés et cela pour deux raisons :

1° Les délaineurs, pour compenser la baisse du prix de la laine, ont haussé le prix des cuirots ;

2° Les fabricants américains achètent maintenant à Mazamet, les cuirs de moutons européens, de la République Argentine, de la Plata, de l'Australie, etc., pour les tanner ensuite au chrome.

IV. CHEVAL. — Dans notre industrie, on emploie soit des cuirs de cheval de pays, soit des cuirs étrangers.

Les *cuirs de pays* comprennent : 1° les cuirs de boucherie, qui sont de bonne qualité, mais souvent chargés en viande et effleurés ; 2° les cuirs d'équarrissage, qui sont quelquefois bien faits ; ceux qui proviennent de la campagne sont de mauvais conditionnement, ils présentent de nombreuses coutelures et sont souvent échauffés, la dépouille étant faite tardivement, par des ouvriers inexpérimentés.

Les *cuirs étrangers* nous viennent surtout de l'Amérique du Sud et sont expédiés par Buenos-Ayres. Dans cette région les chevaux vivent en liberté et forment de grands troupeaux. Les animaux sont tués pour leur graisse ; les cuirs qu'ils fournissent sont de très bonne qualité, bien sains, car les bêtes ne travaillent pas ; malheureusement les propriétaires pratiquent les marques de feu pour reconnaître leurs troupeaux. Buenos-Ayres et Montevideo sont les principaux marchés du cuir de cheval ; les maisons allemandes ont accaparé ces marchés et envoient les peaux à Hambourg ; les arrivages au Havre sont assez restreints. D'ailleurs la fabrication du cheval est peu développée en France, elle est presque exclusivement allemande ; depuis deux ans, on constate une baisse en Allemagne sur la fabrication du cheval, par suite des nouveaux droits d'entrée mis en Russie sur le cuir fabriqué ; mais, par contre, cette industrie croît en Russie.

La qualité des cuirs de cheval varie suivant les régions ; elle est en relation directe avec les races de chevaux et avec les soins donnés à ces animaux. En Angleterre et dans la vallée de Caen, les cuirs proviennent de chevaux de sang, ils sont étendus, minces et bien soignés ; à Boulogne, les chevaux sont grands et donnent un cuir de bonne sorte, un peu mince mais large, il est généralement bien dépouillé. En Belgique, les cuirs sont de bonne qualité, mais ils sont mal dépouillés, ils présentent au cours de la fabrication de nombreuses coutelures en coup de pointe. Le Perche fournit des cuirs à poil blanc, plus épais, plus réguliers ; la Bretagne des cuirs à tête légère et à culée bien différente. Mais, la plupart de tous ces chevaux ont travaillé et porté le collier ; aussi présentent-ils de nombreux défauts ; en Russie, ces défauts n'existent pas, mais par contre, l'on en trouve sur selle ; dans cette contrée, les cuirs sont petits et sont vendus secs. Ce n'est qu'à Buenos-Ayres que les cuirs sont complètement sains, les animaux ne travaillant pas.

Le cuir de cheval est formé d'un tissu fin, il n'est verni ou corroyé que sur fleur, jamais sur chair. Il présente toujours un collet mince, le noyau ou culée est corné et plus fort. Dans le cheval, cette partie cornée est placée symétriquement vers la culée, à l'endroit où les poils changent de direction ; chez le mulet, elle est plus étendue et s'avance dans la région dorsale ; chez l'âne, elle comprend une grande partie de la région vertébrale. Cette région cornée s'amincit progressivement sur ses bords. La crinière des différents représentants de l'espèce chevaline est doublée de bourrelets de graisse. Comme autre particularité, le cuir de jument présente dans la région médiane du ventre une partie cornée.

Les défauts du cuir de cheval sont : 1° du côté fleur, des parties cornées et des cicatrices, quelquefois cette fleur est altérée par la gale ; 2° du côté chair, l'on trouve les défauts de dépouilles, les coutelures et souvent même des paquets de viande.

§ 2

PROPRIÉTÉS DE LA PEAU

8. Structure de la peau. — L'examen d'une coupe transversale de cuir frais, montre très nettement deux parties dans sa tranche : 1° une région externe, *l'épiderme*, peu développée, de couleur brunâtre et à laquelle sont fixés les poils ; 2° au-dessous se trouve le *derme*, de couleur blanchâtre, occupant la plus grande épaisseur de la peau et passant insensiblement au pannicule adipeux.

Pour bien comprendre la constitution de chacune de ces parties, il convient de les étudier au début de leur formation, et d'en suivre le développement.

Développement de la peau. — Chez un fœtus de mouton de trois mois, l'épiderme est formé d'éléments ou *cellules*, composés d'un noyau plongé dans une masse protoplasmique ; dans la coupe représentée (fig. 14), on voit nettement une première couche I de ces cellules, accolées les unes aux autres, et, au-dessus, deux autres couches d'éléments plus aplatis II et III. C'est au-dessous de cet épiderme très primitif que l'on voit se disposer des cellules conjonctives, *c*, plus ou moins étoilées, dont les prolongements se soudent avec ceux des cellules voisines et limitent des mail-

les remplis d'une substance albuminoïde semi-fluide. A un stade ultérieur, au sein de cette substance intermédiaire et à ses dépens, se forment des éléments allongés, filamenteux que l'on désigne sous le nom de *fibres*.



Fig. 14. — Coupe transversale d'une peau de jeune fœtus. — *ep*, épiderme primitif ; I, II, III, ses différentes couches cellulaires. — *dp*, derme primitif formé de cellules conjonctives *c*.

La plupart de ces fibres sont blanchâtres, elles constituent les *fibres blanches* ou *conjonctives*; elles apparaissent en premier lieu et elles sont tout d'abord disposées d'une façon régulière sur des plans parallèles à la surface externe. Des vaisseaux sanguins servant à la nourriture et à l'accroissement de la peau ne tardent pas à pénétrer dans ce derme primitif, dérangeant la première disposition géométrique des fibres; celles-ci s'enchevêtrent les unes dans les autres et forment un véritable feutrage. D'autres fibres jaunâtres, *élastiques*, et de faibles dimensions, apparaissent à ce moment; elles naissent aussi aux dépens de la substance intermédiaire et au début elles sont constituées par une série de granulations juxtaposées.

La limite du derme et de l'épiderme n'est plus rectiligne: à ce stade, le derme présente extérieurement des saillies et des dépressions; les saillies sont les *papilles dermiques* qui contiennent ou de nombreux vaisseaux (*papilles vasculaires*) ou des organes du tact (*papilles sensorielles* avec des corpuscules du tact.)

Pendant que la précipitation des fibres se produit dans la substance intermédiaire de la plus grande partie du derme primitif, les cellules des régions les plus internes se modifient. Dans leur protoplasme granuleux apparaissent de fines granulations grasses formant des gouttelettes brillantes, réfringentes, se colorant en noir par l'acide osmique. Ces gouttelettes augmentent de nombre et de volume, se fusionnent entre elles et finalement constituent une grosse goutte centrale, qui refoule à la périphérie le protoplasme et le noyau de la cellule. La cellule adipeuse, ainsi formée (fig. 15), a acquis un volume relativement considérable. Le plus souvent ces cellules sont agglomérées en petites masses, fortement vascularisées, dites *lobules adipeux* et c'est la réunion

d'un grand nombre de ces lobules qui forme le tissu adipeux sous-cutané ou *pannicule adipeux*.

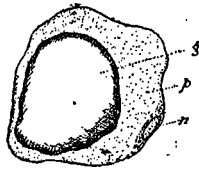


Fig. 15. — Cellule adipeuse : *g*, globule graisseux ; *n*, noyau ; *p*, protoplasma.

Quant à l'épiderme, qui, primitivement, était formé d'une seule couche de cellules, le nombre de ses strates augmentera par suite de la multiplication de ses éléments et il donnera naissance à des productions épidermiques (poils, glandes) et à de la substance cornée.

Après ces quelques données sur le développement de la peau chez un Mammifère, il est facile d'étudier séparément et avec détail la composition de chacune des deux régions. Le derme étant la partie la plus utile pour la confection du cuir, il sera étudié en premier lieu.

DERME OU CHORION. — Le derme est encore désigné sous les noms de chorion, corium, cutis, vraie peau.

Il est formé d'un réseau feutré constitué en grande partie de fibres blanches ; sa structure n'est pas partout la même.

Dans la *partie papillaire* (*pars papillaris*) le réseau est très serré, formé de fibres conjonctives très allongées, les fibres élastiques y sont absentes ou bien sont encore à l'état de granulations. Dans la région moyenne le réseau est dense, composé de fibres blanches, de fibres élastiques et de cellules conjonctives.

Dans les deux régions précédentes, les fibres blanches sont seules bien nettes, les mailles sont presque nulles et l'injection d'un liquide ne les gonfle pas ; le tissu est à l'état condensé.

Dans la couche profonde, le réseau est riche en fibres élastiques et il apparaît d'une façon bien nette, d'où le nom de *couche réticulaire* qu'on lui a donné ; ses mailles renferment de nombreuses cellules graisseuses qui deviennent de plus en plus grandes dans les régions les plus internes ; on passe ainsi insensiblement au tissu sous-cutané. Dans ce dernier, il est facile de gonfler le réseau par l'injection d'air, c'est une pratique que nous avons vu employer dans la confection de la dépouille.

Quelle que soit la disposition des éléments, on trouve donc toujours dans le derme (fig. 16) :

- 1° Des cellules conjonctives ;
- 2° Des fibres blanches ou fibres conjonctives ;
- 3° Des fibres jaunes ou fibres élastiques ;
- 4° Entre les mailles de ces éléments se place une substance semi-fluide qui les réunit les uns aux autres et que certains auteurs ont désignée sous le nom de *coriine*.

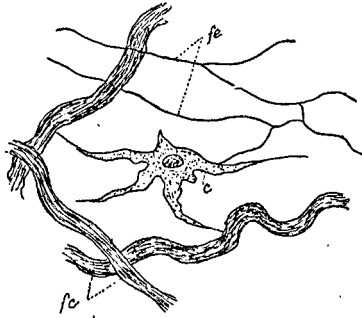


Fig. 16. — Éléments du derme ; *c*, cellules étoilées ; *fe*, fibres élastiques ; *fc*, fibres conjonctives.

Chacun de ces éléments a des caractères particuliers que l'on peut étudier maintenant en détail :

1° *Cellules conjonctives*. — Ce sont des éléments irrégulièrement étoilés dont les dimensions atteignent de deux à plusieurs μ . Elles ont servi de première trame dans la formation du derme ; elles se détruisent très facilement après l'habillage, de telle sorte que le derme des peaux conservées est surtout formé par les fibres.

2° *Fibres blanches ou conjonctives*. — Elles constituent les éléments les plus importants pour le tanneur. Les fibres (fig. 17) sont allongées, décomposables en fibrilles parallèles occupant toute la longueur de la fibre. Souvent on voit à leur surface des anneaux dus au froncement d'une espèce d'enveloppe externe à la fibre. La décomposition en fibrilles est bien nette après l'action de l'alcool, de l'éther, d'une solution de sel marin ou d'une solution de formaldéhyde. L'action d'un acide (acide lactique, acide acétique) amène le gonflement des fibres et fait disparaître, au microscope, la décomposition en fibrilles.

Ces fibres ont peu d'affinité pour les matières colorantes, cependant le carmin les teint vivement en rouge ; l'éosine ne les colore pas.

3° *Fibres jaunes ou élastiques* (fig. 18). — Ce sont des fibres très ténues, cylindriques, lisses et généralement ramifiées. Elles sont douées

d'une grande élasticité : leurs extrémités libres s'enroulent en vrille, en tire-bouchon, etc. Ces fibres sont formées d'une série de granulations

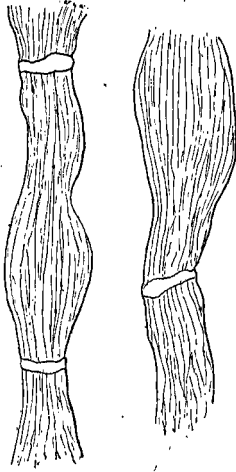


Fig. 17. — Fibres conjonctives.

que l'on met bien en évidence après l'action de l'acide osmique. Les fibres élastiques étant peu nombreuses et peu visibles, elles sont surtout mises en évidence, dans les coupes de peau, par les colorants. Elles ont,



Fig. 18. — Fibres élastiques.

à l'opposé des fibres blanches, une affinité assez grande pour les matières colorantes : l'acide picrique les colore en jaune paille, l'éosine en rouge

pourpre, l'iode en brun ; le carmin ne les colore pas. Par suite, si l'on traite une coupe de peau par le picrocarmin (matière colorante contenant à la fois de l'acide pierique et du carmin), les deux variétés de fibres seront caractérisées par une coloration différente : les fibres blanches se colorent en rouge et les fibres élastiques en jaune.

ÉPIDERME. — L'épiderme primitif, formé d'une seule couche de cellules, va non seulement acquérir plusieurs strates et subir dans ses couches superficielles de grandes modifications, mais encore il produira des différenciations spéciales qui constitueront les poils et les glandes de la peau.

Nous diviserons l'étude de l'épiderme adulte en deux parties : dans la première nous nous occuperons de l'épiderme proprement dit et de ses variations ; dans la deuxième nous examinerons les différentes productions épidermiques..

I. *Épiderme proprement dit.* — L'épiderme proprement dit (fig. 19) se

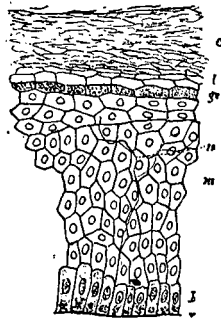


Fig. 19. — Coupe transversale de l'épiderme proprement dit : *b*, couche basilaire ; *m*, corps de Malpighi ; *gr*, stratum granulosum ; *l*, stratum lucidum ; *c*, couche cornée ; *v*, membrane hyaline ; *n*, terminaisons nerveuses.

montre constitué de plusieurs couches de cellules superposées, se répartissant en deux groupes : 1° un groupe profond, le plus interne, formé de cellules vivantes et désigné sous le nom de *corps de Malpighi* ; 2° une partie externe constituée par des cellules mortes, très aplaties et formant la *couche cornée*. Les parties les plus superficielles de la couche cornée se desquament, sous forme de plaques minces. Dans une ampoule provenant d'une brûlure, par exemple, les éléments du corps de Malpighi se fondent en un liquide d'aspect muqueux, enfermé entre le derme et la couche cornée.

Le corps de Malpighi est formé de plusieurs couches de cellules vivantes dont la partie la plus interne est désignée sous le nom de *couche pro-*

fonde ou *basilaire* (*b*), elle est constituée par des cellules placées côte à côte, en une seule rangée ; ces cellules produisent du côté interne, une membrane transparente, la *membrane vitrée* ou *hyaline* (*v*), sorte de séparation entre le derme et l'épiderme. Dans la couche profonde, les éléments montrent fréquemment des stades de multiplication, avec des figures de karyokinèse ; c'est cette assise qui va servir à régénérer l'épiderme et c'est pour cette raison qu'on la désigne encore sous le nom de *couche génératrice*. Dans l'intérieur de ces cellules basilaires se trouvent disséminés les pigments donnant la coloration à la peau.

Les cellules nées de cette assise génératrice se disposent sur plusieurs couches, prennent un contour polyédrique, puis s'aplatissent de plus en plus et aboutissent finalement aux cellules de la couche cornée.

La couche cornée (*c*) est formée d'assises de cellules plates, réduites à une lamelle desséchée, dans laquelle on ne trouve plus de protoplasme granuleux, mais une substance élaborée par celui-ci et que l'on désigne sous le nom de *kératine* ou de *substance cornée*. Cette kératine est surtout accumulée dans la périphérie de la cellule ; la partie centrale, au premier abord, ne montre pas de noyau, mais Ranvier est arrivé à déceler un noyau atrophié plongé dans une substance analogue à de la cire d'abeilles. Les plus superficielles de ces cellules desséchées, réduites à leur squelette kératinisé, se détachent en lambeaux feuilletés.

Ainsi, dans l'épiderme, les cellules du corps de Malpighi sont seules des éléments vivants, les cellules cornées étant des éléments morts. Entre la couche cornée et la formation malpighienne existe une zone de transition, qui n'est pas toujours très visible, et où a lieu la transformation des cellules malpighiennes en cellules cornées. Cette zone de transition comprend deux couches : le *stratum granulosum*, qui appartient encore à la formation malpighienne et le *stratum lucidum* appartenant à la couche cornée.

Le *stratum granulosum* (*gr*) comprend deux ou trois rangées de cellules légèrement aplaties dont le protoplasme est semé de granulations sphériques fixant fortement le carmin. Ranvier observa que ces granulations sont dues à des gouttes d'une substance liquide, d'aspect huileux, qui est l'*éléidine* de Ranvier.

Le *stratum lucidum* (*l*), immédiatement superposé au *stratum granulosum*, est constitué comme celui-ci de deux ou trois rangées de cellules ; mais ses éléments sont très aplatés, leurs noyaux sont sensiblement atrophiés ; il existe toujours de l'*éléidine* dans leur sein, celle-ci forme des masses volumineuses que l'on trouve aussi entre

les cellules. La formation de l'éléidine se fait à partir du *stratum granulosum*, d'une façon graduelle, commençant dans les couches profondes pour atteindre son maximum dans les couches superficielles ; la disparition de cette substance dans la couche cornée indique que l'éléidine joue un rôle important dans la kératinisation. Les cellules de l'épiderme naissent toutes dans la couche profonde ou basilaire, elles poussent devant elles des cellules qui se chargent d'éléidine puis de kératine et qui ne tardent pas à s'exfolier. La multiplication des cellules basilaires assure le constant renouvellement des cellules cornées. La séparation des cellules cornées est facilitée par le fait suivant : les cellules du corps de Malpighi (fig. 20) sont unies solidement les unes aux autres par des

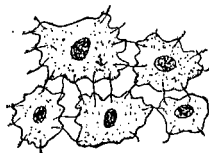


Fig. 20. — Fibres unitives des cellules de Malpighi.

fibres unitives, véritables fibres épidermiques ; or, lors de la transformation des cellules malpighiennes en cellules cornées, ces fibres disparaissent, et les cellules devenant libres les unes par rapport aux autres, leur desquamation en est facilitée.

Ranvier (1) reconnaît, dans l'épiderme de l'Homme et des Mammifères, sept couches distinctes qui sont, en suivant la marche de l'évolution épidermique :

- | | | |
|----------------------------------|---|--|
| <i>Corps muqueux de Malpighi</i> | } | 1. <i>Stratum germinativum</i> ou couche basilaire ou profonde. |
| | | 2. <i>Stratum filamentosum</i> avec des cellules réunies par des fibrilles épidermiques. |
| | | 3. <i>Stratum granulosum</i> caractérisé par l'éléidine granuleuse. |
| <i>Couche cornée</i> | } | 4. <i>Stratum intermedium</i> , se colore en rouge vif par le carmin et est formé de deux ou trois étages de cellules claires, à noyau atrophié et à éléidine diffusée ; dans l'enveloppe des cellules se trouvent des fibrilles épidermiques enroulées comme les fils d'un cocon. |
| | | 5. <i>Stratum lucidum</i> où les cellules perdent l'apparence fibrillaire. |
| | | 6. <i>Stratum corneum</i> où apparaît la kératine. |
| | | 7. <i>Stratum disjunctum</i> . |

Dans ces différentes couches épidermiques ne pénètrent aucuns vais-

(1) Ranvier, *Histologie de la peau*. Travaux du laboratoire d'histologie du Collège de France (1899-1900).

seaux sanguins, seules des terminaisons nerveuses (*n*, fig. 19) viennent s'épanouir dans la couche de Malpighi.

II. *Productions épidermiques*. — Les productions épidermiques peuvent se diviser en deux catégories :

1° Les productions cornées : poils, ongles, sabots, etc. ;

2° Les productions glandulaires.

1° *Productions cornées*. — Les plus importantes des productions cornées sont les *poils*, dont l'ensemble forme la robe des Mammifères. Ces poils recouvrent toute la surface de la peau des Mammifères ; comme ils sont caractéristiques de ce groupe d'animaux, n'existant que chez eux, le naturaliste de Blainville désignait encore les Mammifères sous le nom de Pilifères (porteurs de poils). Les poils emmagasinent entre eux de l'air, forment ainsi une couche protectrice, mauvaise conductrice de la chaleur, empêchant un abaissement trop considérable de la température interne. Quelques rares Mammifères, comme la baleine, le porc, ont très peu de poils, mais dans ce cas le tissu adipeux sous-cutané est très développé et forme l'enveloppe protectrice contre le refroidissement. Il est important dans la théorie de l'opération de l'épilage, de connaître la structure du poil et d'en étudier la formation.

Si l'on arrache un poil, on constate qu'il est fortement implanté dans la peau et qu'il est constitué d'une partie libre, la *tige* et d'une partie enfoncée dans le tégument ou *racine* du poil ; cette dernière se renfle à sa base pour donner le *bulbe*. Ces parties se voient bien en place dans une

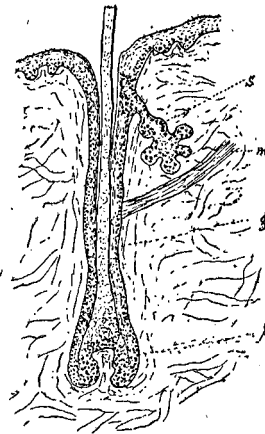


Fig. 21. — Différentes parties du poil : *g*, gaine ; *p*, papille ; *s*, glande sébacée ; *m*, muscle.

coupe transversale de la peau (fig. 21) où l'on distingue la racine du poil entourée par une espèce de *gaine*.

Le poil est une production épidermique comme le montre bien sa formation. Tout poil débute par un bourgeon (*br*, fig. 14) formé uniquement des cellules de la couche de Malpighi ; ce bourgeon produit une invagination qui s'enfonce de plus en plus dans le derme et constitue le *follicule* du poil. Le fond de ce follicule présente une dépression, la *papille*, dans laquelle s'engagent le derme et surtout des vaisseaux sanguins. A son sommet, le follicule donne naissance à deux petits bourgeons latéraux pleins qui sont les rudiments des glandes sébacées. Les cellules du follicule vont ensuite subir des modifications : la partie périphérique du follicule formera la gaine du poil et se divisera en une couche de Malpighi externe enfermant une couche cornée ; quant à la partie centrale du follicule elle donnera le poil proprement dit. Le poil va s'accroître par la prolifération des cellules surmontant directement la papille ; celles-ci, comme les autres cellules de l'épiderme, se kératinisent peu à peu en même temps qu'elles sont poussées vers la surface par les nouvelles cellules qui naissent en dessous d'elles ; la couche cornée de l'épiderme est alors perforée et le poil apparaît au dehors. Le poil définitivement formé montre, en coupe longitudinale (fig. 22), trois régions :

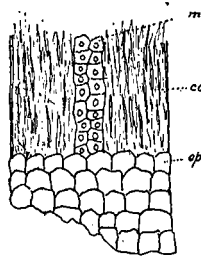


Fig. 22. — Différentes parties du poil : *ep*, épidermique ; *co*, couche corticale ; *m*, moelle.

1° Une région périphérique, l'*épidermique* (*ep*) formée de plusieurs cellules cornées très aplaties, s'imbriquant les unes sur les autres comme les tuiles d'un toit ; une région moyenne, ou *couche corticale* (*co*) avec des cellules très allongées et pigmentées ; et une couche centrale ou *moelle* (*m*), avec des cellules rondes ou polyédriques dans lesquelles sont de fines bulles d'air. Les poils sont implantés obliquement par rapport à la surface de la peau et ils peuvent se redresser par suite de la contraction de petits muscles *m*, (fig. 21) venant s'insérer sur la gaine du poil ; ce redressement est bien visible quand on a « la chair de poule ».

Chez un même animal, il peut exister deux sortes de poils. Ainsi chez

le cheval, l'on remarque des poils courts, couvrant tout le corps, formant la robe et des poils longs, flottants, appelés *crins*, qui sont localisés pour former la crinière et la queue. Chez certains poils, la partie centrale ou moelle n'existe pas, par exemple dans les *soies* droites et raides des pores ; elle n'existe pas davantage dans le brin de laine qui est creux et à section transversale elliptique. Quant à la frisure de la laine, elle est due à ce que son follicule est fortement incurvé.

Ainsi que l'indique leur formation, les poils sont des différenciations spéciales de la couche cornée, et, comme cette dernière, ils se développent d'une façon continue de bas en haut à partir de leur bulbe. Il en est de même des autres productions cornées (ongles, griffes et sabots) qui se forment à l'extrémité des doigts et les recouvrent plus ou moins complètement.

Le développement d'un ongle rappelle à plusieurs points de vue celui d'un poil.

Chez l'embryon, au point où va se former l'ongle, se produit un repli de la couche de Malpighi, c'est là le début de la matrice de l'ongle. En avant de cette matrice se fait ensuite un dépôt corné qui s'étend dans tous les sens ; en arrière, il s'arrête vers la matrice, constituant en ce point la racine de l'ongle ; en avant, il perce la couche cornée et donne la partie libre de l'ongle. En coupe transversale, cet ongle est limité entre deux replis et il montre à sa partie inférieure de nombreuses papilles dirigées d'avant en arrière ; mais ces papilles, au lieu de se former, dans un enfoncement, comme dans le cas du poil, s'établissent à la surface du derme ; chacune de ces papilles produit ainsi une sorte de poil corné et c'est l'accolement de toutes ces productions qui constitue l'ongle. L'accroissement de cet ongle se fait donc comme celui des poils ; quant à la production de sa substance cornée, elle ne s'effectue pas par l'intermédiaire de l'éléidine et la substance de l'ongle ou *onychogène* n'est pas complètement identique à la kératine.

Entre l'ongle humain et la griffe des carnassiers (chien, chat), il y a peu de différence, la griffe est un peu plus recouvrante, mais elle laisse toujours nue l'extrémité du doigt reposant sur le sol. Si cette face se couvre aussi de production cornée, celle-ci, en se réunissant à l'ongle, devient plus enveloppante et forme un véritable étui enfermant complètement l'extrémité du doigt, c'est ce qui a lieu pour les sabots des Ruminants, du bœuf par exemple. La partie de ce sabot qui repose sur le terrain est la *sole*. Le sabot du cheval n'est qu'une complication du précédent, à la sole s'est ajoutée une autre production cornée, la *fourchette*.

Toutes ces productions sont assez comparables à un ensemble de poils

fortement agglutinés les uns aux autres, se développant chacun sur une papille, qui est quelquefois très saillante.

À côté de ces pièces dures, toutes de même origine, se placent les cornes des Ruminants (bœuf, mouton, chèvre, etc.) Dans une corne l'on distingue deux parties : l'une axiale qui est un prolongement osseux des os frontaux et qui est recouverte par la deuxième partie appelée *étui* ; celui-ci est corné et provient d'une différenciation épidermique.

2° *Glandes épidermiques.* — Les glandes épidermiques logées dans la peau sont de deux sortes : les *glandes sébacées* et les *glandes sudoripares*.

Les glandes sébacées (s, fig. 21) ont la forme d'une petite grappe et accompagnent toujours les poils. Dès le début de la formation du follicule pileux elles apparaissent sous forme de deux bourgeons latéraux pléins. Ceux-ci se creusent d'un canal central qui va s'ouvrir extérieurement vers le sommet de la gaine ; intérieurement, il se ramifie un très grand nombre de fois et vient se terminer en cul-de-sac (fig. 23). Les cel-

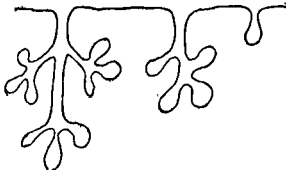


Fig. 23. — Schéma du développement des glandes sébacées.

lules bordant ces culs-de-sac se remplissent de graisse, puis se détachent ; leurs débris sont expulsés au dehors, constituant le *sébum* ou substance grasse, qui recouvre la peau et la protège contre un refroidissement rapide. Dans les régions mammaires, les glandes sébacées se sont modifiées et produisent les *glandes mammaires*, leur sécrétion ou lait est très riche en graisse ou beurre.

Les glandes sébacées sont peu enfoncées dans le derme, mais il n'en est plus de même de la deuxième catégorie de glandes cutanées, les *glandes sudoripares* ou glandes de la sueur.

Les glandes sudoripares naissent comme les précédentes d'un bourgeon épidermique qui s'enfonce très profondément dans le derme, mais dans ce cas, il n'a aucune dépendance avec les poils. Le canal qui s'établit dans le centre du bourgeon ne se ramifie pas, de telle sorte que cette glande est un véritable tube creux fermé à son extrémité interne tandis qu'il vient s'ouvrir par son autre extrémité à la surface de la peau. Cette glande est très longue, et, pour cette raison, elle s'enroule dans sa partie profonde, formant ainsi un noyau ou *glomérule* (fig. 24). C'est dans ce glomérule que

s'opère la sécrétion de la sueur, par simple osmose à travers sa paroi, sans que les cellules se détachent ; le produit de la sécrétion est surtout riche en eau et contient un peu d'urée. La sueur, par son évaporation, refroidit le corps et l'urée qu'elle contient est un produit d'excrétion.

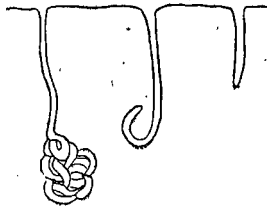


Fig. 24 — Schéma du développement des glandes sudoripares.

En résumé (fig. 25), la peau est constituée par l'épiderme et le derme ou chorion. Le derme est la partie essentielle, il est formé de nombreux faisceaux de fibres blanches entrelacées, formant un feutrage très

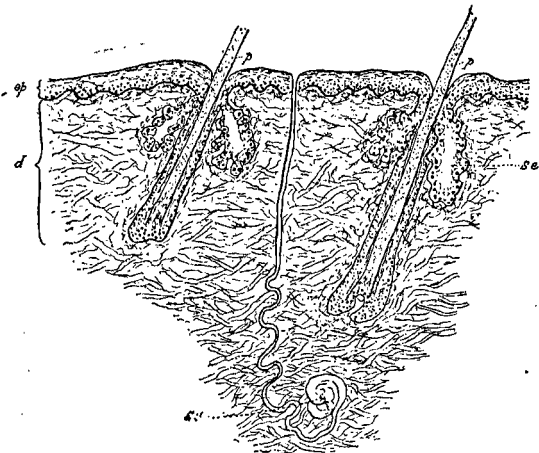


Fig. 25. — Vue d'ensemble d'une coupe transversale de la peau : *ep*, épiderme ; *d*, derme ; *p*, poil ; *se*, glande sébacée ; *su*, glande sudoripare.

serré du côté externe ou *côté poil*, tandis que sa texture est plus lâche, plus grossière, du côté interne ou *côté chair*. L'épiderme est très mince ; il est formé de petites cellules s'aplatissant et devenant cornées ; il envoie dans le derme des prolongements qui donnent naissance soit aux glandes sudoripares dont les glomérules se placent souvent dans la couche réticulaire du derme, soit aux poils dont les papilles s'enfoncent aussi très profondément et qui sont accompagnés des glandes sébacées. De toutes

ces différentes parties de la peau, la seule utilisable au point de vue du tannage est le derme ; le but des opérations préliminaires en tannerie est de dégager ce derme de l'épiderme et de ses productions.

Dans l'écharnage on débarrasse le côté chair des muscles, du pannicule adipeux et des vaisseaux sanguins adhérents qui sont souvent désignés à tort sous le nom de *nerfs*.

Dans l'épilage, on enlève l'épiderme et les poils ; après cette opération, le derme apparaît avec sa surface extérieure papillaire, mais cette surface n'est pas complètement nue, elle est recouverte de la membrane vitrée ou hyaline, qui forme sur la partie externe une surface polie, lisse contournant exactement les papilles, et s'enfonçant dans les follicules vides. La surface externe de la peau a alors un aspect particulier et présente un dessin formé par le contour des papilles et pointillé par les ouvertures des gaines pilifères ; c'est à cet ensemble que l'on donne le nom de *grain*. Plus les papilles sont nombreuses et fines, plus le grain est fin, c'est ce qui a lieu pour le veau ; la chèvre au contraire est fortement grenue. Le grain du bœuf est plus gros que celui de la vache. Ce grain peut être modifié au cours des différentes opérations du tannage et l'emploi des machines à grainer permet de créer un grain artificiel. Si le dessin du grain peut être modifié, la disposition relative des poils les uns par rapport aux autres reste constante, c'est ainsi que l'on pourra toujours distinguer la chèvre du mouton parce que chez la première les poils sont toujours groupés.

Sous cette surface extérieure grenue, les fibres blanches sont plus denses et forment une sorte de membrane, se séparant nettement du reste du derme, surtout au cours des opérations du tannage. Cette portion du derme recouverte de la membrane vitrée constitue la *fleur* du cuir. Dans une effleurure, la membrane hyaline est enlevée et les fibres blanches sont mises à nu.

9. Chimie des éléments constitutifs de la peau. —

DERME. — La peau, séparée des poils, de l'épiderme et du tissu sous-cutané, c'est-à-dire, réduite au derme, est composée d'après Muntz (1), de :

Carbone.....	51,43
Hydrogène.....	6,64
Azote.....	18,16
Oxygène.....	23,06
Matières minérales.....	0,71
	<hr/>
	100,00

(1) Muntz, *Etudes sur la peau. La fabrication et le commerce des cuirs et des peaux*, 2^e partie, p. 87. Paris (1880).

Nous avons vu que la partie la plus importante du derme est constituée par les fibres conjonctives ou fibres blanches, parmi lesquelles on rencontre, de distance en distance, des fibres élastiques de couleur jaune.

On peut se rendre compte des éléments qui entrent dans la constitution du derme, en lui appliquant le procédé d'analyse immédiate de Rollet (1). Pour étudier la composition d'un tissu conjonctif, ce savant lavait à l'eau une membrane séreuse qu'il soumettait à l'action d'un mélange réfrigérant, de manière à déterminer la formation de cristaux de glace dans son épaisseur. Il la triturerait ensuite dans un mortier bien refroidi, de manière à la réduire en une masse pulvérulente qu'il laissait dégeler. La bouillie formée était jetée sur filtre et épuisée à l'eau froide. La solution aqueuse contient des *matières albuminoïdes* qui paraissent provenir des cellules spéciales du tissu conjonctif et qu'on retrouve dans l'extrait aqueux de toutes les variétés de ce tissu (2).

La partie insoluble dans l'eau froide est mise en digestion à 40° dans de l'eau de chaux ou de baryte étendue ; celle-ci dissout une substance unissante, transparente et d'aspect homogène, au sein de laquelle sont noyées les fibres conjonctives ; cette substance a été désignée sous le nom de *corine* par Reimer (3).

Après filtration, il reste les fibres conjonctives, les fibres élastiques et les cellules. On dissout les premières par l'acide sulfurique étendu au 1/1000.

Le nouveau résidu insoluble est traité successivement, à la température de l'ébullition, par l'acide acétique concentré, l'eau et la soude diluée, qui dissolvent la matière des cellules et laissent inaltérée la *substance des fibres élastiques*.

Müntz a signalé récemment l'existence, dans le tissu conjonctif, d'une matière spéciale, qu'il désigne sous le nom de *conjonctine* ; elle constitue le résidu que l'on obtient après l'action de l'eau bouillante sur le tissu conjonctif. La conjonctine n'est donc pas transformable en gélatine et c'est pourquoi elle se présente sous forme d'un résidu friable, gardant la forme du tissu primitif quand on a épuisé celui-ci par l'eau bouillante. D'après Müntz (4), la conjonctine comprendrait environ 30/0 du poids de la peau supposée sèche.

Nous allons successivement passer en revue chacun des principes chimiques que nous venons de signaler.

(1) Rollet, *Sitzb. Ak. Wiss. Wien*, t. XXX, p. 43 et t. XXXIV, p. 308.

(2) *Chimie des liquides et des tissus de l'organisme* par Garnier, Lambling et Schlagdenhauffen, p. 403. Paris (1893).

(3) *Dingler's*, t. CCV, p. 143, 248, 358, 457, 580 (1872).

(4) *Compt. Rend.*, 20 déc. 1869.

I. *Matières albuminoïdes provenant du liquide intra-cellulaire.* — Nous avons dit précédemment que ces substances se retrouvaient dans l'eau provenant de l'épuisement aqueux du tissu conjonctif. Elles sont constituées par de la caséine coagulable par une trace d'acide acétique et par une petite quantité d'albumine coagulable par la chaleur.

II. *Substance unissante du tissu conjonctif ou coriine.* Cette substance, caractérisée par sa solubilité dans l'eau de chaux ou dans l'eau de baryte, a été étudiée par Reimer qui lui attribua la formule $C^{30} H^{50} Az^{10} O^{25}$.

On isole facilement la coriine de sa solution dans l'eau de chaux, par addition d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique, jusqu'à réaction faiblement acide. On obtient alors un précipité floconneux qui, par repos, se rassemble au fond du vase. Ce précipité peut d'ailleurs être purifié par dissolution dans l'eau de chaux et précipitation par l'acide acétique. On obtient ainsi une masse blanche, se colorant rapidement en brun au contact de l'air.

Mise en présence de l'eau, elle se gonfle sans se dissoudre et se convertit en une masse pâteuse; en présence d'une plus grande quantité d'eau, elle donne un liquide opalin qui, par repos, abandonne la coriine sous forme de précipité, toujours sans qu'il y ait dissolution. En ajoutant 1 à 2 0/0 de sel marin à l'eau, on augmente le gonflement de la coriine, si on atteint 10 0/0, il y a dissolution intégrale. On peut d'ailleurs précipiter la coriine de cette solution, en la saturant complètement de sel marin.

En dehors de l'eau de chaux et de l'eau de baryte, on peut citer encore la potasse et la soude comme dissolvants de la coriine. D'une manière générale, on peut dire que la plupart des sels alcalins ou alcalino-terreux facilitent son gonflement et sa dissolution.

Les solutions alcalines de coriine sont précipitées par l'acétate basique de plomb, le tanin, le sulfate ou l'acétate ferrique basique, l'alun. Dans ce dernier cas, le précipité se redissout dans un excès de réactif.

La coriine se dissout dans les acides concentrés, mais elle est insoluble ou tout au moins très peu soluble dans les acides étendus.

D'après certains auteurs (1), la substance unissante du tissu conjonctif présente tous les caractères de la *ntucine* extraite des limaces et des escargots. Ces deux substances ne contiennent pas de soufre.

D'après Reimer (2), la coriine et la substance constitutive des fibres conjonctives sont deux matières entièrement différentes l'une de l'autre. Cette manière de voir a été combattue par un certain nombre d'auteurs.

(1) Garnier-Lambling-Schlagdenhauffen, *loc. cit.*, p. 408.

(2) *Loc. cit.*

En premier lieu, *Schræder et Paessler* (1) émirent les premiers des doutes sur la justesse de la conception de Reimer. *B. Weiss* (2) et d'autres expérimentateurs ont fréquemment observé que la poudre de peau ou de petits morceaux de peau, d'abord lavés pendant longtemps et ensuite bien séchés, étaient susceptibles de fournir à nouveau des éléments solubles à l'eau. De ce fait, il faudrait conclure que la coriine de Reimer est un produit de décomposition ou de transformation de la substance des fibres conjonctives, se produisant lentement, d'une manière continue, même en présence d'agents antiseptiques.

Körner (3) admet que la transformation de la substance des fibres se produit aussi bien pendant la vie de l'animal qu'après sa mort, mais elle est beaucoup moins active dans le premier cas.

Jettmar (4) penche vers l'opinion de *Körner*, il admet que la substance constitutive des fibres et la matière unissante de celles-ci, constituent deux états physiques différents d'une même substance chimique, provenant, comme dans le cas des différentes couches du grain d'amidon par exemple, de divers états de condensation d'une seule et même substance (5).

En résumé, nous voyons donc que les connaissances précises sur l'origine et la nature de la substance unissante des fibres sont à peu près nulles.

III. *Substance constitutive des fibres conjonctives.* — On peut isoler la substance constitutive des fibres conjonctives ou *gêline*, en opérant de la manière suivante : on découpe un fragment de cuir et bien nettoyé en tranches fines que l'on épuise à l'eau froide ; on les fait macérer pendant plusieurs jours dans de l'eau de chaux ou de l'eau de baryte de manière à dissoudre la coriine ; on lave ensuite à l'eau pure, puis à l'acide acétique très étendu, pour éliminer la chaux.

Le résidu est alors traité par l'acide acétique concentré, il se gonfle ; son accroissement de volume augmente de plus en plus avec le temps, en outre, une partie de la substance des fibres conjonctives se dissout dans l'acide acétique. On obtient, au bout d'un certain temps, un liquide gluant qui est étendu d'eau, neutralisé et filtré. Le précipité floconneux retenu par le filtre, est lavé à l'eau de chaux, pour éliminer la coriine qu'il peut contenir, puis il est dissout à nouveau dans l'acide acéti-

(1) *Dingler's* (1893) t. CCLXXXVII, p. 258.

(2) *Gerber* (1896) p. 63.

(3) *Beitrag zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei*, p. 4.

(4) *Praxis und Theorie der Leder-Erzeugung*, p. 24. Berlin (1901).

(5) *Tollens, Kurzes Lehrbuch der Kohlehydrate*, p. 173.

que concentré. On neutralise alors la solution par le carbonate de potasse jusqu'à réaction faiblement acide ; on la sature de sel marin de manière à précipiter la substance en solution qui, par le repos, vient se rassembler à la surface. Le précipité est filtré, lavé d'abord à l'eau acidulée, puis à l'eau pure, et finalement à l'alcool. L'analyse de la substance constitutive des fibres conjonctives a conduit à lui attribuer la formule brute $C_{15}H_{23}Az_3O_6$, qui est voisine de celle trouvée pour la fibroïne de la soie par *Cramer*, ce qui explique le nom de *fibroïne de la peau* qui lui a été donné par *Reimer*.

L'étude chimique de cette substance n'a pas encore été faite d'une manière bien approfondie, cependant la nature des produits de dédoublement qui prennent naissance par l'action de l'eau de baryte à chaud, a permis de la ranger dans la classe des matières albuminoïdes.

La matière fibrillaire, préparée comme nous l'avons indiqué précédemment, se présente sous forme d'une masse transparente, insoluble dans l'eau froide qui la gonfle légèrement.

La propriété la plus importante, au point de vue des opérations de la tannerie, consiste dans ce fait que, sous l'action d'une solution étendue d'un acide minéral ou organique, elle se gonfle très fortement. Elle peut même complètement se dissoudre si on la maintient pendant un temps suffisamment long dans une solution plus concentrée. Son ébullition prolongée avec l'eau, à la pression atmosphérique, ou mieux sous pression, la transforme en une substance soluble dans l'eau chaude, qui se prend en gelée par refroidissement, et qui est une *gélatine* (1) identique à celle que l'on obtient à partir de l'osséine.

Sous l'influence des alcalis, de l'eau de chaux, de l'eau de baryte, la substance fibrillaire se désagrège et se transforme peu à peu en produits solubles. Cette transformation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. C'est à cette action qu'il faut attribuer l'altération que nous avons signalée à propos de la conservation des cuirets par le chaulage, ainsi que certains accidents qui se produisent dans le pelanage.

Körner (2) a établi la composition centésimale de la substance constitutive des fibres, qu'il désigne sous le nom de *glutine* ; d'après cet auteur, elle serait formée de :

C	50,09
H	6,67
Az	18,12
S	0,57
O	24,55 (par différence)

(1) Voir : *Fabrication et propriétés des colles et gélatines*.

(2) *Loc. cit.*, p. 7.

La substance fibrillaire se combine avec une très grande facilité au tanin en donnant des combinaisons insolubles et imputrescibles. Nous examinerons, à propos de la théorie du tannage, de quelle manière cette combinaison peut être envisagée.

IV. *Substance constitutive des fibres élastiques ou élastine.* — Nous avons vu que, d'après Rollet, l'élastine reste comme résidu après le traitement du tissu conjonctif par l'eau, les bases et les acides. Ces fibres existent en trop faible proportion dans la peau pour qu'il soit facile d'en isoler une certaine quantité à partir du derme, aussi, il est préférable de traiter le ligament jaune suspenseur de la tête des ruminants ou la tunique moyenne des grosses artères.

On obtient ainsi une substance jaune, à structure fibreuse, insoluble dans l'eau qui la gonfle et la rend élastique. Les acides et les alcalis étendus produisent le même effet. Elle est insoluble dans l'eau bouillante, dans l'acide acétique concentré, dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout à froid, plus ou moins rapidement, dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide nitrique qui la colore en jaune; l'acide nitrique ne l'attaque qu'à chaud. La potasse concentrée et bouillante la transforme en un liquide brun qui, neutralisé par l'acide sulfurique, ne précipite pas. Le tanin précipite cette solution alcaline.

D'après les analyses de *Muller*, l'élastine est exempte de soufre et renferme :

C	55,5
H	7,54
Az	16,35
O	20,61

V. *Conjonctine.* — On peut obtenir la conjonctine à partir du derme, en soumettant celui-ci à l'action de l'eau sous pression; on épuise la gélatine formée à l'eau bouillante, il reste un résidu friable, que l'on purifie par dissolution dans la liqueur cupro-ammoniacale et précipitation par l'acide acétique. Le précipité est lavé à l'eau, puis avec un peu d'ammoniaque diluée, pour dissoudre l'oxyde de cuivre retenu par le précipité, et enfin lavé à l'eau pure.

La conjonctine ainsi obtenue, se présente sous forme d'une substance solide, grisâtre, hygroscopique, insoluble dans l'eau qui la ramollit légèrement, mais qui ne la gonfle pas sensiblement, même à 100°. Elle est insoluble dans les alcalis et les acides étendus, mais soluble dans les dissolutions zinco ou cupro-ammoniques. L'ébullition prolongée avec l'eau ne la transforme pas en gélatine.

Elle admet pour composition centésimale :

C	54,5
H	6,8
Az	14,4
O	24,3 (par différence)

EPIDERME ET PRODUCTIONS ÉPIDERMQUES. — I. *Membrane hyaline ou vitrée*. — La constitution chimique de cette membrane a été peu étudiée, mais on a cependant observé qu'elle n'agit pas sur les matières colorantes de la même manière que les fibres du tissu conjonctif : elle absorbe moins les couleurs basiques que ne le fait la peau proprement dite ; au contraire, elle semble fixer davantage les matières colorantes acides, et, en particulier, celles qui accompagnent les tanins dans les végétaux. Ceci explique pourquoi, pendant le tannage, cette membrane prend une teinte plus foncée que le tissu dermique (1).

II. *Kératine*. — Elle constitue la couche cornée de l'épiderme, c'est également la matière fondamentale de toutes les productions épidermiques. Ces productions épidermiques peuvent être divisées en deux classes : la première renferme les poils, les cheveux, la laine et les plumes ; la deuxième, la matière cornée proprement dite, les ongles, les griffes, les cornes, les sabots, les écailles, etc. La kératine reste comme résidu lorsque ces produits sont épuisés successivement à l'eau, l'alcool, l'éther les acides étendus.

La kératine n'a pas encore été obtenue dans un état de pureté parfaite, elle paraît être un mélange de dérivés albuminoïdes, et non un principe chimique défini (2).

C'est une substance hygroscopique, se gonflant faiblement dans l'eau froide ; l'eau bouillante la ramollit et la rend malléable ; maintenue longtemps à 150° au contact de l'eau sous pression, elle se décompose en partie et donne un liquide laiteux à odeur sulfurée.

La Kératine est gonflée par l'acide acétique concentré, elle devient gélatiniforme et peut même se dissoudre. Les solutions alcalines la dissolvent très facilement à chaud.

L'acide azotique concentré colore la kératine en jaune, la tache brun au contact de l'ammoniaque ; l'acide sulfurique étendu la décompose à l'ébullition avec production de leucine, de tyrosine, d'ammoniaque, d'acides gras volatils et d'acide aspartique.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux détruisent et dissolvent les tis-

(1) Procter, *Cantor Lectures on Leather Manufacture*, London (1899).

(2) Garnier-Lambling et Schlagdenhauffen, *loc. cit.*, p. 647.

sus kératiniques les plus durs, tandis que leur action sur le derme de la peau est comparativement très lente. Cette remarquable propriété est mise souvent à profit dans l'épilage.

La composition centésimale de la kératine, varie légèrement suivant sa provenance, surtout au point de vue de sa teneur en soufre, comme le montre le tableau suivant :

Eléments	Epiderme	Cheveux	Poils	Ongles	Laine	Plumes	Corne de vache	Sahofs de cheval	Fanon de baleine	Ecaille de tortue
Carbone.....	50.28	50.60	50.65	51.00	50.65	52.45	51.03	51.41	51.68	54.89
Hydrogène.....	6.76	6.36	6.36	6.94	7.03	6.96	6.80	6.86	6.87	6.56
Azote.....	17.21	20.85	17.14	17.51	17.71	17.72	16.24	19.49	21.97	19.56
Soufre.....	0.74	5.00	5.00	2.80	0.87	»	3.42	4.23	3.60	2.22

10. Putréfaction de la peau (1). — La putréfaction est un phénomène complexe, confus dans l'ensemble et dans les détails ; vulgairement, on dit qu'une substance organique se putréfie, lorsqu'elle s'altère en dégageant des gaz infects. Duclaux désigne sous le nom de putréfaction, l'ensemble des fermentations, produisant des dégagements de gaz odorants ou non, dans lesquelles sont intéressées un mélange de substances organiques azotés. Les substances albuminoïdes ont une composition moléculaire très complexe, et leur molécule peut se dédoubler en un certain nombre d'éléments fermentescibles, pouvant subir toute une série de transformations sous l'influence de microorganismes. C'est l'ensemble de toutes ces transformations successives ou simultanées qui constitue la putréfaction.

Pour se faire une idée générale de cette putréfaction, on peut observer ce qui se passe dans un bouillon de viande placé à l'étuve à 20-25°. Ce liquide ne tarde pas à dégager une odeur putride, due à la formation de produits gazeux ; il se forme à sa surface un voile assez épais et tout le bouillon se trouble. Des prises d'essais examinées au microscope, montrent de nombreux microorganismes, qui sont disposés en deux couches : une zone superficielle, où se développent les bactéries aérobies, ayant une action comburante, et une zone plus inférieure où

(1) Duclaux, *Chimie biologique*, Encyclopédie Fremy, t. IX (1883) ; Gauthier et Etard, *Comp. Rend.* (1880) ; Gauthier, *Leçons de chimie biologique*, Paris (1897).

sont localisées les bactéries anaréobies qui possèdent des actions réductrices et produisent un dégagement gazeux formé d'un mélange d'acide carbonique, d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène phosphoré et d'azote. Ces deux catégories de microorganismes se prêtent mutuellement appui, se préparant le terrain ; aussi, les voit-on prédominer tour à tour dans la putréfaction. Si, au lieu d'un bouillon de viande qui est liquide, on examine la putréfaction d'un morceau de peau, on s'aperçoit que dans la petite quantité de liquide imprégnant sa surface, se développent des bactéries en très grand nombre ; elles y trouvent un milieu favorable à leur développement ; elles produisent soit directement, soit indirectement, à l'aide de certaines diastases, la liquéfaction de quelques portions du derme. Ce nouveau liquide est alors analogue au bouillon de viande précédent, aussi s'y développera-t-il des bactéries aérobies et anaérobies et il y aura production de dégagements gazeux, odorants ou non. Telle est l'esquisse des phénomènes de la putréfaction. Il n'est pas possible, à l'heure actuelle, d'entrer dans leur détail, car l'on n'est pas encore arrivé à séparer les unes des autres toutes les espèces de bactéries qui y prennent part ; on ne connaît d'ailleurs pas encore les substances décomposées et produites par chacune de ces espèces. Cette dernière partie ne sera résolue que lorsque nous connaissons d'une façon certaine la constitution des matières albuminoïdes et toutes leurs transformations.

Actuellement, grâce aux travaux de Duclaux, nous pouvons indiquer les microorganismes les plus communs dans les putréfactions ; d'autre part, les recherches méthodiques de Gauthier et Etard ont permis de séparer les produits formés dans ces séries de transformations.

Les agents de putréfaction sont, comme nous venons de le voir, très nombreux ; ce sont des bactéries possédant parfois des dimensions très faibles. Dans ses recherches sur le lait, Duclaux en a étudié plusieurs qu'il a rangés sous le nom de *Tyrothrix*, mais les bactériologistes les désignent comme *Bacilles*. Parmi les plus communs nous citerons :

<i>Bacillus catenula,</i>	<i>Bacillus virgula,</i>
— <i>claviformis,</i>	— <i>urocephalus,</i>
— <i>distortus,</i>	— <i>zenkeri,</i>
— <i>geniculatus,</i>	— <i>mirabilis,</i>
— <i>scaber,</i>	— <i>vulgaris,</i>
— <i>tenuis,</i>	

ces deux derniers sont très communs dans la putréfaction des peaux.

Un certain nombre de ces bacilles sont surtout anaérobies, ce sont : *Bacillus claviformis*, *catenula*, *filiformis*, etc. ; ils sont les agents principaux des putréfactions.

Les produits de la putréfaction peuvent être subdivisés en trois catégories d'après leurs propriétés physiques :

- 1° les produits gazeux ;
- 2° les produits volatils ;
- 3° les produits fixes.

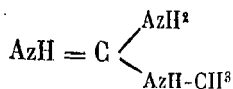
Comme produits gazeux l'on trouve : de l'acide carbonique, dont la proportion va toujours en augmentant avec la durée de la putréfaction ; de l'azote, en très faible quantité ; de l'hydrogène, produit par les ferments réducteurs ; de l'hydrogène sulfuré, dû à la combinaison de l'hydrogène avec le soufre des matières albuminoïdes, c'est un des gaz infects de la putréfaction, que l'on décèle par les sels de plomb et le nitroprussiate de sodium ; de l'hydrogène phosphoré, donnant lui aussi une odeur particulière aux gaz putrides ; de l'ammoniaque et des amines : éthylamine, propylamine et triméthylamine ; ces dernières appartiennent déjà aux produits volatils que l'on recueille par distillation.

Dans les produits volatils de la putréfaction, on trouve, outre ces alcalis volatils, des acides volatils comprenant tous les termes de la série grasse jusqu'à l'acide caproïque. Ce sont tantôt des acides normaux, tantôt leurs isomères ; l'acide propionique est moins fréquent que les autres, l'acide formique est assez rare, on trouve surtout les acides caproïque et butyrique. On rencontre également des corps de la série cyclique : phénol, indol, scatol, pyrol et ses dérivés, ces derniers corps ne se retrouvent pas partout dans les mêmes proportions, et dans les variations de leur teneur, on n'observe aucune loi ; les proportions extrêmes de l'indol sont comprises entre 0 et 0,153 0/0 de matière albuminoïde, et celles du phénol, entre 0 et 0,347 0/0.

Les produits fixes comprennent des acides amidés : leucine, tyrosine et quelquefois créatinine, du glycoColle de la butalamine.

Parmi les dérivés de la putréfaction, il existe toute une série de composés, découverts par Gauthier et Etard, qui se forment toujours dans toute fermentation anaérobie de matières albuminoïdes : ce sont les *ptomaïnes*, véritables alcaloïdes de la putréfaction. Ces ptomaïnes ont une toxicité très variable, comme nature et intensité ; quelques-unes sont presque inoffensives, mais d'autres sont des poisons violents. Quant à leur composition chimique, certaines ne sont pas encore classées mais d'autres appartiennent à des catégories bien déterminées, ce sont :

1° Les *ptomaïnes acycliques exemptes d'oxygène*, comme la *cadavérine* ($\text{AzH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{AzH}^2$), les *guanidines*, parmi lesquelles la méthylguanidine, qui a pour formule :



§

2° Les *ptomaines acycliques oxygénées*, comprenant la *névrine*, la *choline*, que l'on trouve surtout au début de la putréfaction et qui proviennent des *lécithines*.

3° Les *ptomaines cycliques ou aromatiques*, avec la *pyridine*, l'*hydrocolidine*, la *parvoline* et la *corindine*.

Dans les différentes opérations du tannage, les agents de la putréfaction se développent en quantité plus ou moins considérable et agissent aussi plus ou moins profondément.

11. Gonflement de la peau (1). — Le gonflement est une propriété très importante à connaître pour les différentes opérations du tannage.

Une peau fraîche, placée dans un bain légèrement acidulé avec de l'acide lactique par exemple, présentera, au bout de très peu de temps, une augmentation d'épaisseur très marquée : on dit que la peau est gonflée. Cette augmentation de volume a lieu en même temps qu'une absorption d'eau. L'examen d'une section de cette peau gonflée montre que l'épiderme n'a pas varié ; il a conservé son épaisseur primitive, le gonflement s'est fait exclusivement aux dépens du derme. D'ailleurs, on peut facilement mettre en évidence le gonflement des fibres conjonctives : pour cela, on pratique une coupe transversale mince dans un morceau de peau fraîche ; cette section, examinée au microscope, montre des fibres blanches, nettement composées de fibrilles longitudinales ; si l'on fait agir à ce moment un peu d'acide lactique très dilué, et que l'on suive la réaction au microscope, on voit que les fibrilles augmentent de diamètre, leurs contours deviennent de moins en moins nets. A mesure que ces éléments se gonflent, ils absorbent de l'eau et leur indice de réfraction diminue, de telle sorte que, dans les fibres considérablement accrues, la limite des fibrilles n'est plus distincte ; la substance de la fibre paraît alors homogène. Le gonflement, que certains auteurs désignent comme *imbibition*, apparaît comme la prise d'un liquide par un corps compact ; il est toujours accompagné d'une augmentation de poids et de volume du corps solide.

Les phénomènes de gonflement peuvent être rapportés soit à des phénomènes physiques, soit à des phénomènes chimiques :

Si on prend une masse poreuse, par exemple une éponge sèche, et

(1) Dr Körner, Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei I et II : *Jahresbericht der deutschen Geberschule zu Freiberg, 1898-99, 1899-00.*, Ch. et Et. Bruel, Contribution à l'étude de la fabrication du cuir, *Monit. Quesn.* (1901), p. 29.

qu'on la place dans de l'eau, cette éponge se gonflera en se chargeant d'une certaine quantité de liquide, l'eau étant maintenue dans les pores de l'éponge par la force capillaire. Le gonflement qui résulte de cette action est donc une *imbibition capillaire*. Le gonflement peut être dû à des phénomènes physiques d'un autre ordre : fixons à l'extrémité d'un tube creux, une petite ampoule de vessie de porc bien nettoyée, et introduisons dans cet appareil une petite quantité d'une solution saline concentrée ; la solution ne remplissant qu'une faible portion de l'ampoule, celle-ci est plus ou moins flasque. Si l'on plonge cette ampoule dans un récipient plein d'eau, en évitant que le liquide pénètre par l'ouverture libre du tube, on ne tarde pas à voir la membrane de vessie se gonfler progressivement et devenir de plus en plus sphérique. Il est facile d'expliquer ce phénomène, car, de chaque côté de la paroi de l'ampoule, se trouvaient des liquides différents : l'un chargé de sel, l'autre dépourvu de sel ; la solution saline, par la force osmotique, attire l'eau pure à travers la paroi et dilue de ce fait la solution saline ; sous l'influence de cette force, la quantité de liquide contenue dans l'ampoule devient de plus en plus considérable. C'est là un exemple de gonflement dû à la *force osmotique*.

Körner cite comme exemple de gonflement susceptible de se produire par des phénomènes chimiques, celui que l'on observe lorsque l'on met une plaque de gélatine bien homogène dans de l'eau. Cette substance augmentera de volume et incorporera dans sa masse une certaine quantité d'eau qu'il sera difficile de lui faire perdre mécaniquement.

Il est d'ailleurs difficile, dans la plupart des cas, de séparer le gonflement dû exclusivement à des phénomènes physiques de celui qui est dû uniquement à des phénomènes chimiques. Chevreul, Liebig et Ludwig pensent que l'eau, dans les corps gonflables, se trouve sous deux formes : une partie de ce liquide est seulement retenue dans les pores et est facilement séparable, quant à l'autre portion, elle est solidement fixée par suite d'une affinité chimique.

C'est ainsi que dans la peau, on peut admettre : 1° que par suite du feutrage des fibres, des phénomènes capillaires maintiennent une certaine quantité d'eau entre ces éléments ; 2° que la substance intermédiaire des fibres, la coriine, faiblement soluble dans l'eau, peut attirer ce liquide par une action osmotique ; 3° que l'ensemble des fibres opère sur l'eau une attraction chimique et que chacun de ces éléments se gonfle comme le ferait un filament de gélatine. Le gonflement de la peau, sous l'action de l'eau, serait la résultante de tous ces phénomènes.

Körner admet que le gonflement est surtout dû à des phénomènes

chimiques, car les modifications qui en résultent se laissent déduire des lois de thermodynamique ; il a résumé ces modifications de la manière suivante :

1° Un corps gonflable, mis dans l'eau, en absorbe une quantité déterminée, jusqu'à un point qui ne peut être dépassé, et qui est le maximum de gonflement (C. Ludwig) ;

2° Le maximum de gonflement dépend de la nature chimique des corps, de la cohésion, de l'élasticité du corps gonflable, de la température et de la pression intérieure du liquide (C. Ludwig) ;

3° Le pouvoir de résistance au gonflement augmente de l'extérieur vers l'intérieur, d'après une loi parabolique ; c'est-à-dire que le gonflement ne gagne pas également toute la masse du corps, les couches extérieures se gonflent plus vite et atteignent plus rapidement le maximum que les couches intérieures (L. Mathiessen et A. Schwarz) ;

4° Le volume du corps gonflé est plus petit que son volume primitif augmenté de celui du liquide absorbé. Le gonflement provoque par conséquent une diminution de volume de l'ensemble (Quincke) ;

5° Le gonflement est régulièrement accompagné de dégagement de chaleur (Duvernoy, E. Wiedmann et Ludcking). La contraction suivie de dégagement de chaleur qui s'opère pendant le gonflement, est un phénomène identique à celui qui a lieu lorsqu'on met en présence de l'eau et de l'alcool ; elle est le résultat d'une combinaison. Un abaissement de température favorise le gonflement, ainsi, dans le pelanage, l'action de la température entrave le gonflement et c'est un fait bien connu pratiquement que la peau se gonfle en eau froide et se dégonfle en eau chaude ; c'est pour avoir de l'eau froide à une température constante, que dans certaines tanneries, on se sert d'eau de puits pour la trempe.

Comme dans une réaction chimique, la vitesse de gonflement dépend non seulement de la nature des substances mises en présence, mais encore de leur état de gonflement, ou *potentiel de gonflement*. Le gonflement a lieu d'abord rapidement, puis s'effectue d'autant plus lentement qu'il approche de son maximum.

On a essayé de rechercher sous quel état se trouve l'eau dans l'intérieur des corps gonflés. On peut admettre qu'elle forme avec eux une gelée, ou micux, une dissolution solide, en effet : Pascheles définit l'état de gelée, comme étant celui dans lequel se trouve un corps solide qui a absorbé un liquide sans perdre son état primitif ; dans une gelée, la substance absorbée agit encore dans bien des cas comme un liquide. Une gelée, d'après Procter, est un exemple frappant d'une *dissolution solide*, et, comme pour les solutions, on peut considérer l'un ou l'autre des deux corps en présence comme étant le dissolvant.

Le gonflement de la peau dépendant de la nature des liquides qui l'imprègnent, il est très utile de connaître l'action des différentes catégories de composés sur ce phénomène.

ACTION DES BASES ET DES ACIDES SUR LE GONFLEMENT. — Nous avons déjà vu que les bases, même en solution diluée, dissolvent une partie de la substance de la peau ; on sait en outre que les acides sont absorbés par la peau, et qu'une solution titrée d'acide sulfurique décime normale, mise en présence de cette substance, est presque complètement neutralisée(1). En même temps, les acides dissolvent une partie du derme, cette portion est d'autant plus grande que l'acide est plus concentré.

Pendant que ces modifications chimiques de la peau se produisent, son gonflement a lieu, et celui-ci est bien plus considérable que si l'on opérerait simplement avec de l'eau distillée. L'augmentation du gonflement est une conséquence des modifications chimiques ; ces dernières ont déterminé la formation dans le derme de nouveaux corps dont la tension superficielle se trouve diminuée du fait de leur plus grande solubilité ; il en résulte une absorption d'eau bien plus considérable que si la peau n'avait pas subi ces actions.

Körner met en évidence le rôle des variations de la tension superficielle dans l'augmentation du gonflement par l'exemple suivant : si l'on introduit une éponge bien sèche dans de l'huile, celle-ci en remplira les différentes cavités ; en l'exprimant ensuite, on laisse adhérente aux parois une certaine quantité de ce liquide qui, en présence de l'eau, offrira une grande tension superficielle et empêchera la pénétration dans l'éponge ; mais si l'on rend cette huile miscible à l'eau en faisant agir une solution aqueuse de potasse, on diminuera fortement sa tension superficielle vis-à-vis de l'eau, et, du fait de cette action chimique, une plus grande absorption se produira. La quantité qui imprégnera alors l'éponge sera plus grande que si elle n'avait pas été plongée dans l'huile.

Dans la peau, il est probable que sous l'influence des acides et des alcalis, se produisent de nombreux corps, qui, comme dans l'expérience précédente, amènent la diminution de la tension superficielle et par suite un appel d'eau ; la réduction complète de cette tension nous conduit à la dissolution.

Le gonflement de la peau par les acides est très important dans le tannage. Suivant Villon (2), la peau augmente d'un quart à un tiers de son

(1) Paessler et Appelius ont démontré que les acides étaient retenus fortement par la peau et qu'ils ne pouvaient être éliminés complètement par le lavage à l'eau. *Deutsche Gerber Zeitung* (1901), p. 23.

(2) Villon, *loc. cit.*, p. 490.

épaisseur sous l'influence des acides et elle absorbe d'un quart à un tiers de son poids d'eau. Cet auteur résume dans le tableau suivant la marche du gonflement par les acides en déterminant pour cela l'épaisseur de la peau et la quantité d'eau absorbée pour 100.

Nature des acides	Temps de la digestion dans l'acide	Proportion d'acide ajoutée					
		2 p. 1.000		5 p. 1.000		1 p. 100	
		épaisseur	eau 0/0	épaisseur	eau 0/0	épaisseur	eau 0/0
		millim.		millim.		millim.	
Acide acétique	1 jour	16,3	54	17,8	59	18,5	61
— —	2 —	17,1	57	18,8	66	19,9	69
— —	3 —	18,9	68	19,9	75	21,8	79
Acide lactique	1 jour	15,1	53	16,3	57	17,4	60
— —	2 —	16,4	58	17,2	63	18,6	68
— —	3 —	16,9	65	18,1	69	19,7	74
Acide oxalique	1 jour	14,9	53	15,7	58	16,8	60
— —	2 —	15,8	58	16,5	67	17,9	69
— —	3 —	16,2	64	17,3	72	18,6	76
Acide butyrique	1 jour	14,7	54	15,1	58	16,1	57
— —	2 —	15,2	59	15,9	64	17,2	63
— —	3 —	15,9	61	16,8	70	17,9	71
Acide sulfurique	1 jour	17,2	57	18,5	59	19,7	65
— —	2 —	18,8	64	19,7	69	21,1	75
— —	3 —	19,9	73	20,9	77	22,9	85
Peau avant l'acidité.		14	52	14	52	14	52

Charles et Etienne Bruel (1) ont repris ces expériences, car les chiffres indiqués par Villon leur paraissaient peu admissibles ; ces auteurs ont expérimenté sur un grand nombre d'acides, et en particulier, sur les acides formique et hydrofluosilicique. Ils indiquent la marche de leurs essais de la façon suivante : « après avoir ramené des solutions de différents acides à une acidité à peu près égale par litre, nous avons mis,

(1) Du gonflement des peaux en vue du tannage *H. a. C.* (1899), p. 225.

dans 100 cc. de chacune de ces diverses solutions, des morceaux de peaux en tripe de même poids, dont nous avons pris les épaisseurs sur leurs diverses faces. Après un séjour de 12 heures, de 24 heures, de 48 heures dans les bains, nous avons repris ces épaisseurs ». L'ensemble de leurs résultats est consigné dans le tableau ci-après (voir page 72) :

Les auteurs concluent de ces essais :

1° Que le gonflement n'augmente plus après 24 heures de séjour dans le bain acide, ils seraient sur ce point en désaccord avec Villon ;

2° Qu'il y aurait par conséquent un maximum de gonflement après lequel la peau se transformerait complètement en une masse gélatineuse ;

3° Que la nature même de l'acide aurait quelque influence sur le gonflement de la peau (1).

Villon observe que le gonflement s'arrête lorsqu'on lave la peau et il diminue simplement si on l'abandonne dans l'eau pure. Le gonflement est détruit par la neutralisation de la liqueur ou par l'emploi d'astringents qui agissent d'une manière contraire aux acides, en resserrant les tissus.

ACTION DE LA FORMALDÉHYDE SUR LE GONFLEMENT. — La formaldéhyde, malgré sa faible réaction acide, ne gonfle pas sensiblement la peau ; Eitner l'a prouvé de la façon suivante : il prit des peaux sèches ébourrées à l'échauffe, il les trempa dans l'eau, puis plongea l'une d'elles dans une solution de formaldéhyde à 2 0/0 ; il les pesa ensuite et il constata que les peaux qui avaient été seulement mises en contact avec l'eau, avaient subi une augmentation de poids de 197 0/0 et que celle qui avait été soumise à l'action de la formaldéhyde avait augmenté de 202 0/0 ; la différence de ces deux pourcentages est très faible, par suite, le gonflement dû exclusivement à la formaldéhyde est nul. En opérant sur des peaux ébourrées à la chaux, Eitner trouva les nombres 225 et 240 0/0.

Si la formaldéhyde ne gonfle pas la peau, par contre, elle fixe le gonflement tel qu'il existe au moment où on la fait agir ; autrement dit, si on commence à gonfler une peau avec les acides ordinaires et qu'on la plonge ensuite dans une solution de formaldéhyde, le gonflement sera maintenu, fixé, de telle sorte qu'il ne changera plus pendant toute la durée du tannage ; en outre, la peau sera durcie.

ACTION DE L'ALCOOL. — L'alcool agissant sur des peaux gonflées, en

(1) MM. Paessler et Appelius publient actuellement, à la date de la mise en pages de cet ouvrage, un travail très documenté sur l'action des acides minéraux et organiques sur la peau : *Deutsche Gerber Zeitung* (1902) ou *H. a. G.* (1902), p. 500. Voir Compléments.

Nature de l'acide	Avant bains	Après bain de 12 h.	Différence	Après bain de 24 h.	Différence	Après bain de 48 h.	Différence	Poids de l'échantillon avant bains	Poids de l'échantillon de peau après bains	Différence	Acidité par litre en SO ⁴			
											Avant l'action de la peau	Après l'action de la peau	Différence	
Acide hydrofluosilicique	Haut.....	8,0	2,0	8,0	2,0	8,0	2,0	8,0	10,5	2,5	gr.	4,13	1,91	
	Bas.....	6,0	4,0	40,0	4,0	40,0	4,0	9,0	3,0	2,5	gr.	3,04	0,93	
	Droite.....	6,0	8,5	2,5	8,5	2,5	9,0	3,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Gauche.....	5,0	3,0	8,0	3,0	8,0	3,0	8,0	3,0	2,5	gr.	2,94	0,72	
Acide formique	Haut.....	7,0	4,0	11,0	4,0	12,0	5,0	12,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Bas.....	6,0	3,0	9,0	3,0	9,0	3,0	9,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,94	0,72
	Droite.....	5,0	5,0	11,0	6,0	11,0	6,0	11,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Gauche.....	6,0	2,0	8,5	2,5	8,5	2,5	8,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
Acide lactique	Haut.....	6,0	2,0	8,0	2,0	8,5	2,5	8,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Bas.....	5,5	8,0	2,5	8,0	2,5	8,0	2,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Droite.....	5,0	3,0	8,0	3,0	8,0	3,0	8,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Gauche.....	6,0	3,0	9,0	3,0	9,0	3,0	9,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
Acide acétique	Haut.....	6,0	1,0	7,5	1,5	8,0	2,0	8,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Bas.....	6,0	1,0	7,0	1,0	7,5	1,5	7,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Droite.....	6,0	1,5	7,5	1,5	7,5	1,5	7,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Gauche.....	6,0	0,5	7,0	1,0	7,0	1,0	7,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
Acide oxalique	Haut.....	6,0	3,0	9,0	3,0	9,0	3,0	9,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Bas.....	7,0	2,0	9,0	2,0	9,0	2,0	9,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Droite.....	7,0	1,5	8,5	1,5	8,5	1,5	8,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Gauche.....	5,0	4,0	9,0	4,0	9,0	4,0	9,0	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
Acide tartarique	Haut.....	7,0	3,0	10,0	3,0	10,5	3,5	10,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Bas.....	6,0	2,0	8,5	2,5	8,5	2,5	8,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Droite.....	6,0	4,0	10,8	4,0	10,8	4,0	10,8	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78
	Gauche.....	6,0	2,5	8,5	2,5	8,5	2,5	8,5	8,0	10,5	2,5	gr.	2,16	0,78

Remarque : les épaisseurs sont notées en millimètres.

amène l'affaissement ; le professeur Procter (1) explique cette action par l'expérience suivante : une feuille de gélatine sèche suspendue dans l'eau, absorbera ce liquide et gonflera jusqu'à ce que l'équilibre soit établi entre l'attraction de l'eau par les molécules de gélatine et l'attraction des molécules d'eau les unes pour les autres ; mais, si l'on vient à ajouter de l'alcool, ce corps ayant de l'affinité pour l'eau et étant à peine soluble dans la gélatine, il se combinera avec l'eau extérieure et diminuera de ce fait la pression externe ; l'eau abandonnera la gelée pour rétablir l'équilibre et celle-ci se contractera. Plus l'alcool sera concentré, plus la déshydratation sera complète.

Il est très probable aussi que l'alcool modifie passagèrement, par déshydratation, la constitution chimique des fibres de la peau ; le nouveau composé albuminoïde formé ne se gonfle pas dans l'eau alcoolisée, mais, placé dans l'eau ordinaire, il sera détruit, les fibres reprendront leur ancien état chimique et se gonfleront à nouveau.

ACTION DU SEL MARIN. — L'action du sel marin au point de vue du gonflement est assez complexe. Rappelons que la substance intermédiaire du derme ou coriine, est soluble dans l'eau salée à 10 0/0, mais qu'elle se précipite par une solution plus concentrée ; aussi une solution de sel marin de concentration inférieure à 10 0/0 amènera le gonflement de la peau, car elle dissoudra la coriine et formera ainsi au sein des fibres une solution avide d'eau ayant une grande force osmotique. Une solution de sel supérieure à 10 0/0 amènera, au contraire, la précipitation de la coriine ; dans ce cas, la peau agira comme une simple membrane plus ou moins imprégnée d'eau et placée dans une solution saline ; la force osmotique déterminera la sortie de l'eau et la solution saline ne pénétrant pas, il y aura dégonflement. La solution concentrée de sel marin agira donc comme l'alcool.

Il est probable que c'est par un phénomène identique, que dans l'opération du picklage (v. Conservation des peaux), une peau précédemment gonflée sous l'action d'un acide, est dégonflée par l'action d'une solution de sel marin. Ainsi, au lieu d'obtenir par l'action d'un mélange d'acide et de sel un gonflement qui soit la somme des deux effets, on a une déshydratation et une contraction considérables, analogues à celles que l'on obtient avec l'alcool absolu.

De tout ce qui précède, il résulte que les données expérimentales relatives au gonflement de la peau sont assez restreintes, et dans la plupart des cas, on en est réduit à des hypothèses sur la marche de ce phénomène.

(1) Procter, *Cantor Lectures*.

12. Appendice. — En dehors des animaux domestiques précédemment étudiés, il existe un certain nombre de mammifères dont la peau est utilisée en tannerie ; nous devons signaler :

Le *buffle*, espèce de bœuf vivant à l'état sauvage dans l'Inde et l'Afrique septentrionale ; son cuir est beaucoup plus épais que celui du bœuf domestique ; le *chamois*, le *chevreuil* et le *daim* qui sont recherchés par les chamoiseurs ; le *porc* qui sert en sellerie et pour la confection des malles ; l'*éléphant*, le *rhinocéros* et l'*hippopotame* fournissent des cuirs très roides, résistants, servant dans les ouvrages de mécanique. L'épaisseur du cuir de rhinocéros atteint plus de 6 centimètres ; la peau de l'éléphant peut être sciée vingt fois et donner des cuirs d'épaisseur assez forte.

Les *phoques* et les *morses* sont des mammifères aquatiques vivant surtout au voisinage des terres arctiques (Terre-Neuve, Alaska). Ils donnent des cuirs difficiles à manier et grasieux ; leur épaisseur varie avec l'âge, chez les jeunes elle est de 12 mm., chez les adultes elle atteint 63 mm.

Actuellement, on recherche beaucoup les peaux de *kangaroo*, car elles donnent un cuir excellent, à texture serrée, de grande ténacité et très flexible. Elles proviennent seulement de l'Australie, avec Melbourne, Newcastle, Sydney pour centres d'exportation. On emploie aussi quelquefois la peau d'un autre marsupial, le *walaby* ; on l'imite beaucoup à l'aide des chèvres d'Afrique ou de l'île Cabrera, au sud-est de l'Espagne.

Les caractères généraux de ces différentes peaux de mammifères sont identiques à ceux que nous avons développés précédemment.

Chacun des grands groupes de vertébrés a un légument à structure caractéristique.

Les *oiseaux* ont le derme le plus mince de tous les vertébrés ; il est formé d'un feutrage de fibres entremêlées, comme chez les mammifères, mais il est très riche en organes sensoriels. L'épiderme est complètement dépourvu de glandes et donne naissance aux plumes. Celles-ci, comme les poils des mammifères, se forment dans un follicule et sont constituées de substance cornée.

Depuis quelques années, on tanne les peaux de l'*agami*, échassier de l'Amérique méridionale, atteignant 60 à 70 cm. de hauteur et vivant à l'état sauvage dans le Paraguay et le Brésil. Le cuir fourni est très doux et flexible, il sert pour l'ornementation.

Chez les *reptiles*, les faisceaux de fibres dermiques présentent une disposition typique. Les fibres (fig. 26) sont disposées suivant trois directions et constituent des faisceaux horizontaux, soit longitudinaux soit transversaux, et des faisceaux verticaux. Cette peau produit extérieurement des écailles, des scutelles, etc., qui proviennent de la prolifération des

cellules épidermiques profondes de la couche de Malpighi. Parmi les peaux de reptiles, celle de l'*alligator* est tannée ; l'*alligator* est très

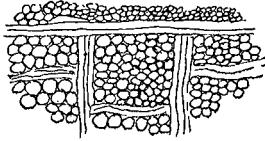


Fig. 26. — Coupe transversale de la peau d'alligator.

abondant dans l'Amérique méridionale ; les Etats-Unis en exportent beaucoup en Angleterre. Une chasse effrénée a fait disparaître ces animaux de la Louisiane et de la Nouvelle-Orléans. On n'utilise du cuir que le ventre et les flancs, le tout est mis dans une forte saumure contenue dans un tonneau et expédié. Les peaux ont 5 à 6 m. de long ; le cuir des jeunes est plus souple et plus facile à tanner, il est ferme et flexible.

On confectionne beaucoup de faux cuirs de crocodile en imprimant sur des peaux de mouton un grain artificiel ; mais, dans ce dernier cas, on trouve encore les ouvertures des follicules pileux qui n'existent pas dans la peau véritable ; l'orientation régulière des fibres dans la peau de crocodile, la distingue très nettement des peaux de mammifères, qui présentent des fibres feutrées d'une façon très irrégulière. La peau du *boa* a été recherchée pour la confection des articles de bimboloterie.

Les *amphibiens* ne fournissent que des peaux de très peu d'étendue ; le derme est composé de fibres à direction rectiligne, comme chez les reptiles ; l'épiderme présente des glandes cutanées volumineuses et très nombreuses. La peau de *grenouille* tannée donne le cuir le plus beau et le plus flexible pour ganterie.

Les *poissons* ont un derme ayant la même structure que celui des reptiles et des amphibiens, l'épiderme est très peu développé ; sauf de rares exceptions, il n'est pourvu d'aucune glande. A l'intérieur du tégument se développent les écailles, celles-ci sont formées de deux parties : une partie centrale ossifiée, provenant du derme, recouverte d'une portion externe formant un vernis d'émail, et dérivée de l'épiderme. Ces écailles naissent dans le derme, mais elles se font jour à travers l'épiderme et apparaissent alors à l'extérieur. Parmi les poissons, les peaux des *sélaciens* (*requins, chiens de mer, raies*) sont utilisées ; leur aspect rugueux est dû à la présence des écailles dermiques ; elles servent à la confection du chagrin et aussi comme papier émeri.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES PEAUX POUR LE TANNAGE

GÉNÉRALITES

L'ensemble des opérations que subissent les peaux avant le tannage a pour but de transformer les *peaux en poils*, quel que soit leur mode de conservation, en *peaux en tripe*. Sous ce dernier état, la peau a repris sa souplesse primitive et n'est plus constituée que par le derme, recouvert extérieurement par la membrane hyaline.

Les opérations nécessaires pour arriver à ce résultat sont :

1° Le *reverdissage*, qui a pour but d'éliminer les impuretés (crotte, sang, etc.) ainsi que les substances employées pour la conservation des dépouilles. Pendant cette opération, elles absorbent une certaine quantité d'eau, commencent à gonfler et acquièrent à nouveau leur souplesse et leur élasticité ;

2° L'*épilage* qui amène la séparation du derme d'une part, de l'épiderme et des productions épidermiques (poils) d'autre part ;

3° L'*écharnage* qui élimine de la surface interne du derme, les chairs et les productions graisseuses qui y sont adhérentes. Dans le cas des peaux de mouton, cet écharnage peut être suivi quelquefois d'un dégraissage, qui enlève les dernières cellules adipeuses renfermées dans les dépouilles ;

4° La *purge de chaux*. Dans le cas où la méthode d'épilage que l'on emploie nécessite l'usage de la chaux, il est nécessaire de l'éliminer aussi complètement que possible avant de procéder au tannage. On peut employer dans ce but un certain nombre de procédés que nous décrivons plus loin.

L'ensemble de toutes ces opérations nécessite l'emploi d'une grande quantité d'eau : c'est pourquoi, autrefois, les tanneries étaient toujours

installées au bord des rivières ; cette première série de manipulations constituait le *travail de rivière*. Le but de ce travail de rivière n'est pas seulement d'éliminer du derme les parties de la peau qui ne peuvent pas se transformer en cuir, mais encore de préparer les fibres conjonctives à recevoir, dans les meilleures conditions, les actions ultérieures des substances tannantes. En particulier, nous verrons en étudiant chacune de ces opérations, que le gonflement se poursuit durant tout le travail de rivière sous l'influence de différents agents.

§ 1

REVERDISSAGE

13. Reverdissage à l'eau. — L'opération du *reverdissage*, encore appelée *trempe* ou *trempe*, consiste, en général, à soumettre simplement les peaux à l'action de l'eau, quel que soit leur état et leur mode de conservation. Elles perdent ainsi, non seulement leurs impuretés, mais encore les substances qui ont servi à leur conservation ; elles absorbent en outre la quantité maxima d'eau qu'elles peuvent contenir, ce qui détermine un premier gonflement et une augmentation de souplesse.

Dans quelques cas particuliers, le reverdissage peut être accéléré en additionnant l'eau de certaines substances, ou bien encore par l'emploi de moyens mécaniques.

Il est d'ailleurs bien évident, que la durée et la nature de cette opération, sont en relation avec le mode de conservation.

1. *Cas des peaux fraîches ou vertes.* — Si les peaux n'ont subi aucune préparation en vue de leur conservation, c'est-à-dire dans le cas où elles entrent en travail à la tannerie en sortant de l'abattoir, la trempe n'a pour effet que d'enlever les impuretés facilement altérables qui les souillent ; elle évite d'une part la putréfaction de la peau elle-même pendant l'épilage, et, d'autre part, elle permet de conserver plus longtemps les bains d'épilage.

La peau n'ayant perdu qu'une faible partie de sa quantité normale d'eau, le reverdissage consistera surtout en un lavage de quelques heures : deux à trois heures à l'eau courante, douze heures si l'eau est en cuve.

2. *Cas des peaux sèches.* — Nous avons vu que le derme était essentiellement constitué par des faisceaux de fibres entrelacées, reliés les unes aux autres par une matière albuminoïde que l'on appelle la

coriiné; dès lors, par la dessiccation, l'eau est éliminée, la coriine se solidifie et constitue un véritable ciment qui colle et lie intimement entre elles les fibres. La peau devient alors raide, dure et résistante. Pour la reverdir, il faudra donc, d'une part, rendre aux fibres l'eau qu'elles contenaient, et d'autre part, détromper la coriine de manière à la gonfler et à l'amener à l'état d'émulsion. La difficulté que ces peaux sèches éprouvent à absorber la quantité maxima d'eau est d'autant plus grande qu'elles ont été séchées à une température plus élevée. Le professeur Eitner a observé que la peau de veau séchée à une basse température se ramollissait rapidement et complètement dans l'eau, tandis que celle qui avait été séchée à 60° avait subi une coagulation partielle, empêchant son reverdissage complet même en faisant usage de procédés mécaniques.

Autrefois, dans toutes les tanneries, et actuellement encore dans quelques-unes, on avait l'habitude de faire reverdir les peaux sèches dans des cuves où l'eau n'était jamais changée. Dans ces conditions, l'eau, riche en albuminoïdes, entrait rapidement en putréfaction, grâce au développement de nombreux micro-organismes (cocci, diplocoques, streptocoques, etc.). Ces bactéries, ainsi que les produits dont elles déterminent la formation, possèdent une action dissolvante très énergique sur la peau.

Parmi les divers produits qui se forment, on doit signaler l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque. C'est probablement grâce à l'action alcaline de ce dernier composé que les peaux reprennent leur souplesse très rapidement. Ce procédé est à rejeter, car il occasionne une perte de substance très notable, et en outre, il est condamné au point de vue hygiénique. Cependant, en Angleterre, dans le cas des peaux fortement séchées et surtout dans le cas des kips, on reverdit avec de l'eau fraîche que l'on ne change pas avant que les peaux soient complètement ramollies; naturellement, les inconvénients signalés ci-dessus existent bien encore, mais à un degré plus faible, puisqu'on change l'eau à chaque série de peaux mises en travail.

3. *Cas des peaux salées fraîches.* — Les peaux salées fraîches sont plus faciles à reverdir que les peaux sèches, mais elles demandent, pour l'élimination du sel, un lavage assez long et des changements d'eau fréquents. Bien que le sel soit entraîné facilement par l'eau courante, la trempé doit avoir une durée suffisante pour l'éliminer complètement, car, en raison de ses propriétés antiseptiques, il pourrait retarder l'épilage dans le cas où celui-ci est effectué à l'échauffe, ou tout au moins entraîner des irrégularités dans cette opération.

Le sel étant un déshydratant très énergique, il fait perdre une grande

quantité d'eau à la peau sur la surface de laquelle il est réparti. Le derme reprend difficilement cette eau, et ne commence à gonfler que lorsque le sel est presque totalement éliminé.

4. *Cas des peaux salées et séchées.* — Les peaux salées et séchées reverdissent plus facilement que les peaux sèches, mais plus difficilement que les peaux salées fraîches.

5. *Cas des peaux picklées.* — Nous avons vu que le picklage était obtenu en soumettant d'abord la peau à l'action d'une solution étendue d'acide sulfurique, ce qui détermine son gonflement; elle subit ensuite l'action d'une solution de sel marin qui la fait retomber, par suite d'un phénomène de déshydratation. Dès lors, si on soumet à l'action de l'eau une peau picklée, elle perd en premier lieu son sel, de telle sorte que, n'étant plus soumise qu'à l'action de l'acide sulfurique, elle acquiert à nouveau le gonflement déterminé par cet acide. Il en résulte donc que le reverdissage des peaux picklées est très facilement obtenu, mais il est nécessaire, avant de les mettre en travail, de retirer l'acide sulfurique qu'elles contiennent. Voici comment il faut opérer (1) : Pour 10 douzaines de moutons forts ou 15 douzaines d'agneaux moyens, employer 400 litres d'eau à une température de 27°, introduire 3 kilogr. de blanc d'Espagne et 13 kilogr. de sel dans l'eau. Bien mélanger le tout dans un turbulent. Placer ensuite les peaux dans le turbulent et faire tourner pendant cinq à six minutes. Retirer les peaux, les laisser égoutter et rincer à l'eau.

14. Procédés mécaniques employés pour activer le reverdissage. — 1° Le procédé mécanique le plus simple qui est employé pour activer le reverdissage, consiste à munir les bassins de trempes d'un moulinet permettant d'agiter de temps en temps les peaux contenues dans ce bassin.

2° Dans le cas des grosses peaux sèches destinées à la fabrication du cuir fort, on leur fait subir une ou deux fois pendant leur séjour dans les cuves de trempes, l'opération dite de l'*égraminage* ou *strichage en poil*. Cette opération a pour but d'enlever la graisse et les tissus sous-cutanés du côté chair qui s'opposent à la parfaite pénétration de l'eau. Elle s'effectue à l'aide du *couteau rond* sur le *chevalet de rivière*. Le couteau rond est constitué par un couteau de fer cintré ayant le tranchant émoussé et dont les deux extrémités sont pourvues de poignées de bois. Le che-

(1) *H. a. C.* (1901) p. 213 Nous avons fait remarquer p. 69 que l'élimination des acides par l'action de l'eau pure n'était jamais complète. Paessler et Appelius, *loc. cit.*

valet de rivière (fig. 27) se compose d'une pièce de bois hémicylindrique dont une extrémité repose sur le sol, tandis que l'autre est soutenue par deux supports entrecroisés ; la surface du chevalet est recouverte d'une feuille de zinc. Les chevalets de rivière peuvent également être entièrement construits en tôle galvanisée ; dans ce dernier cas ils sont pourvus

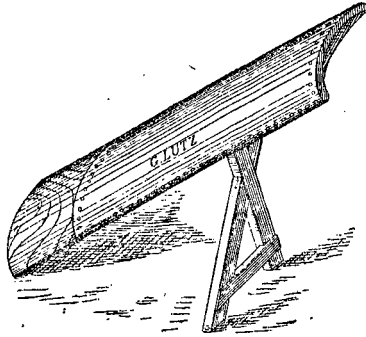


Fig. 27. — Chevalet de rivière.

d'un fond permettant de les lester, soit avec du sable, soit avec des pierres. L'ouvrier étend la peau sur le chevalet, le poil en dessous, puis il saisit avec les deux mains le couteau rond, et le pousse de haut en bas, en appuyant plus ou moins fortement.

3° On peut faire usage du *tonneau à fouler* et du *turbulent*. Le tonneau à fouler (fig. 28) se compose d'un tambour en bois de chêne fortement cerclé et animé d'un mouvement de rotation de 15 à 20 tours à la minute. Ce mouvement lui est transmis par un arbre horizontal creux qui le supporte mais ne le traverse pas. Le tonneau est pourvu à l'intérieur de barres horizontales et de grosses chevilles en chêne. Une porte à charnières, pouvant être parfaitement close, sert à l'introduction et à la sortie des peaux. L'arrivée de l'eau dans le tambour se produit par l'intermédiaire de l'axe creux.

Ce tonneau à fouler est d'ailleurs employé dans un grand nombre d'autres opérations. On peut lui substituer pour le reverdissage des petites peaux sèches, un autre appareil appelé *turbulent* (fig. 29). Il se compose d'une cuve en bois de forme cubique, mobile autour d'un axe creux qui ne la traverse pas, mais qui passe par deux sommets opposés, de telle sorte que, pendant la rotation, les faces sont toujours inclinées et les peaux roulent continuellement les unes sur les autres.

4° En Angleterre, on emploie généralement un *marteau-foulon* dans lequel deux lourds marteaux sont alternativement soulevés par des cames et retombent ensuite sur les peaux préalablement mouillées.

5° En Amérique on fait usage d'appareils analogues aux précédents, disposés de différentes manières, et désignés sous le nom de *Hide-Mill* (1).

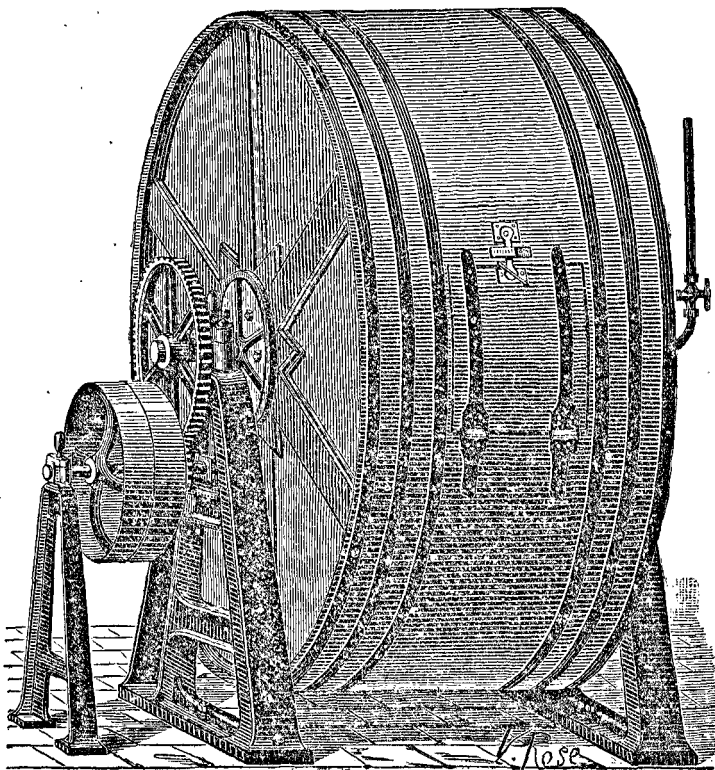


Fig. 28. — Tonneau à fouler.

Il faut être très prudent dans l'emploi des moyens mécaniques destinés à activer le reverdissage des peaux sèches, afin d'éviter l'écrasement des fibres et leur rupture. En tout cas, il faut bien avoir soin de ne les mettre en œuvre qu'après avoir préalablement mouillé les peaux pour les ramollir. La température de l'eau qui semble le mieux convenir est celle de 10 à 15° centigrades.

15. Substances employées pour activer le reverdissage.

— Les substances utilisées dans ce but agissent en outre souvent en raison de leurs propriétés antiseptiques ; les plus employées sont :

1° Le *sulfure de sodium*, à la dose de 1,5 kilogr. par mètre cube d'eau

(1) Voir Davis, *The manufacture of Leather*, p. 84. Philadelphie, Londres (1897).

pour les différentes variétés de kips et à la dose de 2 ou 3 kilogr. pour les peaux très fortement séchées au soleil.

2° La *soude caustique*, à la dose de 1 pour 1000 d'eau. D'après Eitner, cette substance possède la propriété d'exercer une action dissolvante très

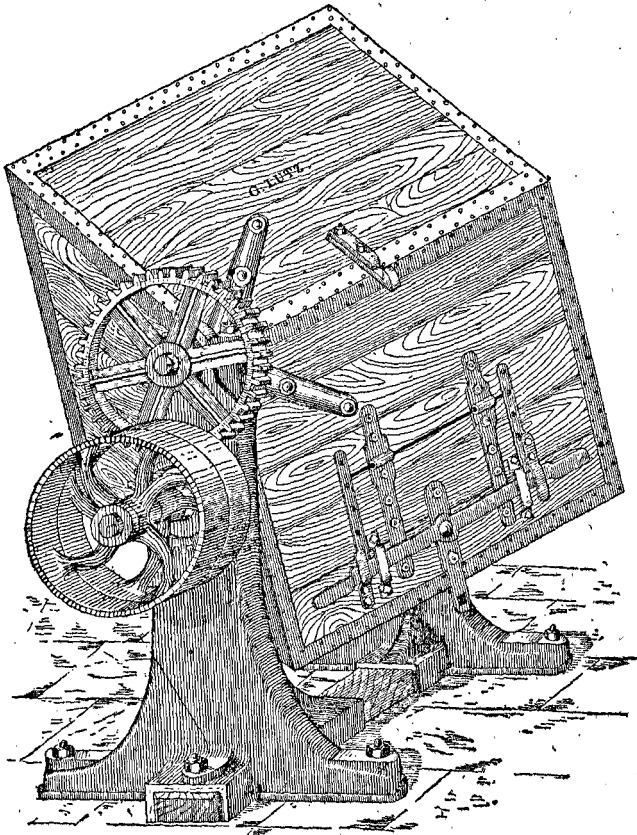


Fig. 29. — Turbulent.

faible sur la peau, par suite, elle favorise l'obtention de bons rendements en cuir. La soude présente en outre l'avantage de commencer l'élimination des graisses contenues dans les peaux grasses, en raison de leur transformation partielle en savons de soude solubles facilement éliminable par un écraminage. Pendant leur séjour dans les bains de soude, les peaux subissent un gonflement très accentué ; si on les plonge ensuite dans de l'eau pure, ce gonflement tombe partiellement et la peau redevient plus molle.

3° *L'acide sulfureux*, dont l'emploi est préconisé par Procter. Il suffit, dans ce cas, de plonger les peaux dans une solution d'acide sulfureux maintenue au titre de 1/1000. Dans ces conditions, les peaux les plus épaisses sont complètement reverdies en deux jours ; il suffit de les plonger ensuite pendant 24 heures dans de l'eau pure. L'acide sulfureux possède d'ailleurs des propriétés antiseptiques très puissantes, aussi est-on souvent obligé d'additionner les pelains d'un peu de sulfure de sodium pour que l'épilage puisse se faire normalement.

4° On a proposé un certain nombre d'autres substances, comme le *borax*, le *sel marin*, l'*acide phéniqué*, etc., mais, ou bien leur action est presque nulle, ou bien leur prix est exagéré, aussi, pratiquement, il semble que le sulfure de sodium, la soude caustique et l'acide sulfureux sont les agents qui conviennent le mieux pour activer le reverdissage.

§ 2

ÉPILAGE

16. Différents procédés d'épilage. — L'épilage comprend les opérations qui ont pour but la séparation du derme, de l'épiderme et de ses productions. On atteint ce but en détruisant la couche de Malpighi, qui, ainsi que nous l'avons vu précédemment, constitue la partie profonde de l'épiderme. On évite dans ces opérations de détruire la membrane hyaline qui restera adhérente à la surface du derme.

On peut réaliser l'épilage par l'un des procédés suivants :

1° *L'épilage à l'échauffe*, qui est employé dans le cas de grosses peaux destinées à la fabrication du cuir fort (cuir façon de Liège, cuir de Givet, cuir à la jusée) et dans le cas des peaux de mouton destinées à être tannées au sumac.

2° *L'épilage à la chaux ou pelanage*, mis en œuvre pour les peaux destinées à la fabrication du cuir molleterie (cuirs lissés, veaux cirés, veaux blancs, veaux couleur, etc.)

3° *L'épilage aux sulfures alcalins*, qui s'emploie surtout en France pour les peaux de veau destinées à être mégissées.

4° *L'épilage aux sulfures d'arsenic* ; il convient surtout à l'épilage des peaux d'agneau et de chevreau destinées à la ganterie.

Les deux derniers procédés sont basés sur des réactions d'ordre purement chimique, le premier est un procédé par fermentation ; quant au

pelanage, nous verrons qu'on doit plutôt le considérer comme le résultat de l'action combinée d'une fermentation et d'un phénomène chimique.

Dans toutes ces méthodes on détruit la couche de Malpighi, ce qui diminue l'adhérence au derme de la couche cornée et des poils ; il ne reste donc plus qu'à éliminer ces productions épidermiques par une simple opération mécanique qui est désignée sous le nom d'*ébouillage* ou de *délainage*.

17. Epilage à l'échauffe(1). — Cette opération a pour but de faire subir aux peaux reverdies un commencement de putréfaction, grâce à laquelle la couche muqueuse de Malpighi, qui est beaucoup moins résistante que la partie cornée de l'épiderme et que les fibres du derme, ne tarde pas à se ramollir, à tomber en déliquium, puis à se décomposer. A ce moment, les poils sont facilement arrachables et on peut alors séparer l'ensemble de la couche cornée et des poils, du derme sous-jacent. Plaçons en effet dans de l'alcool fort un morceau de peau ayant subi l'échauffe ; sous l'action déshydratante de l'alcool, tous les éléments de la couche cornée, fortement unis les uns aux autres, perdent leur adhérence avec le derme ; on peut alors facilement enlever de grandes lames de substance cornée recouvertes de poils. Celles-ci présentent, sur leur face interne, les prolongements basilaires des poils qui étaient primitivement engagés dans les gaines pilifères ; quant au derme, il offrira au contraire, à sa face supérieure, des invaginations en doigts de gant correspondant aux gaines des poils et il continuera à être protégé, de ce côté, par la membrane hyaline.

Le professeur Eitner avait considéré l'échauffe comme due à un simple phénomène de putréfaction dont les agents seraient de nombreuses bactéries. Cette échauffe agirait sur les deux côtés de la peau, mais surtout du côté poil, même lorsque le côté chair a subi un commencement de putréfaction. Les bactéries pénètrent dans la peau, soit par les pores, soit par les capillaires et commencent leur action en détruisant les éléments malpighiens.

D'après Villon, dans le bulbe du poil se trouve une matière albuminoïde spéciale, la *pilline*, qui est soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins ;

(1) Villon, *loc. cit.*, p. 131-135, p. 484-487 ; Dr Schmitz-Dumont, Contribution à l'étude du débouillage à l'échauffe, *Monit. Quesn.*, (1897), p. 312 ; Dr Haenlein, Essais de J.V. Schröder sur le dépilage par l'échauffe et par le pelanage, *Monit. Quesn.*, (1898), p. 494 ; Jettmar, *loc. cit.*, p. 102-106 ; Davis, *Manufacture of Leather*, p. 421.

dans l'épilage, cette pilline serait détruite et le poil pourrait alors être facilement enlevé.

La destruction de la pilline est due, d'après cet auteur, à un agent principal, bactérie aérobie (fig. 30), qui vit de la pilline et que Villon

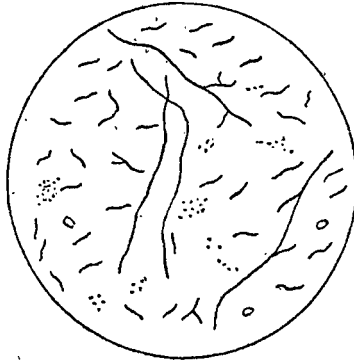


Fig. 30. — Bactérie pilline (d'après Villon).

désigne sous le nom de *bactérie pilline*. Elle transforme la substance du bulbe en leucine, tyrosine, acides butyrique, margarique et en ammoniaque qui se dissout dans l'eau imprégnant la peau et en détermine le gonflement. Cette bactérie se développe à côté d'autres agents de la putréfaction, mais ces derniers vivant aux dépens des éléments du derme, on doit en atténuer autant que possible le développement.

Villon base son affirmation sur les observations suivantes : 1° on trouve la bactérie pilline presque exclusivement autour du poil ; on n'en rencontre presque pas dans le liquide qui s'écoule des peaux ; 2° si on place de la peau en poil sèche dans un ballon Pasteur et qu'on la maintienne pendant un jour à la température de 50°, puis pendant dix minutes à 110°, on constate que de l'eau parfaitement stérilisée, introduite dans ce ballon, ne fait que reverdir la peau sans altérer l'adhérence du poil au derme, quelle que soit la durée de l'expérience ; mais si on introduit quelques centimètres cubes d'une culture pure de bactérie pilline sur gélatine additionnée d'ammoniaque, on constate que cinq jours après, le poil se détache facilement. L'échauffe serait donc une fermentation particulière causée par un microbe déterminé. On peut objecter aux expériences de Villon que la stérilisation de la peau est loin d'être parfaite, et que beaucoup de spores de bactéries peuvent, dans ces conditions, résister à l'action de la chaleur ; aussi, le D^r Schmitz-Dumont a-t-il repris cette étude.

Pour stériliser la peau, Schmitz-Dumont n'emploie plus la chaleur, mais un antiseptique : le *xanthogénate de potassium*, $\text{KS}^2\text{C}^3\text{II}^6\text{O}$. Une solution de 0,25 à 1 0/0, après une immersion suffisante, tue tous les microorganismes existant à la surface de la peau fraîche, sans altérer celle-ci.

Une peau soumise à l'échauffe, après 12 à 48 heures de contact avec ce liquide antiseptique, ne présente plus de germes de putréfaction vivants ; mais il reste encore un streptocoque qui se développe aux dépens de la couche de Malpighi, en dégagant de l'ammoniaque et d'autres éléments odorants. Cette bactérie, cultivée sur une masse nutritive, forme des chapelets d'olives partant d'un même point et des réseaux composés d'une série de chaînons arrondis. Les éléments de ces réseaux et de ces chapelets peuvent devenir libres et donner naissance à des cocci animés d'un mouvement tourbillonnant assez rapide. Ces cocci peuvent également rester assemblés, 2 ou 5 en ligne, et présenter des mouvements de progression assez vifs qui peuvent faire croire, à première vue, à des batonnets et non à une chaîne de cocci ; c'est peut-être là, la cause de l'erreur de Villon et il semble assez vraisemblable que ce streptocoque est identique à la bactérie pilline.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, Villon admet que cette bactérie vit dans la substance du bulbe, mais, d'après les observations de Schmitz-Dumont, la base du poil n'est pas altérée et la muqueuse de Malpighi paraît être le seul milieu de culture où se développe ce micro-organisme. Ces expériences ne prouvent pas, d'une manière nette, que cette variété de microbes est la seule qui détruit la couche de Malpighi sans altérer le derme sous-jacent ; on ignore si d'autres bactéries peuvent, comme ce streptocoque, jouer un rôle favorable au travail de l'échauffe.

On ne connaît pas d'une manière certaine quel est le mode d'action de ces bactéries sur les éléments de la couche de Malpighi. On ne sait pas si les microorganismes agissent directement sur les substances albuminoïdes constituant ces éléments en les détruisant et les dissolvant, ou bien s'ils produisent des composés possédant cette action dissolvante.

Parmi les produits de l'épilage à l'échauffe, on trouve surtout de l'ammoniaque ; Villon a déterminé la relation qu'il y avait entre les quantités d'ammoniaque qui se forment et le coefficient de résistance du poil à l'arrachage. Ce coefficient de résistance s'obtenait de la manière suivante : la peau étant fixée solidement, on pinçait 100 poils entre les mâchoires en liège cannelé d'une forte pince à vis. Cette pince était fixée par une corde à la petite branche d'un levier mobile autour d'un

axe ; la grande branche, dix fois plus longue, portait à son extrémité un seau taré. On versait progressivement de l'eau dans le seau, de manière à produire une traction sur la corde, et on continuait ainsi jusqu'à ce que les poils cèdent. Le poids de l'eau versée, multiplié par 10, donnait le coefficient de résistance des poils. Les résultats obtenus par Villon sont consignés dans le tableau suivant :

Durée de l'échauffe	Echauffe naturelle				Echauffe artificielle			
	Nombre de microbes par m/m carrés	Ammoniaque 0/0		Coefficient de résistance en gram.	Nombre de microbes par m/m carrés	Ammoniaque 0/0		Coefficient de résistance en gram.
		Air	peau			Air	peau	
6 heures	0	0	0	5.460	2	0	0,003	5.090
12 —	4	0,001	0,008	4.389	10	0,009	0,011	4.000
18 —	90	0,005	0,014	4.120	18	0,011	0,021	3.400
24 —	270	0,011	0,048	3.820	200	0,020	0,080	2.040
30 —	200	0,030	0,098	3.500	200	0,030	0,120	1.000
36 —	250	0,030	0,118	2.800	208	0,040	0,128	100
42 —	190	0,030	0,120	1.500				
48 —	230	0,025	0,140	1.000				
54 —	310	0,020	0,140	80				
60 —								

L'examen de ce tableau montre que la durée de l'échauffe augmentant, les quantités de microbes et d'ammoniaque s'accroissent, tandis que la résistance du poil diminue.

Il n'est pas douteux que l'ammoniaque dégagée agit, au moins partiellement, comme dissolvant de la couche de Malpighi, car, si on suspend un petit morceau de peau fraîche au-dessus d'une solution ammoniacale, on l'épile aussi facilement, après une heure de cette action, qu'après un jour d'échauffe. L'inconvénient le plus grave que présente cette méthode d'épilage consiste dans ce fait que la fine membrane hyaline est toujours plus ou moins attaquée.

De tout ce qui précède, il semble résulter que l'on peut admettre que l'épilage par l'échauffe est dû : 1° à l'action de bactéries spéciales, comme le streptocoque découvert par Villon et Schmitz-Dumont, qui détruisent directement la partie profonde de l'épiderme ; 2° à l'action dissolvante des produits ammoniacaux dégagés sous l'influence des microorganismes.

VARIATIONS DANS LES RÉSULTATS OBTENUS PAR L'ÉCHAUFFE. — La présence du sel retarde cette fermentation, aussi ne doit-on pas exposer à l'échauffe des peaux incomplètement dessalées ; l'action du vinaigre de bois est identique à celle du chlorure de sodium.

Comme toutes les fermentations, l'échauffe doit se faire à une température régulière, et aussi rapidement que possible. Si la température est maintenue entre 20 et 25°, les bactéries se développent alors avec rapidité ; l'échauffe se produisant dans ces conditions très rapidement, elle demande une surveillance très active. Si la température est comprise entre 7 et 12°, les bactéries auront au contraire une action lente, l'épilage ne se produira qu'au bout d'un temps plus long, mais par contre, les peaux ne risqueront pas d'être échauffées.

Dans les échauffes, on doit maintenir une certaine humidité, aussi faut-il soigneusement éviter que la substance du derme se transforme en gélatine sous la double influence de la chaleur et de l'eau.

D'après les observations de Schmitz-Dumont, l'épilage à l'échauffe présente deux phases : la phase de début, pendant laquelle les bactéries favorables (bactérie pilline ou streptocoque) agissent et dissolvent la couche de Malpighi ; après un certain temps d'arrêt, une deuxième phase lui succède, pendant laquelle d'autres bactéries se développent et amènent la putréfaction ; cette deuxième phase est naturellement défavorable, car elle altère l'aspect et la qualité de la peau. Il faut donc bien saisir le temps d'arrêt qui fait suite à la première période, pour empêcher le développement des bactéries nuisibles et éviter par conséquent la putréfaction de la peau ; c'est pour atteindre ce but que Schmitz-Dumont préconise l'emploi des vapeurs de sulfure de carbone, pour tuer toutes les bactéries et en arrêter immédiatement l'action, à partir du moment où l'on constate que le poil se sépare facilement du derme. Après un séjour d'une huitaine dans une atmosphère de sulfure de carbone, la peau est absolument débarrassée de tout ferment de putréfaction. D'après cet auteur, on peut très bien guider la première phase : pour cela, on dispose les peaux dans de grandes chambres, et on lesensemence à l'aide de cultures pures de la bactérie favorable ; on maintient la température du local dans les limites les plus convenables pour le développement de ce microbe ; puis, quand l'action est jugée suffisante, on fait arriver des vapeurs de sulfure de carbone qui arrêtent toute fermentation. La chambre d'échauffe devrait être formée d'une grande cloche en tôle étamée, de dimensions convenables pour le nombre de peaux à traiter. Cette cloche, rendue bien étanche par un enduit ou vernis gras, pourrait être soulevée au moyen de chaînes d'attache et de

poulies ; les bords de la cloche reposeraient dans une gouttière contenant de l'eau additionnée d'un antiseptique, de manière à produire un joint hydraulique tout en maintenant dans la chambre une certaine humidité. L'air, qui pénétrerait dans cette cloche par un tuyau supérieur, serait préalablement stérilisé.

MISE EN PRATIQUE DE L'ÉPILAGE A L'ÉCHAUFFE. — On emploie actuellement les divers procédés d'échauffe suivants :

- 1° L'échauffe naturelle ;
- 2° L'échauffe à l'étuve ;
- 3° L'échauffe à la vapeur ;
- 4° L'échauffe par les procédés américains.

1° *Echauffe naturelle.* — Ce procédé est assez rarement employé, il ne convient d'ailleurs que dans le cas où l'on a des peaux fraîches. On se sert d'une caisse fermée par un couvercle ou d'une chambre bien close, dans laquelle on empile les peaux préalablement pliées suivant leur longueur, la fleur en dehors. On les abandonne ainsi jusqu'à ce qu'un commencement de fermentation s'établisse. On reconnaît quel'on a atteint le degré convenable lorsque le poil crie en s'arrachant.

A Mazamet, à Bédarieux et à Graulhet, l'échauffe naturelle est désignée sous le nom d'*étuvage*. Elle se pratique en suspendant les peaux par les pattes de derrière à des rames munies de crochets et placées à 1 m. 70 du sol. L'espace entre la rame et le plafond est de 80 cm., il est indispensable pour que toutes les parties de la peau se trouvent dans les mêmes conditions de température. Les étuves dans lesquelles sont placées ces rames, sont de grandes chambres closes et non chauffées, de 40 à 50 mq.

Il faut avoir soin de ne pas pousser la fermentation trop loin, sinon, elle déterminerait l'altération de la peau ; aussi, dans certains cas, préfère-t-on que l'échauffe soit très lente ; pour cela, il suffit de saler légèrement les peaux avant de les plier, en répandant le sel sur la moitié chair de chacune d'elles et en rabattant l'autre moitié par-dessus. En Allemagne, au lieu de saler les peaux, on les humecte légèrement avec un peu de vinaigre de bois. Ce mode opératoire n'est pas à recommander, car, comme nous l'avons déjà signalé, l'échauffe est très lente et elle est très souvent irrégulière.

2° *Echauffe à l'étuve.* — Les peaux sont suspendues sur des perches transversales dans une chambre appelée *étuve*. On y fait brûler un peu de tannée, de manière à ce que celle-ci se consume sans flamme, en dégageant beaucoup de fumée. On laisse les peaux dans cette chambre jusqu'à ce que la fermentation activée par la chaleur ait disposé le poil à se séparer,

3° *Echauffe à la vapeur.* — Elle s'effectue dans une pièce voûtée appelée *échauffe* ou *pendoir* (fig. 31). Dans cette pièce se trouvent deux

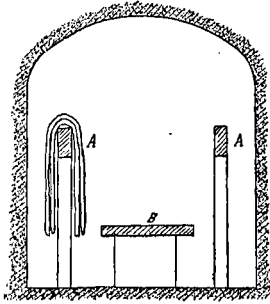


Fig. 31. — Échauffe ou pendoir.

poutres A sur lesquelles on empile les cuirs ; ceux-ci sont pliés en deux de la tête à la queue et on en met jusqu'à 14 à la pile. Au milieu de la pièce se trouve un plancher B pour la manutention. Dans chaque pendoir débouche un tuyau qui amène la vapeur. Il serait préférable d'employer des pendoirs à voûte plate dans lesquels les cuirs seraient placés individuellement sur des perches, à 10 ou 15 cm. de la voûte.

4° *Echauffe par les procédés américains.* — Dans ces procédés on peut employer soit l'eau chaude soit l'eau froide.

L'échauffe à l'eau chaude s'effectue comme l'échauffe à la vapeur, mais on remplace celle-ci par un courant d'eau chaude.

Pour réaliser l'échauffe à l'eau froide, on place les peaux dans des cuves en maçonnerie enduites de ciment ; à leur partie supérieure circule de l'eau froide, une partie de cette eau s'écoule goutte à goutte dans la fosse et y maintient une humidité constante ainsi qu'une température de 6 à 12 degrés.

M. William M. Mason de Buffalo (New-York) a décrit un dispositif très ingénieux pour réaliser l'échauffe à froid, les deux figures suivantes permettent de bien en saisir le schéma. Il se compose essentiellement d'une pièce cimentée, représentée en coupe horizontale dans la fig. 32 et en coupe verticale dans la fig. 33. Le plancher de cette pièce est divisé en quatre compartiments à l'aide de trois cloisons *a a' a''* disposées en chicane et élevées d'une dizaine de centimètres. L'eau arrive sur le plancher par le tube T et est évacuée par le tube T' après avoir suivi le trajet indiqué par les flèches ; des lames de parquet *h*, reposant sur les cloisons *a a' a''*, permettent la circulation des ouvriers en même temps que l'évaporation de l'eau. Les peaux sont suspendues sur une

série de perches *g*, enfin, un ventilateur B, muni d'une valve V qui peut être manipulée à l'aide de deux ficelles *m*, permet d'obtenir une aération réglable à volonté. L'eau qui circule de T à T' peut être de l'eau ordi-

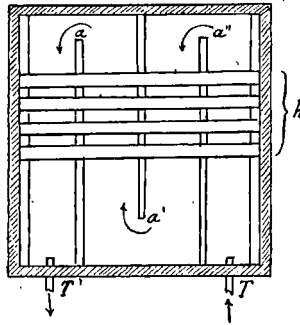


Fig. 32. — Épilage à l'échauffe froide. Procédé W. M. Mason (Plan).

naire ou de l'eau salée ; par les temps chauds il est préférable d'employer de l'eau salée car, d'après l'auteur, elle maintient une atmosphère plus froide et, en outre, elle empêche l'altération des peaux. Les gaz pro-

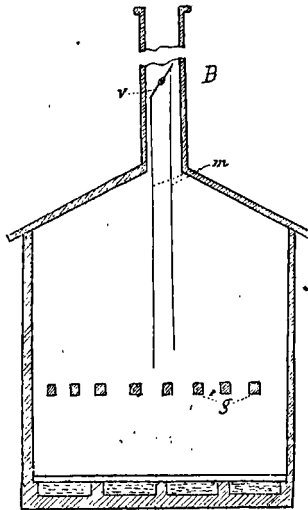


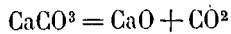
Fig. 33. — Épilage à l'échauffe froide. Procédé W. M. Mason (Élévation).

venant de l'échauffe (ammoniaque, acide carbonique) sont entraînés au fur et à mesure de leur production par le courant d'eau.

En opérant par ce procédé, on produit une échauffe froide, de telle

sorte que, par suite de la basse température et de l'élimination continue des gaz provenant de l'échauffe, on ne risque pas d'altérer le derme par une fermentation trop avancée.

18. Epilage à la chaux ou pelanage. — CHAUX. — On sait que la chaux vive CaO , est obtenue par la calcination du carbonate de chaux naturel ou calcaire dans des fours appropriés :



La chaux ainsi préparée est fournie par les fabricants, soit à l'état de *chaux vive* conservant la forme des pierres calcaires utilisées pour sa fabrication, soit à l'état de *chaux éteinte* Ca(OH)_2 ; dans ce dernier cas, elle est livrée en poudre avec l'eau qui a servi à l'éteindre, ce qui grève le produit d'un supplément de frais de transport. En revanche, la chaux vive peut contenir des morceaux, insuffisamment ou trop cuits, qui constituent souvent un déchet important ; en outre, cette matière est très avide d'eau, elle se gonfle en s'hydratant, ce qui en rend le transport assez difficile.

Pratiquée par le fabricant ou le consommateur, l'extinction peut être effectuée de deux manières différentes :

1° *Par immersion.* — Cette méthode, préconisée par Vicat, consiste à introduire les morceaux de chaux vive dans des paniers à claire-voie qu'on plonge dans l'eau pendant quelques secondes. La chaux retirée et abandonnée à elle-même ne tarde pas à tomber en poussière.

2° *Par aspersion.* — Dans ce cas, les pierres à chaux sont entassées sous des hangars, appelés chambres d'extinction, où on les arrose à l'aide d'arrosoirs à pomme. L'extinction se produit rapidement, avec un grand dégagement de chaleur et de vapeur d'eau. Toutefois, pour qu'elle soit complète, on doit la laisser se poursuivre pendant une à deux semaines, de manière à permettre à l'action de l'eau de se produire sur les morceaux plus cuits ou plus argileux. On a d'ailleurs remarqué que l'extinction se produisait d'une manière d'autant plus énergique que la masse de pierres à chaux traitée était plus considérable ; ce phénomène est dû à l'influence simultanée de la chaleur et de la vapeur d'eau, qui toutes deux, activent l'hydratation. Dans les grandes masses de chaux, le refroidissement extérieur est relativement faible et la température peut s'élever jusqu'à 300°.

Pour la préparation des pelains en tannerie, on emploie exclusivement la *chaux grasse*, c'est-à-dire de la chaux vive provenant de calcaires contenant moins de 6 0/0 de matières étrangères (argile, carbonate

de magnésie, etc.). Pour l'extinction de cette chaux grasse, il est avantageux d'ajouter une proportion d'eau suffisante pour obtenir une véritable pâte que l'on conserve dans des fosses recouvertes de sable jusqu'au moment de l'emploi. La qualité se trouve améliorée par suite de l'extinction progressive de tous les grains plus réfractaires et la pâte peut ainsi être conservée pendant des siècles.

La chaux grasse en pâte ainsi préparée, est ductile, onctueuse au toucher ; abandonnée à l'air libre, elle se dessèche peu à peu, se fendille et se durcit ; l'acide carbonique de l'air pénètre peu à peu dans la masse et la transforme en carbonate de chaux, c'est pourquoi on la recouvre d'une forte couche de sable pour la conserver. Lorsque l'on éteint la chaux grasse, elle fournit un volume de chaux éteinte, soit en poudre, soit en pâte, plus considérable que son volume propre ; cette propriété est connue sous le nom de *foisonnement*.

MISE EN PRATIQUE DU PELANAGE. — Le pelanage s'effectue dans des cuves en maçonnerie, revêtues d'un enduit de ciment imperméable, et que l'on désigne sous le nom de *pelains* ; en général, on emploie trois sortes de pelains :

1° *Un pelain mort*, qui a presque entièrement perdu sa force par suite de l'usage qu'on en a déjà fait ;

2° *Un pelain faible ou gris*, ayant moins servi que le précédent et qui possède une activité plus grande ;

3° *Un pelain neuf ou vif*, n'ayant pas encore été utilisé.

La dimension des cuves, ainsi que la proportion de chaux nécessaire pour leur alimentation, dépendent de la nature des peaux à épiler ; quoi qu'il en soit, on a soin de former préalablement avec cette chaux un lait bien homogène qui sera réparti ensuite dans les différents pelains.

Les peaux sortant du reverdissage sont mises dans le pelain mort, en ayant soin de les renfoncer une à une, pour qu'elles soient également imprégnées de chaux. L'introduction des peaux dans le pelain peut d'ailleurs se faire en une seule fois, si on fait usage des pelains automatiques construits comme ceux de la fig. 34. On les laisse 48 heures dans cet état, on les retire pour les abattre aussitôt dans le pelain gris préalablement agité, et en observant les mêmes précautions ; on les laisse 48 heures, puis on les rabat dans le pelain vif jusqu'à ce que le poil tombe. Pendant ce temps, on a mis des peaux dans le premier et dans le deuxième pelain. Au bout de trois passes, le premier pelain est épuisé, on le fait écouler au canal en soulevant la bonde de la cuve, on le recharge de lait de chaux neuf et il devient pelain vif, le deuxième est transformé en pelain mort et le troisième en pelain gris. On voit donc ainsi que

chaque pelain, après avoir été vif, devient successivement gris puis mort.

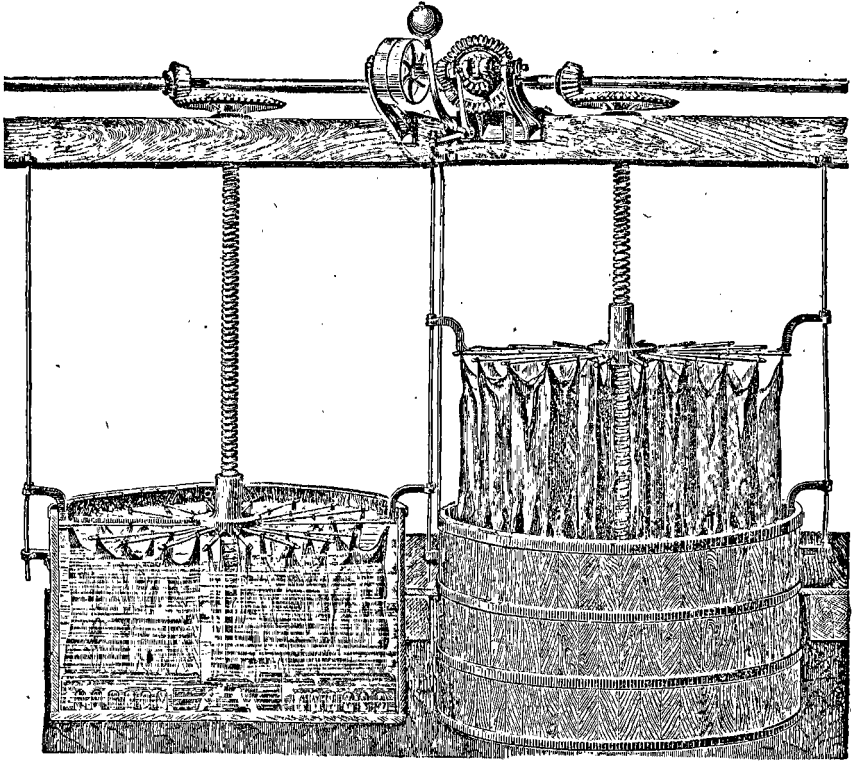


Fig. 34. — Pelain automatique (système Tourin).

Il y a un certain nombre de précautions à observer pendant le pelanage :

1° Il faut que les laits de chaux soient assez abondants pour que les peaux soient parfaitement recouvertes, en effet, au contact de l'air, la chaux se carbonate à la surface et même à l'intérieur de la peau ; il devient alors difficile de purger de chaux après le pelanage. Il en résulte après tannage des taches de couleur rouge-brun.

2° Il faut laisser le moins possible les peaux au contact de l'air quand on les passe d'un pelain dans un autre, dans le but d'éviter encore la carbonatation.

3° Il faut éviter de préparer les laits de chaux dans les pelains eux-mêmes, car il pourrait rester des morceaux de chaux vive non éteints, qui désorganisent la peau en contact de laquelle ils se trouvent. Employer

de préférence de la chaux éteinte en poudre et tamisée ou mieux, préparer les laits de chaux à part.

4° Ne laisser les peaux en contact avec la chaux que juste le temps nécessaire pour que le poil cède, afin d'éviter l'attaque du tissu dermique lui-même.

5° Dans le but d'uniformiser le plus possible l'action de la chaux, on construit quelquefois des pelains munis d'agitateurs à ailettes à leur partie inférieure. Les peaux sont alors suspendues verticalement à l'intérieur du pelain (fig. 35).

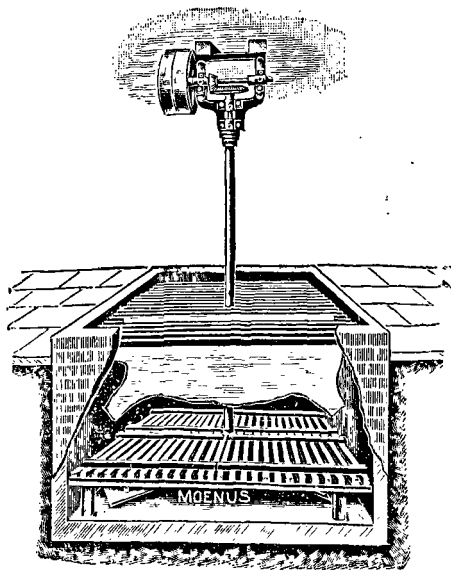


Fig. 35. — Pelain avec agitateur.

Théorie du pelanage. — La théorie de l'épilage à la chaux est loin d'être établie d'une manière indiscutable. Les premiers travaux exécutés sur ce sujet sont dus à Villon (1). Pour ce chimiste, le pelanage était dû, comme dans l'épilage à l'échauffe, à l'action de la bactérie pilline sur la *pilline* qui constitue la matière albuminoïde entourant la base du poil. D'après Villon, le rôle de la chaux se bornerait à empêcher le développement concomitant de bactéries nuisibles à la peau, par exemple, les bactéries déterminant la putréfaction, autrement dit, la chaux jouerait le rôle d'un antiseptique sauf vis-à-vis de la bactérie pilline.

(1) Villon, *Industrie des cuirs et des peaux*, Paris (1889), p. 487.

Comme preuve à l'appui de sa théorie, Villon constata :

1° Que la bactérie pilline était cultivable sur la gélatine au sein de l'eau de chaux ;

2° Que la peau ne se dépèle pas en présence de la chaux après stérilisation ;

3° Que la fermentation exige de l'air pour se produire ;

4° Que la peau stérilisée se dépèle lorsqu'on introduit un liquide de culture de bactérie pilline.

Villon détermina en outre la relation qu'il y avait entre les nombres de bactéries par millimètre carré, la quantité d'ammoniaque contenue dans le bain de pelanage et le coefficient de résistance du poil.

Les résultats des déterminations de Villon sont consignés dans le tableau suivant :

Durée du pelanage	Nombre de microbes par m/m carrés	Ammoniaque dans 100 p. de liquide	Coefficient de résistance
1 jour	0	0	5.200
2 —	0	0	5.200
3 —	2	0,004	4.900
4 —	30	0,012	4.800
5 —	70	0,044	4.400
6 —	100	0,041	3.800
7 —	90	0,088	3.500
8 —	100	0,100	2.100
9 —	120	0,131	1.00
10 —	150	0,142	0.085

D'après Schröder, la chute du poil dans le pelanage est due uniquement à l'action alcaline de la chaux et elle est indépendante du développement concomitant de bactéries.

L'habitude que possèdent un grand nombre de tanneurs, d'ajouter à leurs pelains vifs une certaine quantité d'un pelain mort, semblerait donner raison à la théorie de Villon ; elle paraît en effet démontrer, qu'en ensemençant la bactérie pilline dans un pelain vif, de manière à ce que la peau se trouve de suite en contact avec un véritable bouillon de culture, on obtient un effet plus rapide qu'en laissant cette culture se produire à la longue.

Le Dr Haenlein (1) effectua un certain nombre d'expériences dans le but d'éclaircir cette question. Il immergea des fragments de peau à épiler dans une série de six bains, contenant :

- Le 1^{er}, 1.000 cm. c. d'eau pure ;
- Le 2^e, 1.000 cm. c. d'eau pure + 6 gr. chaux vive ;
- Le 3^e, 750 cm. c. d'eau + 6 gr. chaux vive + 250 cm. c. de pelain vieux ;
- Le 4^e, 1.000 cm. c. d'eau + 18 gr. chaux vive ;
- Le 5^e, 750 cm. c. d'eau + 18 gr. chaux vive + 250 cm. c. de pelain vieux ;
- Le 6^e, 1.000 cm. c. d'eau + 30 gr. chaux vive ;
- Le 7^e, 750 cm. c. d'eau + 30 gr. chaux vive + 250 cm. c. de pelain vieux ;
- Le 8^e, 1.000 cm. c. d'eau + 100 gr. chaux vive ;
- Le 9^e, 1.000 cm. c. d'eau + 200 gr. chaux vive.

Le bain n° 2 constitue le pelain normal de l'Ecole de Freiberg ; le bain n° 6 est d'un usage courant dans la pratique ; le bain n° 9 formait une bouillie épaisse.

Les peaux plongées dans ces bains ont été examinées au bout de 3 jours 1/2. On constata que le n° 1 n'avait aucune tendance à perdre son poil, tandis que les n° 2 à 9 se défilaient à peu près tous de la même manière. A partir de ce deuxième bain, on n'observe aucune relation entre la facilité d'arrachement du poil, d'une part, et la proportion de chaux, l'absence ou la présence de vieux pelain, d'autre part.

Les expériences de Haenlein, qui donnent des résultats intéressants au point de vue de l'influence de la proportion de chaux employée pour la préparation des pelains, ainsi que sur l'inutilité, au point de vue pratique, de l'addition d'une certaine proportion de pelains morts aux pelains vifs, ne permettent pas d'affirmer l'inexactitude de la théorie de Villon, basée sur cette expérience caractéristique : une peau stérilisée, placée dans un lait de chaux également stérilisé, ne s'épile pas après un séjour normal dans le pelain.

Il semble plus prudent, à l'heure actuelle, d'admettre avec Procter, que le pelanage est dû à l'action combinée de la chaux et des bactéries, cette action ayant pour effet de détruire l'épiderme de la peau et en particulier la couche de Malpighi.

COMPOSITION DES BAINS DE PELANAGE AYANT SERVI. — MM. Schroeder et Schmitz-Dumont (2) ont étudié la composition d'un bain de pela-

(1) Haenlein, *Dingler's* (1898) p. 65.

(2) *Dingler's* (1896) ou *Monit., Quesn.* (1897), p. 317.

nage employé depuis plusieurs mois dans une tannerie. Ce pelain a été brassé énergiquement, ce qui a permis de constater tout d'abord l'odeur de pourri où perçait la triméthylamine, on en a prélevé un échantillon de 10 litres et les auteurs ont étudié séparément la liqueur claire et le dépôt.

a) *Liqueur claire*. — Densité à 17°5 = 1,0046. Un litre de cette liqueur, évaporé à sec, fournit un résidu de 15 gr. 009 se décomposant en :

41 gr. 856 de matière organique;
3 gr. 153 de matière minérale;

Parmi les matières organiques, on a caractérisé et dosé de l'albumine, des matières grasses, des bases volatiles et des acides volatils.

L'analyse de la substance minérale a montré qu'elle se décomposait de la manière suivante :

Chaux libre en dissolution.	0,332
Chaux combinée	4,678
Magnésie.....	0,013
Chlorure et sulfate alcalin...	4,130
	<hr/>
	3,153

b) *Dépôt*. — La composition du dépôt, desséché en évitant la carbonatation, peut être considérée comme étant approximativement la suivante :

Carbonate de calcium.....	8,22
Chaux libre en (CaO).....	43,99
Chaux combinée à la matière organique.....	8,82
Substance organique.....	33,97
	<hr/>
	100,00

Des analyses qui précèdent, il résulte que les pelains contiennent une assez forte proportion de matières organiques, dont une partie se trouve à l'état de dissolution. Ces matières organiques proviennent, d'une part, de l'action dissolvante de l'eau de chaux sur la coriine, et, d'autre part, de l'action de la chaux sur la substance des fibres, qui, comme nous l'avons vu précédemment, se désagrège peu à peu et se transforme en produits solubles. Il résulte de là, que la peau subira une perte de poids assez notable pendant le pelanage. Eitner (1) a étudié cette dissolution et il a trouvé qu'elle dépendait non seulement du temps et de la tempé-

(1) Eitner *Gerb.* (1895), p. 157 et 169.

rature, mais en outre de la proportion de bactéries contenues dans le bain de pelanage, comme le montre le tableau suivant :

	Pelain fraîchement préparé	Pelain ayant déjà servi
Substance totale dissoute, 0/0 de la peau sèche (1 ^{re} exp.).....	2.35	4.33
Substance totale dissoute dans le même bain, 0/0 gr. de peau sèche (2 ^e exp.).....	4.30	8.29

La perte de poids subie par une peau durant le pelanage sera donc d'autant plus forte que le pelanage est plus long et que la température à laquelle il est effectué est plus élevée ; elle est également d'autant plus accentuée que le bain est plus vieux, c'est-à-dire plus riche en bactéries.

ACTION DE LA TEMPÉRATURE SUR LE PELANAGE. — Nous avons signalé précédemment que la solubilité de la chaux dans l'eau diminue lorsque la température augmente ; malgré cela, son action dissolvante s'accroît très rapidement au fur et à mesure que la température s'élève. Nous avons déjà fait remarquer que les peaux en tripe, chaulées en vue de leur transport, pouvaient être gravement altérées pendant les fortes chaleurs de l'été par suite de l'action de la chaux. Le gonflement est également influencé par l'action de la température, il est d'autant plus faible que la température est plus élevée. La facilité d'épilage varie naturellement dans le même sens que l'action dissolvante, l'élimination du poil se produit plus facilement par un pelanage tiède que par un pelanage froid.

La température des bains de pelanage doit donc être déterminée d'après la nature des peaux traitées et d'après leur destination ; dans la majeure partie des cas, on obtient de bons résultats en opérant vers 15° C.

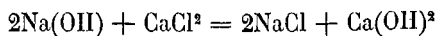
On emploie souvent en Amérique pour l'épilage des peaux destinées à la fabrication du cuir à semelle tanné à l'hemlock, une méthode particulière de pelanage semblant donner un minimum de perte de poids par dissolution, en même temps qu'un épilage rapide. Cette méthode, désignée sous le nom de *méthode de Buffalo*, consiste à diminuer la durée du séjour dans les pelains et à plonger ensuite les peaux dans de l'eau chauffée à 40° C. environ, dans laquelle on les maintient pendant douze heures environ.

ACTION DE LA CHAUX SUR LES CORPS GRAS CONTENUS DANS LA PEAU.
 — Un certain nombre de peaux, et en particulier les peaux de mouton, contiennent une assez forte proportion de matières grasses, dont la présence peut donner lieu à des irrégularités assez accentuées dans le tannage et dans la teinture. Pendant le pelanage, la chaux réagit sur ces matières grasses en les transformant en savons de chaux insolubles. Ces savons de chaux, bien qu'étant insolubles, sont plus facilement éliminables que les graisses elles-mêmes ; en effet, ils peuvent s'émulsionner avec l'eau beaucoup plus facilement que les graisses, de telle sorte que, sous l'influence de la pression, ils pourront être entraînés avec l'eau dans laquelle ils sont en suspension sous forme de crasses. Les opérations mécaniques qui font suite au pelanage, et qui sont désignées dans la fabrication du cuir lissé par exemple sous le nom de *pierrage* et de *recoulage*, déterminent cette élimination, en même temps que celle de la chaux non combinée.

Nous aurons d'ailleurs l'occasion de signaler un certain nombre de procédés ayant pour but d'éliminer plus complètement les corps gras contenus dans les peaux de mouton, en se basant sur leur solubilité dans la benzine ou dans les huiles de pétrole.

PROCÉDÉ DE MM. J. ET E. PULLMANN (1). — Cette méthode, qui constitue un procédé de pelanage rapide, consiste à placer les peaux convenablement préparées dans un tambour tournant faisant environ 20 tours à la minute et dans lequel on maintient une température d'environ 35° Celsius. On introduit dans le tambour une solution à 1 pour cent de soude caustique et on le met en mouvement pendant trois heures. Les peaux sont ensuite retirées, mises à égoutter et placées dans un deuxième tambour tournant contenant une solution de chlorure de calcium à 1/2 pour cent où elles sont maintenues à la température de 35° Celsius, pendant un temps variant de une demi-heure à une heure, suivant la nature et la force des peaux à épiler. On termine enfin par un rinçage.

Dans le premier bain, les peaux s'imprègnent très facilement de soude dans toute leur épaisseur, ce qui détermine un certain gonflement ; dans le deuxième bain, la soude réagit sur le chlorure de calcium en donnant naissance à un mélange de chaux et de chlorure de sodium, comme l'indique l'équation :



(1) *H. a. C.* (1899), p. 561 et 578.

La chaux qui prend ainsi naissance dans toute l'épaisseur de la peau, détermine un épilage beaucoup plus rapide que dans le procédé ordinaire. Par cette méthode, on arrive en effet à obtenir en cinq heures, le même résultat qu'après 15 jours de pelains.

D'après le professeur Procter, les peaux ainsi traitées présentent le même aspect que celles qui ont été passées en chaux et semblent devoir donner de bons produits tannés. Si ces prévisions se réalisent, les avantages de cette méthode seront les suivants :

- 1° Economie de temps ;
- 2° Economie d'eau et suppression des vieux pelains susceptibles de déterminer la pollution des ruisseaux et des rivières dans lesquels on les déverse ;
- 3° La chaux se formant dans l'intérieur de la peau, elle ne peut se carbonater au contact de l'air et son élimination ultérieure devient beaucoup plus facile ;
- 4° On peut régler facilement la quantité de chaux formée en faisant varier les concentrations des solutions de soude et de chlorure de calcium ;
- 5° Les peaux ne sont pas surchargées en chaux et on évite ainsi les brûlures que cette substance est susceptible de déterminer ;
- 6° Les graisses contenues dans la peau sont plus facilement saponifiées par la soude que par la chaux, il se forme un savon de soude soluble, qui se diffuse en partie dans le premier bain. Dans le bain de chlorure de calcium, le savon de soude resté dans la peau se transforme en savon de chaux insoluble qui s'émulsionne avec l'eau ;
- 7° La perte de poids subie par la peau et provenant de l'action dissolvante de la soude et de la chaux est plus faible, étant donné la diminution de durée du contact.

Procter signale un point curieux dans l'histoire de ce procédé : si les peaux sont stérilisées avant traitement et conservées dans un liquide stérilisé, la mise en pratique du procédé Pullmann ne détermine pas la chute du poil, à moins qu'on ne l'ait fait précéder d'une rapide immersion dans une vieille liqueur de trempe. Ce fait semblerait donc venir confirmer la théorie de Villon.

On ne connaît pas encore d'une manière bien certaine les résultats fournis par le procédé Pullmann, surtout au point de vue des qualités du cuir obtenu. Il est certain qu'il donnera de bons résultats pour l'épilage des peaux destinées à être chamoisées ou hongroyées ; il est plus difficile de se prononcer pour celles qui doivent subir l'action du tanin.

ESSAI DE LA CHAUX. — La chaux qui doit être utilisée pour la préparation des pelains est la chaux grasse.

L'essai le plus simple à lui faire subir, consiste à voir comment elle se comporte au contact de l'eau ; on prend à cet effet quelques morceaux de chaux, on les immerge environ pendant une minute dans l'eau, jusqu'à ce qu'ils soient complètement imbibés, puis on les place dans un vase peu sujet à se briser par les hautes températures.

Lorsque la chaux essayée est une chaux grasse, on voit presque aussitôt les morceaux se boursoufler, puis se fissurer dans diverses directions. Bientôt ils décrépitent en sifflant et dégagent d'abondantes fumées. La température de la chaux augmente progressivement et peut atteindre jusqu'à 300°. Enfin la masse tombe en poussière et se refroidit peu à peu. Le volume de chaux éteinte ainsi obtenue doit être beaucoup plus considérable que le volume propre de la chaux vive ; en outre, cette chaux éteinte doit se dissoudre presque en entier dans l'eau renouvelée.

Les chaux maigres proviennent de calcaires contenant plus de 6 0/0 d'impuretés. Elles contiennent au maximum 94 0/0 de chaux. Elles présentent beaucoup de caractères communs avec les chaux grasses, mais ces caractères sont moins énergiques. En particulier, lorsqu'on les éteint, elles augmentent peu de volume et la chaux éteinte qu'elles fournissent, traitée par l'eau renouvelée, laisse un résidu très appréciable.

Si les résultats fournis par l'examen précédent ne sont pas probants, on peut alors procéder au dosage de la chaux libre. Il est inutile, en général, d'avoir recours à une analyse complète.

On peut, pour effectuer ce dosage, employer la méthode suivante due à MM. *Stove et Scheuch*, qui est basée sur la solubilité de la chaux dans les solutions de sucre de canne et l'insolubilité de ses impuretés dans le même réactif.

Pour cela, on pèse 10 gr. environ de chaux, on l'éteint dans un mortier avec un peu d'eau, puis on la broie avec une solution d'eau sucrée à 20 0/0. On décante chaque fois dans un ballon jaugé de 1 litre, de manière à employer 200 cm³ de solution sucrée pour faire passer toute la masse, dissoute ou non, dans le ballon. On agite énergiquement à plusieurs reprises, et on complète à 1 litre avec de l'eau distillée ; on agite à nouveau et on filtre.

Dans 25 cm³ du liquide filtré, on titre la chaux avec l'acide chlorhydrique normal, en employant la phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Chaque centimètre cube d'acide correspond à 0 gr. 028 de chaux CaO ; on rapporte ensuite le résultat à 100 gr. de la chaux à essayer.

Solubilité de la chaux dans l'eau. — La solubilité de la chaux dans l'eau diminue à mesure que la température s'élève. Les quantités dissoutes varient d'ailleurs suivant la provenance de la chaux.

Le tableau suivant, dû à Lamy, indique les quantités de chaux CaO, que renferment 1.000 parties de solution à diverses températures.

Température	CaO provenant de CaCO ₃ précipité	CaO du marbre	CaO de l'hydrate
0	1 p.362	1 p.381	1 p.430
10	1 311	1 342	1 384
15	1 277	1 299	1 348
30	1 142	1 162	1 195
45	0 996	1 005	1 035
60	0 844	0 868	0 885
100	0 562	0 576	0 584

Signalons enfin que la filtration de l'eau de chaux sur du papier lui fait perdre un peu de chaux absorbée par le papier.

19. Epilage aux sulfures alcalins et alcalino-terreux. —

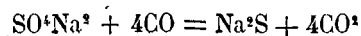
L'emploi des sulfures alcalins et alcalino-terreux, notamment du sulfure de sodium, pour l'épilage des peaux, est dû à MM. Boudet et Domminge, qui, dans un brevet pris en 1838, réclament la priorité exclusive des procédés propres à opérer le dépilage des peaux au moyen des foies de soufre, des divers sulfures de potassium, sodium, baryum et des sulphydrates des mêmes bases, mélangés ou non à la soude ou à la chaux.

Parmi ces substances, une seule est conservée aujourd'hui, c'est le sulphydrate de soude ou monosulfure de sodium Na^sS.

Le sulfure de sodium est livré dans le commerce sous trois formes :

- 1° A l'état de sulfure brut ;
- 2° — cristallisé ;
- 3° — liquide à 50 0/0.

1° *Sulfure brut.* — Le sulfure de sodium brut se prépare par la réaction du sulfate de soude sur le charbon à l'aide de fours spéciaux. Le carbone passe d'abord à l'état d'oxyde de carbone au contact de l'air, puis cet oxyde de carbone réduit le sulfate de soude suivant l'équation :



La quantité d'air nécessaire à la réaction est d'ailleurs très faible ; en effet, dès que la réaction est amorcée, l'anhydride carbonique formé dans l'équation précédente, se dissocie, dans les conditions de l'expérience, en donnant de l'oxyde de carbone et de l'oxygène ; ce dernier, se combinant au carbone, donne de l'oxyde de carbone qui agit comme précédemment et ainsi de suite.

On obtient ainsi, après refroidissement, une masse plus ou moins colorée contenant de 50 à 60 0/0 de Na^2S anhydre, une certaine proportion de sulfate de soude anhydre non réduit, du charbon, des polysulfures de sodium, de l'hyposulfite et du carbonate de soude. Ce sulfure présente l'inconvénient de ne pas posséder une composition constante.

2° *Sulfure de sodium cristallisé.* — Le sulfure brut obtenu dans l'opération précédente est soumis au lessivage. Pour cela, on emploie avec profit, un dispositif constitué par un tambour percé de trous et tournant au sein d'une masse d'eau. La solution ainsi obtenue, soumise à la concentration, puis au refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux ayant la forme de prismes quadratiques, de formule Na^2S , $9\text{H}^2\text{O}$.

Donc, en admettant que ce sulfure de sodium cristallisé ne contienne ni eau d'interposition, ni eau hygrométrique, le poids moléculaire de $\text{Na}^2\text{S} + 9\text{H}^2\text{O}$ étant 240 et celui de Na^2S , 78, il contiendra $\frac{78}{240}$ de son poids, c'est-à-dire environ $\frac{1}{3}$ de son poids de Na^2S . Mais il aura l'avantage d'avoir une composition constante et d'être pur.

3° *Sulfure liquide.* — On rencontre dans le commerce des solutions de sulfure provenant, soit d'un épuisement du sulfure brut, soit d'une dissolution de sulfure cristallisé pur. Elles titrent environ 20° Baumé.

ESSAI DU SULFURE DE SODIUM. — 1° *Méthode F. Jean* (1). — On dissout 10 gr. de sulfure de sodium à essayer dans un litre d'eau ; dans 10 cm^3 de cette solution, on ajoute 15 à 20 cm^3 d'eau de seltz et quelques gouttes d'empois d'amidon ; on verse goutte à goutte dans le mélange une solution d'iode titrée jusqu'à apparition d'une coloration bleue. On note le volume de solution d'iode employé pour obtenir ce résultat, puis on fait un second titrage dans les conditions suivantes :

10 cm^3 de la solution de sulfure de sodium sont additionnés de 10 cm^3 d'une solution à 2 0/0 de sulfate de zinc cristallisé, de 10 cm^3 d'eau de seltz et d'empois d'amidon, puis, sans séparer le précipité de sulfure de zinc, on titre avec la solution d'iode.

(1) F. Jean, *Industrie des cuirs et des peaux*, p. 144.

En retranchant le second titre du premier, on aura, par différence, le volume de solution d'iode correspondant au sulfure de sodium pur et anhydre.

La solution d'iode s'obtient en dissolvant dans 16 gr. 6 d'iodure de potassium 12 gr. 7 d'iode bisublimé, le tout étendu d'eau distillée de manière à faire un litre de solution. 1 cm³ de solution d'iode correspond à 0 gr. 0039 de sulfure de sodium anhydre et à 0 gr. 012 de sulfure cristallisé.

2^e *Méthode.* — Etant donné que 28 gr. 7 de sulfate de zinc cristallisé ZnSO⁴, 7H²O précipitent 24 gr. de sulfure de sodium cristallisé Na²S, 9H²O, ou bien 7 gr. 8 de sulfure anhydre, on dissout 28 gr. 7 du sel de zinc cristallisé pur dans l'eau distillée de manière à faire un litre.

On pèse alors 10 gr. de sulfure que l'on dissout dans l'eau et que l'on étend à un litre. On prélève 100 cm³ de cette dernière solution que l'on place dans un vase de faible diamètre, et l'on ajoute la solution de sulfate de zinc à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce qu'un papier à l'acétate de plomb, plongé dans le *liquide clair*, ne noircisse plus.

Il suffit alors de lire le nombre de centimètres cubes de la solution de sulfate de zinc nécessaires pour obtenir ce résultat. Soit N :

On en conclut que 100 gr. de sulfure examiné contiennent :

$N \times 2,4$ de sulfure cristallisé, ou

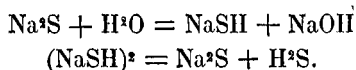
$N \times 0,78$ — anhydre.

PROPRIÉTÉS DU SULFURE DE SODIUM. — Le sulfure de sodium anhydre Na²S, est constitué par une masse solide de couleur rosée attirant l'humidité atmosphérique. Chauffé au contact de l'air, il jaunit en donnant de la soude et un polysulfure de sodium. L'action prolongée de l'oxygène de l'air à chaud donne enfin du sulfate de soude Na²SO⁴. Une dissolution aqueuse et saturée à chaud de sulfure de sodium, abandonnée au refroidissement, donne des cristaux de l'hydrate Na²S + 9H²O en gros prismes quadratiques déliquescents ; l'eau mère dépose ensuite et à la longue, des prismes allongés qui ne renferment que 5H²O.

La dissolution de ces cristaux dans l'eau, et surtout la dissolution des premiers, s'effectue avec un abaissement de température nettement marqué.

Une dissolution de monosulfure de sodium, soumise à l'ébullition, laisse échapper de l'hydrogène sulfuré, même quand elle renferme de la soude en excès ; le même phénomène a lieu lorsqu'on fait passer un courant de gaz inerte dans la liqueur. Cela tient à ce que, dans la dissolution, le sulfure neutre Na²S est toujours décomposé en sulfure acide

NaSH et en soude NaOH, et comme le sulfure acide est lui-même décomposé, l'ébullition ou le courant de gaz inerte enlevant constamment de l'hydrogène sulfuré, l'équilibre ne peut jamais s'établir :

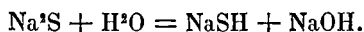


Le sulfure de sodium Na_2S n'attaque pas les métaux, mais il précipite les sels dont les sulfures sont insolubles, de la même manière que le sulfure d'ammonium.

MISE EN PRATIQUE ET THÉORIE DE L'ÉPILAGE AU SULFURE DE SODIUM. — La mise en pratique de l'épilage au sulfure de sodium peut s'effectuer de plusieurs manières :

1° Dans le cas où le poil a peu de valeur, comme par exemple pour les peaux de bœuf ou de veau, on emploie simplement une dissolution de sulfure dans l'eau, la concentration de cette solution dépendant d'ailleurs de la force des peaux à épiler. Les peaux sont placées dans cette dissolution, puis elles sont empilées jusqu'à destruction du poil. On termine l'opération en les lavant à grande eau dans un tambour tournant ou au turbulent.

La théorie de cette opération est simple : le sulfure neutre de sodium, au contact de l'eau, se décompose en sulfure acide et soude suivant l'équation :

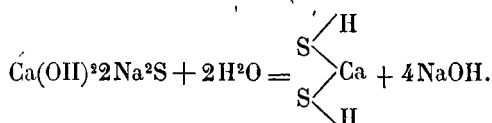


Le sulfure acide de sodium, comme d'ailleurs le sulfure acide de calcium, possède la propriété de décomposer la kératine ou substance constitutive du poil, pour la transformer en une sorte de gelée, qui peut être très facilement éliminée par un simple coup de brosse avec un courant d'eau. Fait curieux, les fibres conjonctives et la coriine ne sont pas attaquées par ces sulfures et l'on peut même dire qu'une peau épilée au sulfure de sodium est beaucoup moins altérée qu'une peau épilée à la chaux. En outre, la soude qui se produit dans la dissolution, détermine un gonflement très accentué, c'est pourquoi les peaux, au sortir du bain de sulfure de sodium, présentent une épaisseur tout à fait anormale.

2° On peut pratiquer l'épilage en additionnant un pelain d'une certaine quantité de sulfure de sodium, c'est ainsi qu'à l'École de Tannerie de Freiberg, on prépare un pelain au sulfure de sodium à l'aide de 6 kil. de chaux vive éteints puis délayés jusqu'à ce qu'ils forment 1.000 litres ; on ajoute alors 0 k. 500 de sulfure de sodium commercial cristallisé, puis, au bout d'un certain temps, 0 k. 500 de ce sel. Dans ce cas, on

opère comme pour le pelanage, mais la chute du poil est beaucoup plus rapide et, par conséquent, la perte de poids que subit la peau est très réduite.

Procter admet qu'il se forme, entre la chaux et le sulfure de sodium, une double décomposition :



D'après MM. Schröder et Schmitz-Dumont (1), il ne se produit aucune réaction entre ces deux substances qui agissent concurremment pour hâter l'épilage.

3° *Enchaux des mégissiers.* — L'enchaux des mégissiers est constitué par une dissolution concentrée de sulfure de sodium épaissie avec la chaux, de manière à ce que l'on ait 1 kil. de sulfure cristallisé pour 9 kil. de chaux. A l'aide de cette pâte, on peut faire tomber le poil en quelques heures, soit en l'appliquant sur la fleur, dans ce cas le poil est détruit, soit en l'appliquant sur la chair, dans laquelle elle pénètre en détruisant seulement la racine du poil ou de la laine. Ce dernier procédé s'emploie surtout pour les peaux de mouton, car, dans ce cas, la laine constitue un sous-produit de grande valeur.

L'épilage au sulfure de sodium et à la chaux peut encore être mis en pratique de la manière suivante (Gélis) : on dissout une partie en poids de sulfure cristallisé, dans 5 à 6 parties d'eau, de manière à avoir une liqueur marquant 8° à 9° B^é. On étale les peaux les unes sur les autres par piles, le côté chair en dessus, en ayant soin de passer, à l'aide d'un balai ou d'une brosse de chiendent, une couche de la liqueur précédente sur le côté chair de chacune des peaux. On saupoudre ensuite toute la surface imprégnée de liqueur avec de la chaux éteinte en poudre. On plie la peau en deux, la chair en dedans, et l'on passe à la peau suivante, mise en évidence par l'enlèvement de la première. L'épilage est ainsi obtenu en quelques heures. Il faut compter environ 50 kilos de sulfure cristallisé pour 1.000 peaux de chèvre ou de mouton. Pour les peaux de bœuf, vache, veau, on augmente le titre de la liqueur précédente en poussant jusqu'à 11° B^é ; pour les petites peaux d'agneau, de chevreau, on l'abaisse jusqu'à 5° B^é.

La théorie est la même que dans le cas du pelain au sulfure, autrement dit, en admettant les conclusions de MM. Schröder et Schmitz-

Dumont, la peau est traversée jusqu'à la racine du poil par une solution de sulfure de sodium saturée de chaux et ces deux substances interviennent chacune pour leur propre compte, sans réagir l'une sur l'autre. Le grand excès de chaux que l'on a dans la liqueur précédente joue le rôle d'épaississant et absorbe l'acide carbonique de l'air, qui, sans cela, décomposerait le sulfure de sodium en le transformant en carbonate.

20. Épilage aux sulfures d'arsenic (orpins). — On distingue deux variétés d'orpin :

1° L'ORPIN NATUREL DE PERSE ET DE CHINE. — *L'orpin de Perse* se présente en petites masses formées de lamelles tendres et flexibles, très faciles à séparer, d'un jaune d'or magnifique, comme nacré ; il a pour formule As^2S^3 et renferme souvent un peu de As^2S^2 ou *réalgar*.

L'orpin de Chine se présente sous forme de masses compactes amorphes, à cassure écailleuse, de couleur orangé, quelquefois verdâtre. Sa composition correspond à la formule As^2S^3 .

2° L'ORPIN ARTIFICIEL. — En France, on consomme surtout ce dernier.

L'orpin artificiel, appelé encore *réalgar artificiel* ou *arsenic rouge*, peut être considéré comme un mélange de bisulfure d'arsenic As^2S^2 et de trisulfure d'arsenic As^2S^3 , dans les proportions de 2 molécules de trisulfure pour 1 de bisulfure. Il contient également des proportions variables de pentasulfure As^2S^5 (au-dessous de 10 0/0) et de 1 1/2 à 2 0/0 d'anhydride arsénieux As^2O^3 .

La proportion de soufre combiné varie dans l'orpin artificiel de 36 à 40 0/0 et celle de l'arsenic de 64 à 60 0/0.

Avant 1870, cette substance provenait de la Saxe et de la Silésie où elle était obtenue en chauffant dans des cornues de terre un mélange de pyrite arsénicale et de pyrite de fer, c'est-à-dire un mélange de sulfoarséniure de fer FeAsS et de sulfure de fer FeS^2 . Cette substance a été ensuite préparée en France par Gélis, par fusion directe du soufre et de l'arsenic.

On l'obtient aujourd'hui dans la même usine, plus économiquement, par l'action du soufre sur l'acide arsénieux L'acide arsénieux As^2O^3 , est réduit par une partie du soufre qui se transforme en anhydride sulfureux ; l'arsenic qui prend naissance se combine alors au soufre restant pour donner l'orpin.

On emploie pour cela un appareil qui a été breveté par la société A. Gélis et C^{ie} et qui a pour but de retenir les sublimes qui peuvent se produire, lesquelles occasionnent une perte et un danger : il retient

également l'acide sulfureux, en l'utilisant, et en l'empêchant de se répandre au dehors.

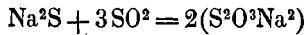
Description de l'appareil. — L'appareil Gélis se compose (fig. 36) :

1° D'une marmite *a* recevant le mélange de soufre et d'acide arsénieux ;

2° D'une chambre *g* permettant le dépôt des sublimes ;

3° D'un récipient laveur à eau *p* destiné à purifier l'anhydride sulfureux ;

4° D'une bache *t* recevant l'acide sulfureux épuré et contenant une solution de sulfure de sodium, qui se trouve transformé en hyposulfite de soude, comme l'indique l'équation :



5° D'un bac distributeur *v*, contenant la solution de sulfure de sodium.

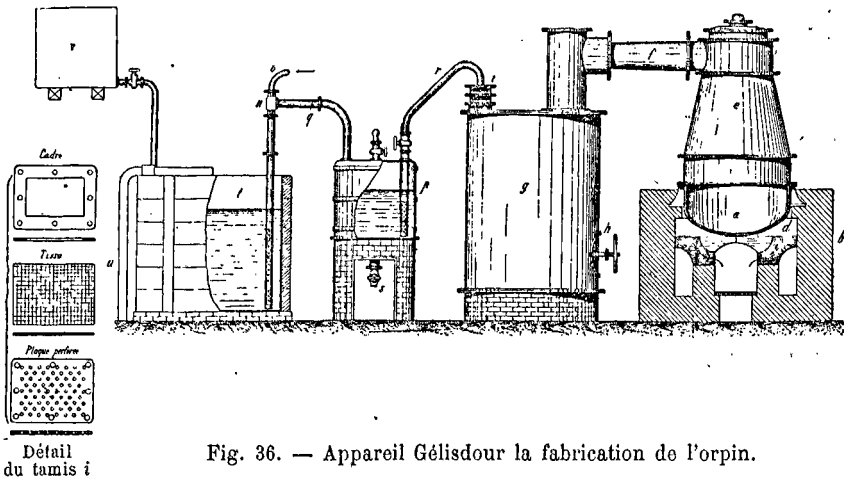


Fig. 36. — Appareil Gélis pour la fabrication de l'orpim.

La marmite est placée sur un support *b* et chauffée par un foyer *d* ; elle est surmontée d'un récipient conique *e* dans lequel s'emboîte un conduit *f* communiquant avec la chambre de sublimation *g*. Cette dernière est munie, à sa partie inférieure, d'un trou d'homme *h* pour recevoir les sublimes, et, à sa partie supérieure, d'un tamis *i* qui recueille les dernières portions non déposées dans la chambre.

Les gaz non dissous dans le bac *t*, et qui sont constitués presque en totalité par de l'hydrogène sulfuré, s'échappent dans la cheminée par un conduit *u*.

La méthode que nous venons de décrire donne un orpim de composition

constante, tandis que celui qui était obtenu en Saxe et en Silésie par le traitement du sulfoarséniure de fer (mispickel) et du sulfure de fer a une composition variable et peut contenir des produits et métaux étrangers.

On obtient ainsi un produit solide rouge, à apparence vitrifiée, à cassure conchoïdale, qui est pulvérisé avant d'être livré à la tannerie (poudre jaune).

Remarque. — Nous venons de voir que l'orpin artificiel était un corps renfermant 40 0/0 de soufre et 60 0/0 d'arsenic. On vient de lancer (Gélis) dans le commerce, sous le nom de *penta-orpin*, un produit constitué par le penta-sulfure As^2S^5 et qui contient à peu près proportions égales de soufre et d'arsenic. Son prix de revient est moins élevé que celui du précédent puisqu'il est moins riche en arsenic. On ne connaît pas encore sa valeur pratique comparée à celle de l'orpin ordinaire.

MODE D'EMPLOI DE L'ORPIN, THÉORIE DE SON ACTION. — L'orpin s'emploie en mélange avec la chaux, soit sous forme de pelain, soit sous forme de pâte, généralement sous cette dernière forme.

La formule de Freiberg est la suivante :

Eteindre 10 kilos de chaux vive, avec 20 kilos d'eau ; mélanger avec 2 kilos d'orpin.

La bouillie ainsi obtenue, est appliquée du côté chair, comme dans l'enchaux des mégissiers, de manière à ce que le mélange épilatoire ne touche pas la laine. Les peaux pliées, ou bien roulées deux à deux, laine contre laine, sont abandonnées jusqu'à ce que le poil tombe facilement.

Les pelains à l'arsenic sont surtout employés pour la mégisserie, car ils produisent un ramollissement des peaux qu'on n'obtient avec aucun autre agent et leur concours est indispensable pour le traitement des peaux fortement séchées.

On ne semble pas encore avoir établi d'une manière bien certaine quels sont les produits de l'action de la chaux sur l'orpin et à quelle substance il faut attribuer le pouvoir épilatoire.

D'après Eitner, ce serait le sulfure acide de calcium ou sulfhydrate de calcium S^2CaII^2 qui prendrait naissance par l'action de l'orpin sur la chaux.

Gélis a critiqué l'opinion d'Eitner ; d'après lui, dans la réaction de la chaux sur le sulfure d'arsenic il se forme bien du sulfure de calcium mais ce sulfure n'est pas libre, il reste combiné à une partie du sulfure d'arsenic, et, il se forme dans une première phase de la réaction, du sulfoarsénite de calcium et de l'arsénite de calcium. Dans une deuxième phase, le sulfoarsénite se transforme en sulfoarséniat de calcium et en

un composé noir d'arsenic, dans lequel le soufre n'existe qu'en petite quantité. Ce composé noir n'a aucun effet utile, et il rend le lavage des peaux plus difficile, surtout lorsqu'il s'agit de peaux destinées à la ganterie.

Le sulfoarséniate de calcium qui se produit a pour formule As_2S_5 , $3\text{SCa} + 3\text{H}_2\text{O}$. D'après Gélis, ce serait ce sulfoarséniate, très riche en sulfure de calcium, qui agirait dans l'épilage. C'est dans le but de faciliter la formation de ce sulfoarséniate et d'éviter celle du composé noir cité précédemment, que la Société Gélis lance actuellement le penta-orpin.

MM. Schröder et Schmitz-Dumont (1) ont cherché en 1897 à élucider cette question. Voici seulement leurs conclusions :

1° Dans l'action de la chaux sur le réalgar il se forme :

$\text{Ca}^3(\text{AsO}_3)^2$ arsénite de calcium ;

$\text{Ca}(\text{SH})^2$ sulfhydrate de calcium ;

et le composé $\text{Ca}^3(\text{As}_2\text{S}_3)^2$.

2° Parmi ces produits, le sulfhydrate de calcium, ainsi que l'excès de chaux du mélange, agissent seuls sur la peau au point de vue de l'épilage.

Notons en dernier lieu que le procédé d'épilage au sulfure d'arsenic est désigné en France sous le nom de *procédé à la chimie* ou *procédé au Rusma*.

ESSAI DE L'ORPIN. — On peut effectuer un essai rapide, mais superficiel, de ce produit en se basant sur la volatilité et l'insolubilité des sulfures d'arsenic dans l'eau.

Pour cela :

1° On en pèse un poids déterminé dans une petite capsule tarée et l'on chauffe au rouge sous une cheminée. On ne doit pas obtenir un résidu supérieur à 1 0/0 ;

2° En faisant bouillir plusieurs fois un poids déterminé d'orpin avec de l'eau distillée et en jetant ensuite sur filtre taré, on ne doit pas obtenir, après dessiccation à l'étuve, un changement de poids notable.

Pour déterminer d'une manière précise la valeur d'un orpin, il faut y doser :

1° Le soufre ;

2° L'arsenic qui constitue le produit cher.

I. *Dosage du soufre*. — On pulvérise finement un poids déterminé d'orpin, on le chauffe avec une dissolution de potasse, et l'on fait passer

en même temps un courant de chlore. Sous l'influence de ce dernier corps, le soufre et l'arsenic sont oxydés et passent à l'état d'acide sulfurique et d'acide arsénique qui se combinent à la potasse pour donner les sels correspondants.

Le liquide alcalin est filtré, acidulé par l'acide chlorhydrique, maintenu à l'ébullition, et additionné goutte à goutte d'une solution bouillante de chlorure de baryum jusqu'à non-précipitation. Le précipité bien rassemblé est lavé par décantation, filtré, séché et calciné comme d'habitude. Du poids de sulfate de baryte obtenu, on déduit par le calcul la proportion de soufre existant dans l'orpin. L'oxydation du soufre et sa transformation en acide sulfurique s'effectuent également très bien par l'iode.

II. *Dosage de l'arsenic.* — Un poids déterminé d'orpin est d'abord dissous dans la potasse chaude, puis oxydé comme précédemment ; on neutralise par l'acide chlorhydrique et on ajoute un excès d'ammoniaque. Ce réactif, même au bout de quelque temps, ne doit pas produire de trouble.

On verse alors dans la liqueur une quantité convenable de mixture magnésienne (1). On laisse reposer pendant 12 heures et à froid le liquide bien couvert, qui doit répandre une forte odeur d'ammoniaque, on filtre sur filtre taré, on fait tomber tout le précipité sur le filtre au moyen du liquide filtré, pour employer le moins possible d'eau de lavage. On lave avec un mélange de 3 parties d'eau et de 1 partie d'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide qui passe, additionné d'acide azotique et d'azotate d'argent, ne devienne plus opalin. On sèche le précipité vers 102, 103° et on pèse. Il a alors pour formule $AsO_4 \begin{matrix} \text{Mg} \\ \text{AzII} \end{matrix} + 1/2 H_2O$. On en déduit par le calcul le poids d'arsenic correspondant.

La dessiccation de l'arséniate ammoniaco-magnésien jusqu'à poids constant est longue et exige des pesées répétées ; elle doit être poursuivie exactement à 102, 103° jusqu'à poids rigoureusement constant.

La transformation du sulfure d'arsenic en sulfate et arséniate peut être effectuée par d'autres procédés. On peut par exemple fondre un poids déterminé d'orpin avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonates alcalins dans un creuset de porcelaine, ou bien encore le dissoudre

- (1) La mixture magnésienne s'obtient à l'aide de :
- 1 partie de sulfate de magnésie cristallisé ;
 - 1 » de chlorhydrate d'ammoniaque pur ;
 - 4 » d'ammoniaque ;
 - 8 » d'eau.

Après avoir laissé reposer quelques jours, on filtre.

dans l'eau régale. Dès que tout l'arsenic est à l'état d'arséniate ou d'acide arsénique, on peut le doser à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien ou par toute autre méthode convenable (1).

21. Séparation de la laine et des poils. — Dans toutes les méthodes précédentes, sauf cependant dans celles où le poil a été détruit par l'action des solutions concentrées de sulfure de sodium, la séparation de la peau et des poils ou de la laine ne se produit pas d'elle-même; elle nécessite une opération mécanique plus spécialement désignée sous le nom de *débourrage* ou *ébouillage*. Dans les cas des peaux de moutons et d'agneaux, ainsi que dans le cas des peaux de chèvre du Thibet, l'ouvrier délaineur les étend sur le chevalet de rivière, la laine en dessus, puis il saisit à deux mains un bâton cylindrique long de 20 à 30 cm. et de 4 à 5 cm. de diamètre, désigné sous le nom de *peloir*. Il le promène sur la peau de haut en bas, en appuyant fortement, de manière à entraîner la laine vers la partie inférieure. Dès que la laine est détachée, elle est ramassée et distribuée dans des corbeilles placées à côté du chevalet.

Si la laine est difficile à arracher, on peut substituer au bâton rond, un bâton polygonal ou bien encore un couteau cintré dont la lame est pourvue de dents disposées comme l'indique la figure 37.

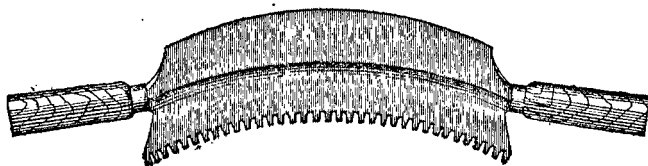


Fig. 37. — Couteau à délainer.

Dans le cas des peaux de bœuf ou de veau, le dépoilage s'effectue encore sur le chevalet de rivière, mais on fait usage du *couteau rond* à lame émoussée (fig. 38). L'ouvrier le promène de haut en bas sur la fleur de manière à entraîner et à faire tomber le poil. Si celui-ci résiste trop au couteau, on peut saupoudrer la peau de cendres tamisées ou de sable très fin, mais ce procédé n'est pas à recommander. On remplace quelquefois le couteau rond par la *quæurse* ou *cueurse*, qui est constituée par une pierre d'ardoise ayant sensiblement la forme du couteau à ébourrer et emmanchée comme lui (fig. 38).

(1) Voir *Traité d'analyse chimique quantitative de Frésenius*, p. 309 (6^e édition française).

L'ébourrage peut d'ailleurs s'effectuer à la machine.

Pour les grosses peaux, on peut employer une machine se composant essentiellement d'un cône mobile autour de son axe et placé sur un glissoir, ce cône sert de support à la peau qui est présentée automati-

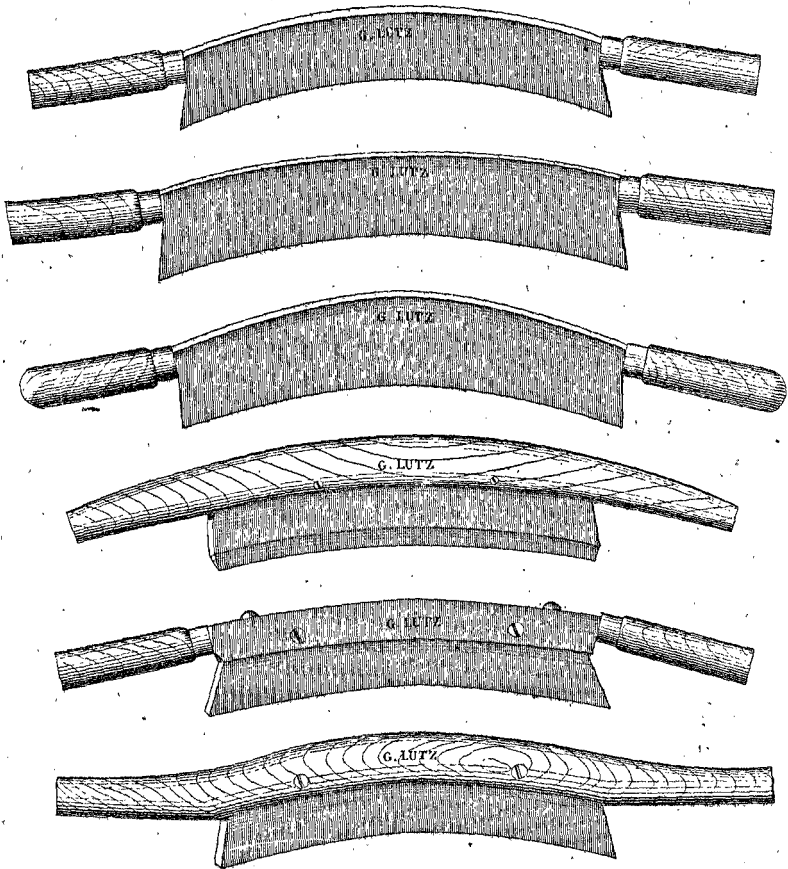


Fig. 38. — Couteaux ronds et cœurses.

quement à l'action d'une série d'outils disposés sur une courroie de cuir sans fin.

Un courant d'eau projeté sur la peau détermine l'élimination du poil dès qu'il est arraché par l'outil (fig. 39).

Pour les peaux de veau et de chèvre, on fait usage d'une machine identique à la machine à écharner que nous décrivons plus loin, mais

on substitue au cylindre travailleur à lames d'acier, un cylindre à lames de laiton, ou à lames d'ardoise (machine de Tourin).

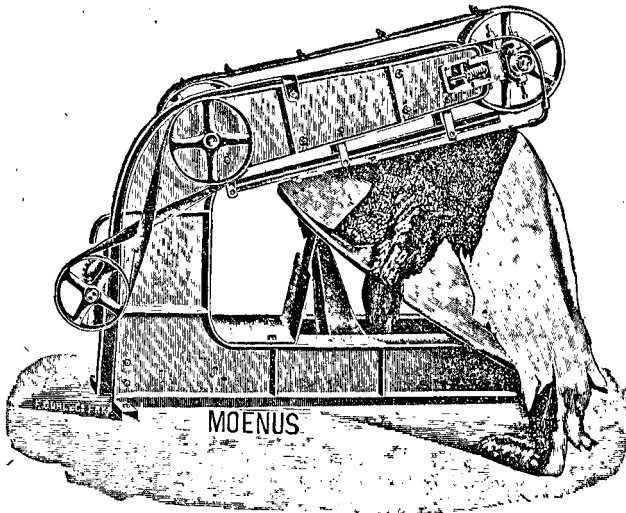


Fig. 39. — Machine à ébourrer les grosses peaux.

§ 3

ECHARNAGE ET DÉGRAISSAGE

22. Echarnage. — L'écharnage a pour but d'éliminer les chairs et les tissus qui restent adhérents sur la face interne de la peau. Il s'effectue à l'aide d'un couteau légèrement cintré, identique au couteau rond employé dans les opérations précédentes, mais tranchant au lieu d'être émoussé (*faulx*).

L'ouvrier écharneur dispose son cuir sur le chevalet de rivière, de manière à ce que la ligne AB (fig. 40) soit disposée suivant l'arête supérieure du chevalet, il écharne d'abord la région OBD en allant de O vers D, puis OAD ; il retourne alors son cuir et écharne la deuxième moitié comme la première. L'écharnage se fait de haut en bas, le revers du couteau touchant le cuir et le couteau glissant parallèlement au chevalet, de manière à éviter avec soin de puiser dans le cuir. Les parties

épaisses de la peau comme la tête et les flancs sont *baissées*, c'est-à-dire que leur épaisseur est diminuée.

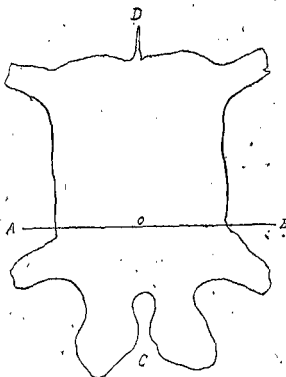


Fig. 40. — Ébourrage.

Les débris d'écharnage sont jetés dans des cuves contenant de la chaux et vendus aux fabricants de colle sous le nom de *colle-matières* (Voir : *Utilisation des déchets de tannerie*).

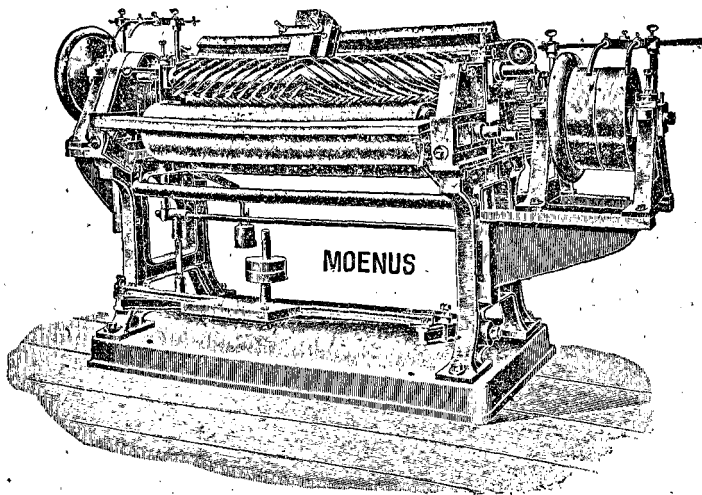


Fig. 41. — Machine à écharner.

L'écharnage, et en particulier celui des petites peaux, peut s'effectuer à l'aide de machines. Celles-ci se composent essentiellement d'un cylindre travailleur (fig. 41) présentant des spires hélicoïdales dont le pas se

développe à droite et à gauche à partir du milieu. Dans le cas où la machine fonctionne comme machine à écharner, les spires sont constituées par des couteaux en acier à arête vive. La peau est disposée sur une table placée au-dessous du cylindre ou bien encore transportée par une large bande de caoutchouc sans fin.

Dans le cas où la machine doit fonctionner comme machine à ébourrer, il suffit d'enlever le cylindre à lames d'acier et de lui substituer un cylindre à lames de laiton.

23. Dégraissage. — Un certain nombre de peaux, et en particulier les peaux de mouton, contiennent souvent une grande quantité de graisse qui gêne beaucoup les opérations du tannage et de la teinture. Pour éliminer cette graisse, on soumet généralement les peaux à l'action de la presse hydraulique immédiatement après l'épilage. Sous l'action de la chaux ou des sulfures alcalins, ces matières grasses ont été partiellement saponifiées, et, par conséquent, sont devenues émulsionnables avec l'eau ; cette émulsion sera éliminée sous l'action de la presse hydraulique. On a soin auparavant de saupoudrer les peaux avec un peu de sciure de bois afin de les empêcher de glisser. Ce dégraissage est continué par les différentes opérations mécaniques qui accompagnent la purge de chaux.

Pour obtenir un dégraissage complet des peaux de mouton, il faut avoir recours à un traitement à la benzine. Celui-ci s'effectue dans un tambour métallique cannelé, mobile autour d'un axe qui ne le traverse pas (fig. 42). L'une des extrémités de l'axe sert à amener l'eau chaude, l'autre est utilisée pour l'introduction de la benzine. On fait arriver dans le cylindre, d'abord de la benzine, puis de l'eau tiède et on fait tourner le tambour. Lorsque le dégraissage est terminé, on lave d'abord à l'eau tiède, puis à l'eau froide, après avoir recueilli la majeure partie de la benzine contenue dans le tambour.

On sépare par décantation la benzine de l'eau, puis on la distille pour la rendre propre à un nouvel emploi. On obtient, comme résidu de la distillation, des graisses qui peuvent être utilisées dans la fabrication des savons et des bougies.

Les peaux soumises à l'action de la benzine étant humides, il en résulte que la pénétration du dissolvant se fait assez difficilement, aussi on a proposé (1) de substituer à la benzine pure, un mélange de benzine et d'alcool qui est plus facilement miscible avec l'eau. L'opération

(1) *H. a. C.* (1901), p. 194.

se fait encore dans un tambour, et, après décantation, le liquide se sépare en deux couches :

- 1° Une couche inférieure hydro-alcoolique ;
- 2° Une couche supérieure benzénique, tenant en dissolution les matières grasses.

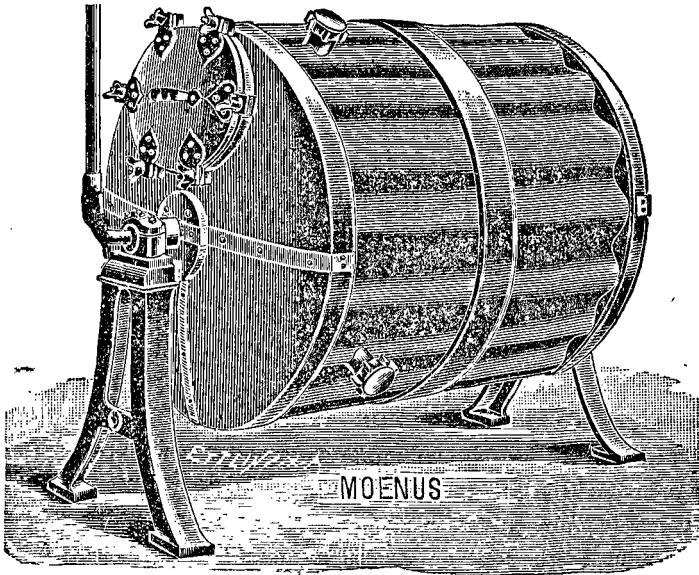


Fig. 42. — Tambour à dégraisser.

On rince avec un peu d'alcool pour éliminer la benzine, puis avec de l'eau. Les deux couches alcooliques et benzeniques sont séparées par décantation et distillées à part, de manière à pouvoir être remises en travail. Il est possible d'organiser le travail de manière à avoir très peu de pertes et à arriver à un prix de revient peu élevé.

§ 4

PURGE DE CHAUX

24. Généralités. — De ce qui précède, il résulte que, sauf pour l'épilage à l'échauffe et l'épilage au sulfure de sodium seul, la peau aura

été en contact avec la chaux. Nous devons signaler d'ailleurs, qu'un épilage au sulfure d'arsenic est fréquemment suivi d'un pelanage, dans le but de favoriser le gonflement (peaux de mouton et d'agneau destinées à être mégissées pour la ganterie). A ce moment, la peau en tripe est composée du derme recouvert extérieurement par la membrane hyaline ; les éléments de ce derme sont imprégnés d'un certain nombre de substances étrangères, qui sont :

- a) De la chaux ;
- b) Des graisses partiellement transformées en savons calcaires, ce qui les a rendues facilement émulsionnables ;
- c) Des substances albuminoïdes solubilisées par l'action de la chaux et enfin de la coriine.

Ces deux dernières catégories d'impuretés sont désignées sous le nom de *crasses*.

L'opération de la purge de chaux déterminera à la fois l'élimination de la chaux et l'élimination de la crasse. Elle comprend toujours un certain nombre d'opérations mécaniques qui entraîneront non seulement ces impuretés, mais encore les débris épidermiques qui n'avaient pas été séparés précédemment. Elle peut s'effectuer de différentes manières : 1° Dans certains cas, elle ne comprend que des opérations mécaniques, désignées, dans le cas de la fabrication du cuir lissé par exemple, sous les noms de *pierrage* et de *recoulage*. Le pierrage s'effectue à l'aide d'une queueuse sur le chevalet de rivière, la peau étant disposée la fleur en dessus ; il est suivi d'abord d'un trempage de douze heures puis du recoulage. Cette dernière opération est encore pratiquée sur le chevalet de rivière à l'aide du couteau rond émoussé, d'abord sur chair, ensuite sur fleur. C'est sous l'action de la pression énergique produite au moyen de ces instruments, que l'élimination de la chaux et de la crasse se produit. Le pierrage et le recoulage peuvent d'ailleurs s'effectuer à l'aide de machines spéciales, parmi lesquelles on peut citer la machine de *Baruelle* qui s'emploie dans le cas des peaux fortes.

L'élimination de la chaux par les procédés mécaniques peut également être réalisée au moyen du *foulon-hérisson* (fig. 43) ; celui-ci se compose essentiellement de deux gros cylindres en bois horizontaux tournant en sens inverse. L'un d'eux est muni de dents arrondies et l'autre de cannelures correspondant aux dents du premier cylindre. Le cylindre inférieur est à hauteur fixe et celui de dessus à hauteur variable. Ils sont disposés au-dessus d'un bassin rempli d'eau. On attache les peaux deux à deux par une extrémité, on les passe entre les cylindres, puis on les réunit par les extrémités libres de manière à former une chaîne sans fin. Les peaux sont ainsi alternativement lavées, pressées et frottées.

2° Avant de faire subir à la peau les deux façons que nous avons désignées sous le nom de pierrage et de recoulage, on peut la mettre en présence de substances susceptibles de neutraliser la chaux en donnant nais-

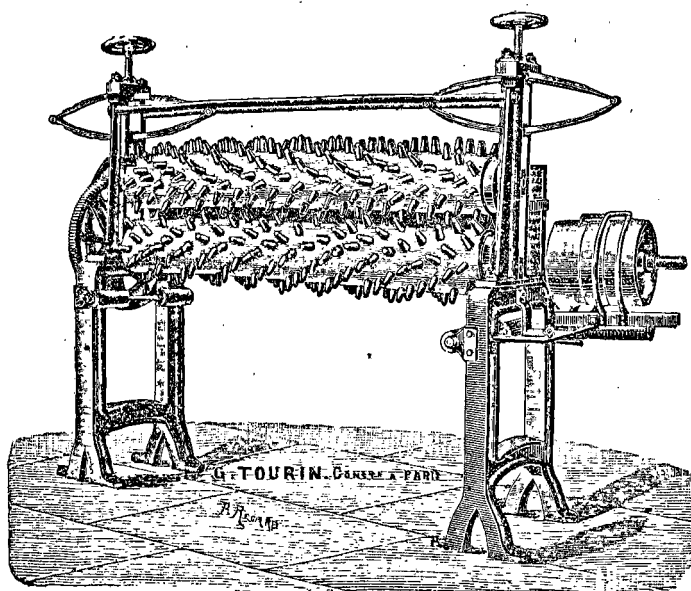


Fig. 43. — Foulon-Hérission.

sance soit à des produits solubles facilement éliminables, soit même à des produits insolubles; dans ce dernier cas, les corps qui se forment doivent être neutres et incapables d'exercer une action quelconque sur la peau.

3° La purge de chaux peut s'effectuer au moyen des confits. Le rôle de ceux-ci ne consiste pas simplement dans l'élimination de la chaux, mais encore ils communiquent à la peau une souplesse tout à fait remarquable.

4° Les dernières traces de chaux sont éliminées, dans le cas des cuirs tannés au tannin, au moyen de jus de tannée aigri; c'est là le but de la *passerie* ou *basserie* que nous étudierons dans le chapitre suivant.

25. Elimination de la chaux par les procédés chimiques.

— Les différentes méthodes chimiques proposées pour déterminer l'élimination de la chaux, consistent à additionner l'eau d'une substance susceptible de se combiner à la chaux, en la neutralisant, et en la transfor-

mant en un corps soluble dans l'eau et par conséquent facilement éliminable.

Dans quelques cas très rares, on se contente de laver les peaux à l'eau courante ou dans les tambours tournants, jusqu'à ce que l'eau ne présente plus d'apparence laiteuse. Cette méthode offre l'inconvénient de déchauler surtout la surface, et en outre, elle est impraticable avec les eaux dures qui neutralisent bien la chaux mais qui la transforment en produits insolubles difficilement éliminables. Les substances employées pour faciliter le départ et la neutralisation de la chaux sont :

1° *L'acide chlorhydrique*, qui se combine avec la chaux pour donner du chlorure de calcium très soluble dans l'eau. Ce procédé est très économique et donne de bons résultats. Pour le mettre en œuvre, on peut employer l'acide jaune du commerce à 21° B⁴ après l'avoir étendu de dix fois son poids d'eau ; cet acide contenant souvent des proportions assez fortes de fer, il en résulte que les peaux brunissent légèrement en bassetrie, mais la teinte s'éclaircit ensuite pendant le tannage. Il est cependant préférable de faire usage de l'acide blanc.

L'opération s'effectue dans des cuves munies de coudreuses, les peaux sont recouvertes d'eau, puis additionnées par petites quantités de l'acide étendu, en ayant soin d'agiter après chaque addition. La quantité d'acide à employer correspond exactement à la proportion de chaux ; il faut compter environ 12 gr. d'acide par kilogr. de peau en tripe. Il est d'ailleurs très facile de suivre la marche de la neutralisation en prélevant de temps en temps une petite quantité du liquide du bain et en l'additionnant de quelques gouttes de phénolphtaléine en solution alcoolique, tant qu'il reste de la chaux libre dans la peau et par conséquent dans le bain, il y a formation d'une coloration rouge, celle-ci disparaît dès que l'acide est en excès.

2° *L'acide sulfurique*. — L'acide sulfurique en solution très étendue, et en quantité juste suffisante, neutralise la chaux, mais il la transforme en sulfate de chaux peu soluble dans l'eau ; aussi les peaux traitées par cet acide conservent une assez forte proportion de sulfate de chaux qui n'est pas nuisible mais qui constitue une surcharge.

3° *L'acide carbonique* (Procédé Nesbit). — Sous l'influence de l'acide carbonique gazeux, la chaux se transforme d'abord en carbonate neutre insoluble, puis en présence d'un excès d'acide carbonique, le sel neutre se transforme en bicarbonate soluble. Ce procédé employé jadis en Amérique a complètement disparu aujourd'hui.

4° *Le borol* (1) qui est constitué par un mélange de bisulfate de soude

(1) Bauer et Gyiketta. *Brev. all.*, n° 579.

et d'acide borique. Cette substance ne donne pas de bons résultats, car son emploi détermine la formation de sulfate et de borate de chaux peu solubles.

5° *Le borophénol* constitué par un mélange d'acide borique et de phénol.

6° *L'acide acétique*. — On peut faire usage de l'acide pyroligneux provenant de la distillation du bois à condition de lui faire subir une distillation dans un appareil de cuivre pour éliminer les produits goudroneux.

7° *L'acide lactique*. — L'emploi de ce produit semble se développer depuis quelques années, comme substitut du conflit de son. Nous verrons en effet plus loin, que la fermentation du son détermine la formation d'une assez forte proportion d'acide lactique, susceptible de se combiner avec la chaux pour donner un lactate soluble.

Pour faire usage de l'acide lactique, on peut employer le mode opératoire suivant : Rincer les peaux à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne présente plus l'aspect laiteux, les introduire ensuite dans une solution d'acide acétique chauffée à 30-32° et contenant un demi-litre de produit commercial (1) pour 100 kilos de peaux en tripe. Pour les peaux légères, on maintient dans le bain pendant une heure, en agitant à deux ou trois reprises. La durée du contact dépend évidemment de l'épaisseur de la peau. On rince ensuite à l'eau, dans un bain ayant la même température que le bain d'acide lactique.

8° *L'acide crésotinique ou acide oxytoluïque* $C^6H^3 \begin{matrix} \leftarrow CH^3 & (5) \\ \leftarrow CO^2H & (1) \\ \leftarrow OH & (2) \end{matrix}$ (acide crésolique de Hauff) (2). — Ce corps, qui est un produit secondaire de la fabrication de l'acide salicylique, se présente sous forme d'une poudre cristalline, soluble dans l'eau, susceptible de se combiner avec la chaux en donnant naissance à des composés solubles ; il possède en outre des propriétés antiseptiques.

La quantité à employer est d'environ 5 gr. par kilogr. de tripe, la durée du contact varie de 12 à 24 heures. Après usage, les bains peuvent être remontés par addition d'une nouvelle proportion d'acide crésotinique et servir ainsi trois ou quatre fois de suite. L'emploi de ce corps donne de bons résultats, malheureusement il est trop cher et ne peut être mis en œuvre que pour les cuirs fins.

9° *L'acide crésolsulfonique* $C^6H^3 \begin{matrix} \leftarrow OH \\ \leftarrow CH^3 \\ \leftarrow SO^3H \end{matrix}$ (*anti-calcium*), se présente

(1) Solutions d'acide lactique à 50 0/0, exemptes autant que possible d'acide butyrique.

(2) *Monit. Quésn.*, (1890), p. 826.

dans le commerce sous forme d'un liquide de couleur brun foncé, titrant 26° B°. Ce liquide se dissout dans l'eau et peut se combiner avec la chaux en donnant un crésolsulfonate soluble. Il possède également des propriétés antiseptiques ; son emploi est moins onéreux que celui de l'acide crésolique de Hauff. On emploie 10 gr. de produit par kilogr. de peau en tripe, la durée du séjour de la peau dans le bain est de 12 heures environ. Ce bain peut être remonté et être utilisé plusieurs fois de suite.

10° On utilise quelquefois la propriété que possède le sucre de se combiner avec la chaux en donnant naissance à un saccharate soluble dans l'eau. Ce procédé n'est guère applicable en raison du prix actuel des mélasses qui étaient employées dans cette méthode. Morris a fait breveter il y a quelques années en Amérique, un confit (1) composé de sucre, de fleur de soufre et d'hydrogène sulfuré. La chaux était ainsi éliminée, d'après l'auteur, soit à l'état de saccharate, soit à l'état de sulfure de calcium soluble dans l'eau. D'après Eitner, l'élimination de la chaux se produit aussi bien par l'action de l'hydrogène sulfuré seul qu'avec le confit Morris, le sucre et la fleur de soufre sont inutiles dans ce cas. Il faut remarquer en outre, que l'emploi de l'hydrogène sulfuré présente de graves inconvénients, en raison de son odeur et de sa toxicité.

Remarque. — D'après Procter, la chaux qui reste à l'intérieur de la peau après le pelanage n'est pas seulement retenue mécaniquement, mais une partie est combinée véritablement avec la matière organique constituant la fibre (2). Il en résulte que, dans les lavages à l'eau pure, la chaux non combinée est assez facilement éliminée, tandis que celle qui s'est unie à la substance des fibres résiste davantage et nécessite l'emploi des acides ou d'autres corps susceptibles de se combiner avec elle. La quantité d'acide à ajouter doit être juste suffisante pour neutraliser la chaux, surtout dans le cas des acides forts, en raison du gonflement exagéré qu'occasionne un excès et de l'action exercée sur la fleur. C'est pourquoi Procter conseille, dans le cas où l'on fait usage d'acide sulfurique, de l'additionner d'une certaine quantité de chlorure d'ammonium, si l'on ajoute accidentellement un excès d'acide, les chlorures présents tendent à contrebalancer son action sur la peau.

(1) Le nom de confit s'emploie non seulement pour désigner les bains de fiente et les bains de son fermenté, mais il désigne souvent les bains utilisés pour la purge de chaux, quelle que soit leur composition.

(2) Les expériences de Schrøder et de Schmitz-Dumont relatives à l'analyse des vieux bains de pelanage semblent le confirmer.

26. Elimination de la chaux par les confits d'excréments (1). — Les confits d'excréments sont de deux sortes :

- 1° Les confits à la crotte de chien ;
- 2° Les confits à la fiente d'oiseau.

D'une façon générale, la tripe soumise à l'action de l'un ou de l'autre de ces confits reprendra la minceur et la flexibilité qu'elle avait avant d'avoir subi l'épilage ; elle présentera extérieurement un aspect brillant et gélatineux. Sous une action trop prolongée, la peau se creusera de plus en plus et perdra toute fermeté.

ACTIONS COMPARÉES DES CONFITS DE CROTTE ET DES CONFITS DE FIENTE.
— Quoique dans un certain nombre de cas on emploie concurremment l'un ou l'autre de ces confits, leur rôle est bien différent. Les confits de fiente d'oiseaux exercent une action rapide, grâce à laquelle la peau tombe vite, devient lisse, mais assez dure. Les confits de crottes de chien relâchent et amollissent davantage la peau et lui donnent beaucoup plus d'élasticité. Le Dr Eitner admet que la différence d'action de ces deux sortes de confits est due à ce que le confit à la crotte de chien est un dissolvant du tissu dermique, tandis que celui de fiente d'oiseaux dissout surtout la crasse et par conséquent la chaux.

La différence d'action de ces deux produits avait été primitivement attribuée exclusivement à leur composition chimique ; ainsi, dans la fiente d'oiseaux se trouvent d'assez fortes proportions d'urates que l'on ne rencontre pas dans les crottes de chien ; par contre, celles-ci renferment beaucoup plus de phosphates. L'examen comparé de la composition moyenne des éléments de chacun de ces confits montre d'ailleurs d'autres différences.

L'analyse moyenne de la fiente d'oiseaux est la suivante :

	Pigeon	Poule
Eau.....	51,9	56,0
Substances organiques.....	30,8	25,5
Azote.....	1,76	1,63
Acide phosphorique.....	1,78	1,54
Potassium.....	1,00	0,85
Calcium.....	1,60	2,40
Acide silicique et sable.....	2,02	3,52

(1) Dr W. Eitner, *Gerb.* (1890), p. 87. — *Bul. synd. gén.* (1890), p. 503. Wood, *Journ. Soc. chem. Ind.* (1898), p. 1011 et (1899), p. 990. Jettmar, *loc. cit.*, p. 145.

La composition du confit d'excréments de chien est excessivement variable et dépend du régime de cet animal. La teneur en eau peut osciller entre 30 et 88 0/0, la richesse en azote (dans la substance desséchée) peut varier de 5,9 à 10,8 0/0.

La composition moyenne, d'après Kœnig et Wood, est :

Eau	31,01
Substance organique.	14,15
Ca	43,05
Mg	0,087
K	0,302
Na	0,438
Si	0,004
Acide phosphorique..	3,446
Acide carbonique	7,164
Chlore,	0,037
Fer et reste.....	0,008
Total	99,996

L'analyse élémentaire de ces excréments de chien a donné, en adoptant pour la nourriture deux régimes différents :

	Après régime au pain	Après régime carnivore
C.....	47,39 0/0	43,44 0/0
H.....	6,59 »	6,47 »
Az.....	2,92 »	6,50 »
O.....	36,08 »	13,58 »
Cendres.....	7,02 »	30,01 »

Wood a trouvé dans un autre essai :

Eau.....	85
Substances organiques	10
Substances non organiques.	5
	100

Sur ces substances, 3 0/0 de matières organiques et 1 0/0 d'anorganiques sont solubles dans l'eau.

Les éléments minéraux de ces excréments ont la composition suivante :

Partie soluble dans l'eau,....	4.02	}	Chlorure de sodium et sulfate de sodium.....	4,37
			Phosphate de sodium.....	2,64
			Phosphates terreux.....	81,37
			» de fer.....	2,09
Partie insoluble dans l'eau ...	95.92	}	Sulfate de calcium.....	4,52
			Acide silicique et sable....	7,94
				99,94

CAUSES DE L'ACTIVITÉ DES CONFITS. — Pendant longtemps, on avait admis que les seuls agents actifs de ces confits étaient les sels de l'acide phosphorique et des acides organiques, acide butyrique entre autres, que l'analyse avait permis d'y déceler. Ces différents sels sont bien capables de servir à l'élimination de la chaux dans la tripe, mais en outre, les confits possèdent une action dissolvante dont il faut rechercher les agents.

Dès 1881, Eitner a montré que les différentes matières chimiques des confits (acide phosphorique, acide butyrique, ammoniaque et leurs composés) n'avaient aucune action directe et, d'après cet auteur, les confits ne sont que des milieux de cultures de microorganismes, qui constitueraient les véritables agents actifs. Ces milieux de culture n'ayant pas une composition chimique constante, certaines catégories de microorganismes peuvent se développer de préférence sur une variété de confit et non sur l'autre ; il est alors facile de comprendre leurs différences d'action. Partant de cette idée, Eitner avait introduit dans quelques fabriques des confits artificiels constitués de bouillons de cultureensemencés avec de vieux confits. Le bouillon n'était autre que le liquide bactériologique de Mayer composé de :

1 partie de phosphate de potassium ;
 1 partie de phosphate de calcium ;
 1 partie de sulfate de magnésium ;
 2 parties de tartrate d'ammonium ;
 100 parties d'eau.

A cette solution on ajoutait 2 parties de vieux confits obtenus, soit avec la fiente d'oiseaux, soit avec de la crotte de chien ; ces confits avaient été laissés quelque temps à l'étuve pour permettre aux agents de la fermentation de s'y multiplier.

L'action des confits naturels est bien due à ces microorganismes, car le bouillon de Mayer non ensemencé n'avait aucune action sur la tripe, tandis qu'après l'addition d'un peu de vieux confits il agissait de la même manière qu'un confit ordinaire à la crotte. Le liquide de Mayer étant d'un prix de revient trop élevé, Eitner le remplaça par un bouillon formé de :

1 partie de phosphate de potassium ;
 1 partie de sulfate de magnésium ;
 1 partie de nitrate de calcium ;
 1 partie de chlorure de calcium ;
 100 parties d'eau.

Ces deux sortes de confits artificiels demandaient un temps assez long, après l'ensemencement, pour pouvoir être utilisés ; c'est pourquoi leur emploi ne s'est pas vulgarisé dans l'industrie.

Les travaux d'Eitner, de Popp et Becker et plus récemment ceux de Wood, indiquent d'une manière nette, que les confits ne sont pas actifs par eux-mêmes, mais par les microorganismes qui se développent sur eux et qui sont les causes primordiales de leur efficacité. Or, dans toute fermentation, les microorganismes font apparaître dans le milieu de culture de nouveaux corps qui résultent, soit de leur sécrétion directe (*diastases*), soit de la décomposition des aliments ; dans les confits, ces nouveaux composés se formeront donc sous l'influence des agents de la fermentation, et il importe de bien fixer quelles seront alors les portions réellement actives : microorganismes, diastases, ou encore produits de décomposition.

Eitner résume comme il suit les essais effectués en vue de résoudre cette question :

« Je prenais des échantillons de divers confits en fermentation, et je les divisais en deux portions. Les unes étaient conservées dans leur état primitif, les autres étaient stérilisées pour en tuer les ferments. Les peaux destinées aux expériences étaient toutes stérilisées de la même manière, et les opérations conduites pendant le même laps de temps, à la même température et dans les mêmes conditions. Enfin, comme contrôle, des peaux étaient mises dans de l'eau distillée, stérilisée et non stérilisée.

« L'effet maximum était produit par les confits maintenus en fermentation, les peaux y étaient bien tombées, unies et ouvertes. Le confit stérilisé avait une action bien moins accentuée, visible seulement sur la surface externe. Dans l'eau non stérilisée, les peaux tombaient encore un peu ; seules, les peaux placées dans l'eau stérilisée ne montraient aucun changement ».

Les différences étaient encore beaucoup plus nettes après un tannage effectué dans des bains identiques. Les échantillons provenant du confit en fermentation étaient les plus doux, et les autres, examinés dans le même ordre que précédemment, se présentaient graduellement de plus en plus durs ; la différence observée entre le cuir du confit intact et celui du confit stérilisé était beaucoup plus nette qu'entre ce dernier et l'échantillon sans confit. Si le cuir était glacé, on constatait que les échantillons du confit fermenté étaient élastiques ; ceux du confit stérilisé, *sans prêtant* ; et enfin ceux qui avaient été simplement plongés dans l'eau, n'étaient pas plus souples que de la tôle.

Il résulte donc de ce qui précède, que d'après Eitner, une grande part de l'activité des confits fermentés est due à l'action végétative des organismes de fermentation, et que les produits de cette fermentation n'interviennent qu'en seconde ligne.

Ces conclusions ne sont pas confirmées par les recherches de Popp, Becker et Wood. Ceux-ci ont préparé des confits artificiels, composés surtout des produits développés pendant la fermentation, après élimination de tous les microorganismes. Les travaux de Wood sur les confits sont remarquables, car ils fixent, par une méthode scientifique rigoureuse, les véritables agents de ces confits. De ces travaux il résulte en outre que, parmi les substances minérales contenues dans les confits d'excréments, seuls les chlorures agissent sur la peau, les autres substances servent simplement de nourriture aux bactéries. Les acides amidés (leucine, tyrosine, etc.), font retomber la peau d'une façon visible, mais non encore suffisante. Le lactate d'ammoniaque permet d'éloigner les dernières traces de chaux.

Wood a isolé dans les confits de crotte 90 espèces de bactéries ; aucune de ces espèces, séparée en culture pure, ne peut agir sur la tripe, mais, si l'on fait une mixture de ces cultures, on obtient un effet presque identique à celui des confits, ce qui démontre que l'action de ces derniers est une action combinée due à plusieurs espèces de bactéries.

Contrairement à l'opinion d'Eitner, il existe dans les excréments frais des microorganismes, mais ceux-ci ne comprennent pas les espèces agissantes ; il est bien connu en effet que le confit de chien ne peut être actif et donner de bons résultats qu'après un mois de fermentation. Wood a d'ailleurs prouvé que les confits frais, soit de crotte, soit de fiente, sont sans aucune action sur la tripe. Les ferments utiles se forment donc assez tard dans les confits, mais, en même temps, apparaissent des microorganismes défavorables.

Dans les crottes de chien, Popp et Becker signalent trois espèces de bactéries favorables, qu'ils désignent par les chiffres 3, 7 et 12 ; 3 forme de très petits bâtons arrondis au bout, à mouvements vifs ; 7 ressemble au bacille du foin, il présente la forme de petits bâtonnets ; quant à 12, il forme des bâtons moyens très mobiles.

Tandis qu'Eitner admet que les bactéries favorables doivent être peptonisantes, Wood, après Popp et Becker, constate que les bactéries peptonisantes n'ont pas une action favorable sur la peau et il sépare les ferments utiles par l'influence sélective de milieux nutritifs. Il prend comme milieu de culture, celui que l'on obtient en peptonisant la gélatine par un acide, et neutralisant ensuite l'excès d'acide. Pour cela, il met en contact pendant trois heures, à la température du bain-marie :

10 grammes de gélatine,
5 grammes d'acide lactique,
100 cc. d'eau.

enfermés en vase clos ; dans le liquide brun qui se forme, 87 0/0 de la gélatine sont transformés en peptones. Le liquide est neutralisé à l'aide de carbonate de sodium et dilué à 1.000 cc. après addition de petites quantités de phosphate de potassium.

Sur un semblable milieu, Wood a cultivé les bactéries provenant de différents confits et de suint de laine. Il a démontré que deux bacilles extraits du suint, qu'il désigne sous l'épithète bacillus *d* et *e*, agissant simultanément sur la tripe présentent un effet supérieur à celui des confits, alors qu'isolément ils n'avaient aucune action. Dans l'infusion de laine maintenue à 30° C., se développent beaucoup de bactéries *d* (« *bacillus sweating* » de Wood), formant de larges colonies blanchâtres à éléments très petits, accouplés par paires, mais généralement disposés en filaments (fig. 44) ; quant au bacillus *e*, (« *wool bacteria* » de Wood),



Fig. 44. — Bacillus *d* (d'après Wood).

il forme sur plaque de gélatine, des colonies de couleur jaune brunâtre, composées de cellules en forme de bateau, constituées de gros éléments, deux ou trois fois plus grands que le bacillus *d* et disposés par paires ou en chaînes courtes (fig. 45). L'action simultanée ou symbiotique de ces



Fig. 45. — Bacillus *e* (d'après Wood).

deux espèces de bactéries est plus rapide et plus intense que celle des confits naturels.

Wood a démontré que dans le confit de crottes de chien, les bactéries vivantes n'ont aucune action directe, elles n'agissent que d'une façon indirecte, par les produits auxquels elles donnent naissance. Parmi ces produits, l'on doit signaler les diastases ou enzymes et les composés volatils (amines et sels ammoniacaux). Si on recueille par distillation les amines et les autres produits volatils, et que l'on précipite les enzymes par l'alcool, le mélange de ces deux sortes de composés aura une action très favorable sur la tripe.

Lexley-Meggitt concentra à 50° C., 170 l. d'une culture des organismes des confits ; à cette température, les enzymes n'étaient certainement pas altérées, cependant, en ramenant cette culture concentrée à son volume primitif, elle présentait une action considérablement diminuée. Cette diminution d'activité, était due à la perte des produits volatils pendant l'évaporation, et aussi à l'absence de la fermentation active. L'action de ces produits volatils et des composés amidés est donc favorable, et dans la gélatine peptonisée par le procédé de Wood, il se forme une grande quantité de ces produits.

Le Dr Körner (1) explique l'action de ces composés chimiques de la manière suivante: les sels d'ammonium et de bases organiques contenus dans les confits, possèdent une plus faible pression osmotique que la solution d'hydrate de calcium contenue dans la peau ; d'autre part, l'ammonium (ion), s'efforce de s'unir avec OH (ion) de Ca(OH)_2 , pour donner Am(OH) : la pression osmotique favorisant l'attraction électrostatique des ions, la chaux en solution sera expulsée de la peau et ensuite décomposée.

D'après Eitner, les peptones, qui apparaissent comme des produits de décomposition dus à l'activité des microorganismes, ont la propriété d'agir comme dissolvants sur les principes du tissu dermique, mais ils agissent surtout comme matières nutritives.

Les matières solides contenues dans les confits ont une influence. Le confit filtré a une action moins marquée que le confit non filtré ; dans le premier cas, l'addition d'une substance inerte comme le kaolin augmente l'action du confit. Il semble que ces substances solides, finement divisées, agissent comme support pour les enzymes ; elles ont peut-être aussi une action de masse.

Wood a fait l'analyse des matières solides des confits à différents moments, il a trouvé pour 1.000 cc. :

	1	2	3	4
Matières solides totales...	10,20	8,63	8,64	3,26
— solubles	6,00	4,57	6,19	2,14
— insolubles.....	4,20	4,06	2,45	1,12

1. Bain en usage constant pendant une semaine.
2. Bain fraîchement préparé.
3. Le même confit après passage d'un lot de peaux.
4. Confit de fiente de pigeon.

La comparaison de 2 et 3 semble indiquer que 1 gr. 64 de matières insolubles ont passé dans la solution ; cela n'est pas entièrement vrai, car une partie de la substance soluble de 3 est due à la chaux et à la

(1) *Beitrag zur Kenntnis der wiss. Grund. d. Gerberei*, (1899), p. 32.

substancé dermique, alors qu'une partie de la substance insoluble de 2 a été entraînée par le lot des peaux.

En résumé, l'action des confits d'excréments est due à des bactéries spéciales, qui agissent à la fois par les enzymes qu'elles sécrètent et les composés ammoniacaux qu'elles développent sur leurs milieux de culture. Les particules de matières solides en suspension dans les bains facilitent leur action sur la tripe. Nous devons cependant signaler, que d'après Nördlinger, les confits ne renferment pas de bactéries spéciales; d'après cet auteur, l'action des confits est due aux produits de transformation des espèces les plus diverses rencontrées un peu partout. Pour le démontrer, il cite l'expérience suivante : Des tranches de pommes de terre, préparées suivant la méthode d'Esmarch, et portées à l'étuve à 30-37°, se recouvrent de colonies de bactéries. Après deux ou trois jours on réduit le tout en bouillie et on sèche à 40-50°; la masse obtenue est pulvérisée, et, si elle est additionnée d'eau chaude au bout de une à deux heures en maintenant le bain à 20-40°, on constate qu'elle aura la même action intensive sur les peaux que la crotte de chien. Les pommes de terre simplement séchées après la cuisson ne montrent pas une telle action.

VARIATIONS DANS L'ACTIVITÉ DES CONFITS. — Ces variations dépendent d'un certain nombre de facteurs. Par une action trop prolongée, la substance des fibres se dissout en trop grande quantité et il se produit des vides dans la peau; il faut, d'autre part, que les fibres soient légèrement attaquées pour que le cuir devienne souple; la limite du temps favorable est importante à connaître. Elle dépend de la température du confit, de sa concentration, de la texture de la peau, et du degré de fermentation du bain.

1° *Action de la température.* — On sait, expérimentalement, que la température a une grande influence, tant sur la durée que sur la réussite de l'opération.

En général, la température de 37° est acceptée comme maximum moyen pour le développement favorable des ferments. Dans la pratique, si on opère dans des confits à la température de 30°, on constate que l'opération marche très rapidement, mais les accidents qui peuvent se produire sont assez nombreux. Un assez grand nombre de ferments défavorables, et, entre autres, ceux de la putréfaction, peuvent se développer et amener une prompt dissolution des substances albuminoïdes. C'est pour éviter cette action trop vive que l'on raccourcit la durée du confit à haute température, mais il est préférable d'employer un confit à une température de 16 à 20° que l'on conduit plus sûrement. Lors-

qu'on fait agir des confits à haute température, il convient de réchauffer préalablement les peaux à l'eau chaude pour avoir une action uniforme; sinon les premières tripes seraient transformées en colle par la chaleur; en même temps elles refroidiraient le bain qui n'agirait plus de la même façon sur les peaux suivantes.

2° *Influence de la concentration.* — Le second facteur susceptible d'influencer la durée du confit est la concentration. Si le bain contient beaucoup de matières nutritives, les ferments s'y développent en plus grand nombre et augmentent d'autant l'action produite sur la peau; mais ces ferments ne peuvent supporter qu'un certain pourcentage de produits de décomposition, lorsque ce nombre est atteint, la vie des ferments est ralentie et leur action s'affaiblit; il résulte de ce qui précède, que la grande concentration du confit n'est ni nécessaire ni désirable car l'action est trop vive au début et trop irrégulière ensuite.

3° *Influence du degré de fermentation.* — Le degré de fermentation intervient également pour la durée et la nature de l'effet produit par le confit. Si celui-ci est frais, les ferments se développant peu à peu, l'action se propage graduellement pendant toute la durée de l'opération; si le confit est déjà en fermentation, son action durera relativement peu; enfin, si le confit est vieux, il contient peu de bactéries favorables, mais beaucoup de microorganismes de putréfaction qui attaquent la peau en l'altérant.

4° *Influence de la texture de la peau.* — La texture de la peau influe sur la durée de l'action; par exemple, le cheval, la vache, le porc, etc., ayant une grande force de résistance, supportent et réclament un confit plus prolongé que la petite peau.

ALTÉRATIONS DES CONFITS. — Dans les confits, des bactéries nuisibles se développent à côté des bactéries favorables; nous avons déjà signalé les bactéries de putréfaction; d'autres sont susceptibles d'altérer les confits. En 1874, Eitner signala une bactérie particulière déterminant la production du *confit noir*. Dans le confit noir, la peau apparaît de couleur gris-bleu et devient molle, en même temps se produisent des taches et des piqûres qui peuvent la percer. La bactérie qui occasionne ce confit noir dissout toute la substance de la peau et elle est presque toujours accompagnée d'autres ferments défavorables. Le confit noir se produit principalement dans les vieux bains, surtout s'ils sont restés longtemps en repos; mais un confit frais de fiente de chien peut aussi présenter accidentellement cette particularité avant l'emploi; c'est ce qui arrive quand les excréments sont emmagasinés trop frais, ils s'échauffent, noircissent et deviennent inutilisables, on les dit *brûlés*.

Le bain peut *tourner* par suite de la présence d'agents défavorables, dans ce cas on ne reconnaît malheureusement cet accident que par les effets anormaux que l'on observe sur les peaux.

Les autres formes d'altération du confit de crotte ne sont pas reconnaissables à des signes extérieurs, mais seulement aux altérations des peaux lorsqu'elles sont en tripe, ou même tannées et corroyées ; aussi, dans ce dernier cas, ces défauts sont-ils imputés inexactement à d'autres causes. Il arrive souvent, par exemple, que l'on observe des taches sur les peaux une fois nourries, bien que la graisse ait été distribuée régulièrement et en quantité suffisante ; ces taches s'accusent encore avec le temps, la nourriture repousse à certaines places bien marquées où elle se forme en grains sombres qui s'agglomèrent en raisin. Des taches sombres, nettement limitées, apparaissent aussi sur chair au blanchissage, et il se creuse de petits trous semblables à des piqûres d'épingle qui s'élargissent constamment et dans lesquels le dégras se ramasse en résine. Dans le cuir couleur, ces défauts sont visibles après la teinture, sous forme de taches sombres et mates.

Ces défauts, si différents les uns des autres au premier abord, sont tous de même origine : ils proviennent d'une destruction du derme par les ferments défavorables ; ceux-ci, appartenant à des espèces différentes, ont des actions variées. Une peau déjà altérée, soit à la détrempe, soit à l'échauffe, s'altère encore davantage dans les confits.

L'apparition des défauts après les confits est toujours à craindre ; on ne connaît pas encore de préservatifs absolus, mais, pour en réduire autant que possible la formation, Eitner recommande de ne pas employer de crotte gâtée et de se servir d'une eau pure ne renfermant aucun ferment défavorable au confit. Une eau impropre au confit se reconnaît à ce que la tripe s'y pique et présente des points blanchâtres ; si on est obligé de l'employer, il faut au préalable la faire bouillir. De plus, il ne faut se servir de la fiente que sous forme d'extrait ou d'infusion, car, on a observé que le dépôt bourbeux provenant de la fiente, contient de nombreuses colonies bactériennes nuisibles.

On ne peut se défendre longtemps contre la pénétration de germes faisant tourner le confit, aussi il est préférable de faire usage de confits frais.

Pour conserver la crotte, Eitner conseille de la placer dans des fûts, puis d'ajouter de l'eau en quantité suffisante pour qu'elle puisse se ramollir ; elle fermentera ainsi pendant une quinzaine de jours jusqu'à ce qu'elle soit détrempée en bouillie. Dans ces conditions, elle peut rester dans des fûts pendant plusieurs mois sans perdre de sa force, tandis que

la crotte conservée sèche, dans des fûts ou en tas, s'échauffe, se brûle et devient alors inutilisable.

La difficulté de la manipulation du confit, la mauvaise odeur répandue par le bain, ont attiré l'attention des tanneurs sur l'opportunité de cette opération. Si dans un certain nombre de cas, pour les veaux par exemple, on cherche à la remplacer par un lavage prolongé et un façonnage très poussé, on reconnaît facilement la nécessité du confit d'excréments pour les cuirs de dessus et les peaux douces. Mais il semble possible de remplacer ces confits naturels, dont on a pénétré suffisamment la composition chimique et le mode d'action, par des bains moins répugnants et plus faciles à diriger. Un certain nombre d'auteurs ont essayé de résoudre cette question par la fabrication des confits artificiels.

CONFITS ARTIFICIELS. — Eilner fut le premier à préparer des confits artificiels basés sur des données scientifiques, car, ainsi que nous l'avons vu précédemment, ils étaient formés d'un liquide bactériologique de Mayer plus ou moins modifié, sur lequel étaient ensemencées les bactéries d'un vieux confit.

En 1874, MM. Bencher et fils de Joachimsthal, après avoir essayé de substituer aux excréments de chien, le phosphate de chaux des os, la colle, le sang, etc., sans obtenir de résultats susceptibles d'une application durable, expérimentèrent le guano du Pérou qui leur donna de bons résultats.

Pour 1000 agneaux, on place 3 kilogr. de guano dans un tonneau aussi haut que possible ; puis, on verse de l'eau chaude jusqu'aux trois quarts du tonneau, on remue fortement le mélange, et on y ajoute par portions de 50 gr., 300 gr. de soude. Si le bouillon était encore acide, ce que l'on constate à la mousse et au bouillonnement, on y ajouterait encore un peu de soude. Le mode d'emploi est le même que celui de la crotte de chien, mais l'application qui en a été faite dans des tanneries n'a pas donné de résultats satisfaisants, aussi le procédé est depuis tombé dans l'oubli. Il est facile de comprendre qu'il devait en être ainsi, car le guano contient bien des combinaisons ammoniacales d'acides urique et phosphorique, mais il ne renferme pas, en quantité suffisante, de matière organique nutritive pour le développement des ferments.

En 1881, A. Wirbel et C^{ie} font breveter sous le nom de *Phosphorbutyralin*, un nouveau confit devant servir surtout pour le cuir glacé. Ce produit était constitué par un liquide jaune, à réaction fortement acide, sentant l'acide butyrique, il provenait de la fermentation acide des déchets de la fabrication du sucre de betterave et contenait des butyrates et phosphates d'ammonium. Dans ce confit, sous l'influence des sels

ammoniacaux, la tripe tombait bien, mais malheureusement il laissait le cuir trop peu élastique ; aussi son emploi ne se généralisa pas.

Depuis quelques années, on utilise pour la vache à empeignes un confit formé d'un simple bouillon de carnasses cuites et mises en fermentation par l'admission des germes aériens. En général, la fermentation acide se produit la première, puis à celle-ci en succèdent d'autres, en particulier la fermentation putride, qui rendent alors le confit inutilisable. Pour ensemençer d'une manière certaine et profitable ce bouillon de carnasses, il est préférable d'ajouter une lessive de fiente de chien. A 30-35°, le bouillon se met à fermenter et travaille très bien, même à la température de 18-20° ; le confit dure de 24 à 48 heures, mais la fermentation putride s'y développe bientôt rapidement.

Les docteurs Pöpp et Becker, de l'Institut chimico-technique de Francfort-sur-Mein, ont fait breveter, en 1897, un procédé pour la préparation d'un confit caractérisé par la propagation des bactéries favorables des fientes de chien et d'oiseau dans un bouillon approprié. Ce bouillon s'obtient en faisant cuire des carnasses avec une égale quantité d'eau dans une cuve munie d'une conduite de vapeur ; on y ajoute une solution de soude jusqu'à réaction faiblement alcaline et on laisse refroidir. A 35° on ensemenç ce bouillon avec une culture pure des bactéries favorables désignées précédemment par le chiffre 12, et, suivant la température, on laisse reposer 12 à 24 heures après avoir couvert le bain. Les peaux sont ensuite plongées dans ce confit artificiel pendant des temps qui dépendent de sa concentration. Le travail postérieur est le même que pour le confit ordinaire de crotte.

Lorsqu'on veut travailler sans culture pure, il suffit de prendre une bonne variété de crotte de chien blanche, et de laisser les bactéries se développer comme dans le bouillon de culture précédent. Par l'addition de 1/2 0/0 d'acide sulfurique étendu, les bactéries nuisibles sont tuées ; les bactéries favorables étant plus résistantes que les autres soit à l'action des acides, soit à l'action des alcalis, elles résistent et s'accroissent, surtout si l'on ajoute ensuite 1/2 0/0 de soude. D'après Eitner, cette addition d'acide et d'alcali n'entrave en rien le développement des bactéries nuisibles, et, en outre, elle peut produire sur la peau une action très marquée, strictement opposée à celle des confits.

L'application des cultures dans l'industrie est difficile, car elle demande beaucoup d'intelligence et d'attention de la part des ouvriers ; d'autre part, le bouillon de carnasse ne donne pas toujours de bons résultats comme substance nutritive des ferments, celle-ci doit d'ailleurs être suffisamment diluée pour permettre aux bactéries d'agir efficacement. Les auteurs

précédents ont découvert en 1900 une substance nutritive plus favorable, et en évaporant dans le vide le liquide fermenté, ils ont obtenu un produit commercial breveté sous le nom d'« *Erodin* » (1). Il suffit de 40 grammes de ce produit pour 1 kilogr. de tripes ; l'éroline est dissoute par agitation, dans cinquante fois son poids d'eau à 40-44° C. dans un tonneau bien propre, fermé par un couvercle bien nettoyé ; on maintient le bain au repos pendant un à trois jours et on l'emploie comme le confit de crotte.

L'action de l'« *Erodin* » est due aux enzymes, agissant en même temps que des sels à acides organiques et des sels amidés. Les peaux tombent rapidement dans ce bain, elles sont tout à fait blanches, leur grain est très doux ; le cuir produit est aussi plein qu'avec le confit de crottes. Nous avons signalé précédemment que la présence des bactéries vivantes est nécessaire pour produire le résultat maximum ; comme celles-ci sont détruites dans les bains concentrés d'*Erodin*, des flacons de culture pure de bactéries sont ajoutés au bain au moment opportun.

Indépendamment de Popp et Becker, J. T. Wood de Nottingham, après les magnifiques recherches sur les confits que nous avons indiqués précédemment, a établi les bases d'un confit artificiel. Son milieu de culture lui est fourni par la gélatine peptonisée par l'acide lactique ; les bactéries agissantes proviennent d'une infusion de suint. Les cultures sont d'abord préparées dans les vases de Carlsberg, employés par Hansen pour les cultures pures de levures. Après trois jours, à une température de 37° C., les 10 litres de substance contenus dans le vase de Carlsberg servaient à ensemençer 400 litres du milieu nutritif placés dans un baril bien propre maintenu dans une chambre à 37° C. On obtenait ainsi une assez grande quantité de culture de bactéries relativement pure, quoiqu'on ne puisse pas supprimer complètement l'arrivée des germes de quelques autres bactéries. En employant un milieu nutritif contenant primitivement 1 0/0 de gélatine, l'effet maximum du confit artificiel était obtenu en trois jours, il est plus rapide que celui des confits naturels ; malheureusement ce confit coûte plus-cher.

Pour Wood, contrairement à Popp et Becker, la présence des bactéries n'est pas nécessaire, ce sont les enzymes et les sels ammoniacaux qui sont utiles ; aussi préconise-t-il d'absorber les cultures pures et concentrées par des substances inertes (matières amylacées, kaolin en poudre), et de les expédier ainsi sous un petit volume. Au moment de l'emploi on délaye ces substances dans de l'eau à 35° C., et on obtient ainsi le confit artificiel.

(1) *Leath. Trad. Rev.* (1900), p. 360.

F. Kathreiner a employé industriellement ces deux variétés de confits, et au moins pour les peaux de veaux, le problème lui parait résolu. Il lui est impossible de dire si la préparation de Wood ou celle de Popp et Becker donne les meilleurs résultats, à cause de certaines difficultés relatives aux conditions de transport qui ne sont pas les mêmes. Un avantage sérieux, que l'on obtient par l'emploi de ces deux confits, est l'absence de pigmentation ; nous avons vu que celle-ci donnait de très mauvais effets sur les cuirs colorés ; elle apparaît surtout lorsqu'on mélange la crotte de chien avec les excréments d'homme et de porc.

J. T. Wood, Popp et Becker (1) se sont associés en 1901, pour la fabrication en commun d'un confit artificiel désigné encore sous le nom d' « Erodin ». Ce nouveau confit a une composition uniforme, il contient seulement les corps actifs des confits de crotte. Il ne renferme aucun organisme de putréfaction, de telle sorte que les peaux peuvent être laissées un temps plus ou moins long sans que l'on observe d'altérations de fleur, ce qui est très important, surtout pendant les périodes chaudes de l'été. Les peaux ne sont pas tachées comme cela arrive fréquemment avec les confits naturels.

27. Elimination de la chaux par les confits de son et de paille d'avoine (2). — CONFITS DOUX ET CONFITS AIGRES. — Le confit de son est considéré par beaucoup de tanneurs comme ayant une action identique, ou au moins très voisine de celle du confit d'excréments pour éliminer la chaux ; cela tient à ce qu'il n'est employé que dans des cas spéciaux, en mégisserie et en maroquinerie. Ce confit est obtenu en versant de l'eau chaude sur du son, et en maintenant le bain à une température de 21° ; on y ajoute une certaine quantité de liqueur fermentée. Les peaux étant placées dans ce confit, son action commence immédiatement et des gaz se dégagent, entraînant les peaux vers la surface. Dans le liquide se forment ensuite de l'acide lactique et de l'acide acétique ; les peaux, après être retombées, s'élèvent une seconde fois, et au bout de 12 à 16 heures, l'action est généralement suffisante. Ainsi, à un premier bain de son ayant une réaction neutre et désigné sous le nom de *confit doux*, a succédé le *confit de son aigre* qui est à réaction fortement acide ; celui-ci, en raison de son acidité, sera susceptible d'éliminer la chaux en la transformant en sels organiques solubles. Examinons en détail ces différents phénomènes.

FERMENTATION DU SON. — Le son est une substance riche en azote ;

(1) *Leath. Trad. Rev.*, (1901).

(2) Eitner, *loc. cit.* ; Jettinar, *loc. cit.*, p. 157.

il contient plus de substances azotées et de graisse que la farine, sa composition moyenne est la suivante :

Eau	13,2
Substance azotée...	15,5
Graisse	4,6
Éléments non azotés.	55,7
Parties ligneuses...	6,5
Cendres	4,5
	<hr/> 100,0

Il renferme un ferment soluble, une zymase, que l'on désigne sous le nom de *céréaline* ou de *glykase* ; le rôle de cette diastase est identique à celui de la diastase de l'orge ; elle transforme, à 50-60°, les matières amylacées du son, en dextrines puis en maltose, et finalement en dextrose. Sur la surface du grain de blé ou de seigle, comme sur celle du grain d'orge, on trouve également les germes d'un certain nombre de moisissures, de bactéries et de levures qui ne tarderont pas à se développer lorsqu'ils se trouveront dans des conditions favorables. Ces différents ferments figurés, dont huit espèces ont déjà été reconnues par Eitner, se développent surtout après une légère fermentation alcoolique due probablement à des levures ou à des moisissures.

J. T. Wood a isolé les principales bactéries qui agissent dans le confit doux ; il attribue les fermentations principalement à deux variétés de *Bacterium furfuris*, les espèces α et β . Le *Bacterium furfuris* forme des chaînes de petits bâtonnets de 0,7 μ de largeur et 1,3 μ de longueur ; les deux variétés peuvent agir isolément, mais leur action simultanée est plus effective. Ces organismes sont, par eux-mêmes, incapables de faire fermenter l'amidon, qui est leur élément nutritif, mais elles agissent sur le sucre de fruit provenant de la transformation de l'amidon sous l'influence de la céréaline. Dans cette fermentation, il se produit un dégagement gazeux très notable dans lequel Wood et Wilcox ont trouvé :

22,42 0/0 d'acide carbonique ;
28,53 0/0 d'hydrogène ;
24,26 0/0 d'azote ;
1,4 0/0 d'oxygène.

La teneur en acide carbonique augmente avec la durée de la fermentation.

Les substances azotées qui se trouvent dans les confits doux vont permettre ensuite le développement ultérieur d'un certain nombre de bactéries acidifiantes dont les germes proviennent soit du son, soit de l'air ;

en particulier, sous l'influence du ferment lactique, le bain deviendra aigre. J. T. Wood a trouvé, en effet, dans un litre de confit de son aigre :

0 gr. 8 d'acide lactique ;
 0 gr. 2 d'acide acétique ;
 0 gr. 03 d'acide formique ;
 0 gr. 01 d'acide butyrique.

La tripe introduit également dans ces bains différents agents de putréfaction qui seront susceptibles de se développer plus tard dans les bains acides.

ACTION DES CONFITS DE SON SUR LA PEAU. — Si, comme cela arrive souvent dans la pratique, on traite des peaux ayant déjà passé par le confit de crotte de chien, les ferments provenant de ce dernier sont introduits en proportions notables dans le confit de son dont l'effet peut alors se rapprocher d'abord, jusqu'à un certain point, de celui du confit à la crotte de chien ; mais, grâce à la présence du glucose, la fermentation acide du confit de son ne tardera pas à se développer, et son effet prédominera.

L'effet du confit de son est bien différent de celui du confit d'excréments ; il ne rend pas la crasse soluble, et il n'agit pas sur la substance dermique ; d'après Eitner son action est surtout mécanique.

Dans un confit de son frais, les peaux subissent un gonflement et un relâchement intérieur, s'élèvent dans le bain, et laissent échapper, à la surface, des gaz inflammables. Les gaz contenus dans la peau, qui renferment une forte proportion d'hydrogène, possèdent non seulement la propriété de rendre la tripe plus légère, mais encore ils isolent les fibres les unes des autres, ils ouvrent le derme et assouplissent la peau ; celle-ci devient alors capable d'absorber, dans de bonnes conditions, les matières tannantes et la nourriture. Par exemple, un cuir glacé, bien passé au confit de fiente, mais privé du confit de son, est toujours plat et vide et ne peut pas recevoir la nourriture qu'il exige. *L'action principale du confit frais est donc presque exclusivement dynamique.*

Il faut éviter de laisser les peaux trop longtemps dans le bain, car il se formerait sous la fleur de petites ampoules qui, en se réunissant, soulèveraient la peau, ou la briseraient en formant des piqûres. Ces dernières se distinguent des vraies piqûres par leur bord qui est nettement marqué au lieu de pénétrer en entonnoir vers l'intérieur.

A l'action dynamique du confit de son doux, fait suite une action chimique, due au confit de son aigre et qui consiste dans l'élimination de la chaux, grâce à la présence des acides organiques qui se sont développés dans le bain.

EMPLOI DES CONFITS DE SON. — Pour les cuirs destinés à être mégissés à l'alun, on évite souvent l'emploi du confit d'excréments qui creuse trop la peau ; on se contente d'éliminer la chaux par un confit de son aigre et on nettoie par un façonnage. Pour que la peau absorbe dans de bonnes conditions la nourriture, il faut employer un confit frais.

En tannerie, on emploie le confit de son bien plus rarement que celui de fiente, et seulement dans le cas où la fiente manque, ou encore, dans le cas où un confit a tourné. Le résultat obtenu par son emploi est toujours supérieur à celui qu'on obtiendrait sans aucun confit. La tripe est introduite dans le confit fraîchement fabriqué, et on la laisse jusqu'à ce que la fermentation active se soit déclarée. La peau venant de l'eau pure et froide, gonflée encore par la chaux, subit une diminution de gonflement sous l'influence de la haute température du confit et de la légère formation d'acides du début. Par contre, la fermentation gazéifiante enlève aux peaux leur rigidité, et, quoique encore pleines, les rend molles. L'effet produit par le confit frais est encore plus remarquable, lorsque la tripe est purgée de chaux, soit par l'eau pure et le façonnage, soit par un confit aigre.

Les peaux qui ont subi l'action du confit de son, mises dans un bain tannant acide, deviennent fermes ; mais il n'en est pas de même si on les tanne dans un bain doux, de sumac, par exemple. C'est pour cette raison que ce confit est employé dans la maroquinerie, il permet en outre d'éviter les taches qui se produisent souvent avec le confit de crotte. La maroquinerie devant donner un cuir doux et souple, sans l'aide des graisses ou des nourritures, il est nécessaire que la peau soit très relâchée. Eitner préconise pour cela un pelanage accentué, introduisant une forte proportion de chaux et provoquant un gonflement considérable ; puis, pour écarter cette chaux, qui serait nuisible à la couleur et au tannage au sumac, on emploie le bain de son aigre ; finalement, la chaux ayant été bien éliminée, un séjour de la peau dans un bain de son doux la gonfle encore davantage, l'assouplit et facilite l'absorption du sumac. Eitner insiste sur l'action consécutive des confits de son employés dans cet ordre, car dans l'opération mal ordonnée, quoique les peaux soient débarrassées de leur chaux, le tissu fibreux subit un épaissement qui rend le cuir dur et cassant.

CAUSES DES VARIATIONS DU CONFIT DE SON. — Dans la conduite du confit de son, on doit tenir compte de la température, de la durée, du mode de fermentation et de la force du confit. Les conditions favorables ne sont pas très difficiles à fixer dans chaque cas particulier, elles dépendent cependant de la saison, de la nature du cuir, de sa préparation, et enfin du but à atteindre.

La température la plus favorable pour transformer les matières amy-lacées en glucose, à l'aide de la céréaline, est celle de 50° ; la fermentation du glucose se fait dans de bonnes conditions à 30° ; quant à la fermentation lactique elle a lieu entre 10 et 45°. De ces données, il résulte que la température de 30° constitue la moyenne la plus favorable pour l'ensemble des fermentations qui prennent naissance dans les confits de son ; d'ailleurs, si on veut éviter l'altération de la peau, on ne doit pas dépasser cette température.

La durée de l'opération est limitée d'après l'action produite par le confit ; dans le confit aigre, on doit l'arrêter lorsque les peaux sont unies et fines ; dans le confit doux, on reconnaît la fin de l'opération lorsque les peaux sont gonflées et qu'il se forme des bulles sous la fleur.

Le mode de fermentation présente quelque importance, surtout dans le cas où on n'emploie qu'un confit de son, pour le cuir à chaussure et le maroquin par exemple. Comme dans ce cas, les peaux sont encore fortement gonflées par la chaux, il est préférable d'activer la fermentation en ajoutant au confit frais un peu de confit aigre ; dans ces conditions, la fermentation acide prédomine et neutralise rapidement la chaux.

La quantité de son sera calculée d'après le nombre des peaux. Une grande quantité de son donne une forte proportion de gaz et ensuite d'acides. Il y a cependant une limite au-dessus de laquelle le son ajouté devient inutile. Quant à la quantité d'eau nécessaire à la préparation du confit, il faut compter environ 50 litres d'eau pour un litre de son.

ACCIDENTS PRODUITS PAR LES CONFITS DE SON. — Les accidents sont moins nombreux et généralement moins graves que ceux qui proviennent des confits d'excréments.

a) Les piqûres et les rides de fleur sont dues à un dégagement gazeux trop intense.

b) Sans aucune cause apparente, la surface de la tripe se recouvre quelquefois de couches sales, de couleur gris blanchâtre, qui restent fixées sous forme de plaques. En sortant les peaux, on remarque que la fleur a été attaquée et a perdu son brillant aux endroits couverts par ces plaques ; après le tannage, ces régions restent mates, de telle sorte que la surface du cuir est mouchetée de taches sombres, la rendant inutilisable en glacé et en couleur. Dans quelques tanneries, cet accident apparaît à périodes régulières et souvent dès qu'on emploie le confit de son.

Par l'examen de ces plaques, Eitner a trouvé qu'elles provenaient d'un amas de bacilles de la pomme de terre (*bacillus megatherium*) ; la peau est attaquée par ces bacilles et par leurs produits de décomposi-

tion. Ce bacille se rencontre assez souvent dans la terre, le fumier, et, d'une manière générale, dans tous les liquides corrompus; aussi, peut-il se trouver dans l'eau, ce qui expliquerait son apparition dans le confit de son. Il se développe très bien sur la pomme de terre, dans les infusions de graines de fruits, dans le son, le gluten, le malt, qui sont pour lui de bons milieux de culture où il forme des colonies assez denses.

On a souvent remarqué que les tanneries tirant leurs eaux des canaux alimentant en amont des brasseries, des fabriques d'eau-de-vie, de levure sèche et surtout d'amidon, avaient des eaux contenant en grande quantité le bacillus megatherium. Le voisinage de ces industries est donc défavorable à la tannerie.

c) Si le confit reste trop longtemps sans être utilisé, il entre en putréfaction. Dans bien des cas, la fermentation putride se produit brusquement dans les confits frais sans que l'on puisse en expliquer la cause; la tripe ne subit alors ni gonflement, ni montée, elle tombe plutôt comme au confit de crotte, et elle devient si molle qu'elle se déchire facilement et qu'elle peut même se trouer.

d) Quelquefois on constate la transformation brusque des confits de son doux en confits acides. Tandis que l'aigrissement normal d'un confit doux se fait progressivement jusqu'à un coefficient déterminé, le tournage a lieu brusquement et d'une manière intense. Dans un pareil bain, les peaux s'épaississent, deviennent molles; elles ne prennent pas la nourriture en mégisserie; on dit que le confit est *vitreux* parce que la tripe y devient gélatineuse et translucide. L'analyse du bain montre qu'il renferme peu d'acide lactique, mais surtout de l'acide acétique et de l'acide butyrique; le développement d'acide butyrique rend le bain complètement inutilisable. W. Eitner pense que les agents de ces confits vitreux sont des moisissures; celles-ci se développeraient sous forme de levures dans les bains de son, produiraient de l'alcool qui se transformerait ensuite par le ferment acétique en acide acétique. La fermentation butyrique serait due au ferment butyrique probablement introduit par le son.

Il faut donc veiller à ce que dans le confit de son il ne se développe aucune moisissure; celles-ci naissent généralement dans le son humide ou sur les parois mal nettoyées des tonneaux et des cuves, ou bien elles sont introduites dans les confits doux par les vieux bains que l'on emploie pour ensemençer.

REMARQUE. — On doit rapprocher des confits de son, le confit de paille d'avoine, qui n'est plus employé actuellement, mais qui était utilisé autrefois pour le cuir à empeignes, les vachettes et les veaux. Son

action est lente, dure deux ou trois jours, mais elle est sûre et adoucit la peau. Pour le préparer, on fait cuire de la paille d'avoine dans de l'eau ; la paille bouillie est enlevée et le bain est laissé au contact de l'air ; au bout de très peu de temps une fermentation légère se produit, et c'est à ce moment que cette infusion est employée comme confit. L'agent principal de ce confit est le bacille du foin (*bacillus subtilis*).

28. Confits combinés (1). — Dans la fabrication du glacé, où l'on emploie les confits de fiente et de son l'un après l'autre, on a songé depuis longtemps à réunir les deux confits en un seul, soit pour simplifier les opérations, soit pour économiser les matières et le temps, soit enfin pour obtenir un meilleur cuir.

En 1878, Knapp prit un brevet pour l'emploi des confits de fiente et de son mélangés. Son procédé consistait à remuer de la crotte de chien blanche séchée à l'air, avec de l'eau froide, et à y ajouter du son grossier ; quelques heures après, une violente fermentation se produit ; on filtre alors le bain. D'autre part, on dissout du bicarbonate de soude dans de l'eau, on y verse quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on ajoute cette solution à la précédente. On verse le tout dans une cuve contenant de l'eau chaude et dans laquelle on travaille les peaux ; celles-ci en sortent rapidement bien préparées. Le rôle du bicarbonate consiste à dissoudre la graisse du cuir qui se trouve solidement fixée sur fleur et qui empêche l'élimination de la chaux.

En employant ce confit combiné, de nombreux fabricants n'obtenaient de bons résultats que lorsque les peaux étaient naturellement souples ; d'autres tanneurs, au contraire, en étaient satisfaits dans tous les cas et le conservaient pour toute leur fabrication. Le succès dépend surtout du rapport des quantités respectives de son et de fiente. Pour les peaux souples, le confit combiné et fermenté se compose de 1 partie de fiente et de 2 parties de son ; pour les peaux dures, on prend 1 partie d'excréments et 1 partie de son. En dehors de ces limites, les mélanges n'atteignent pas le but désiré, et la fermentation se fait irrégulièrement. Au lieu d'employer le bicarbonate de soude pour dissoudre les graisses, il est préférable de lui substituer la soude ordinaire, bien que sa présence puisse influencer sur la marche de la fermentation. Les quelques gouttes d'acide sulfurique sont alors complètement inutiles.

Dans ce confit, la consommation de la fiente est réduite de la moitié ou du tiers ; en outre, comme la fermentation a lieu à froid, son odeur

(1) Eitner, *loc. cit.*

est beaucoup moins repoussante, et on supprime dans de fortes proportions la corrosion, les taches et les autres défauts inhérents à l'emploi du confit de crotte.

En tannerie, on fait généralement usage de *confits combinés où la fermentation a lieu à chaud*. On verse de l'eau chaude sur le son et on ajoute cette bouillie à la crotte de chien broyée ; on laisse le bain fermenter quelques heures, ou bien on y plonge immédiatement les peaux, après l'avoir étendu convenablement. Dans ce cas, on emploie beaucoup moins de crotte qu'à froid : 1 partie suffit pour 10 parties de son, le confit est plus propre si on soumet à la filtration la bouillie d'excréments. Il sert de moyen terme entre les confits de fiente et ceux de son et il paraît préférable pour certains cuirs : veaux, moutons, chèvres à l'écorce et au sumac ; son odeur est assez faible. On ne doit pas le laisser vieillir, car il peut devenir aussi dangereux que le confit simple.

Ces confits combinés constituant des milieux de culture différents des confits simples, les fermentations ne s'y développent pas de la même manière que dans ces derniers ; le son additionné de fiente fermente autrement que le son pur. Les nombreuses bactéries de la fiente empêchent celles du son de se développer normalement ; les fermentations à dégagement gazeux ont une activité moins grande qu'avec le son pur ; les ferments acides se développent plus difficilement, et, en présence d'une grande quantité d'excréments, il ne se produit aucune fermentation lactique. Les ferments d'excréments sont donc prépondérants.

Popp et Becker préparent un confit combiné solide en inoculant une quantité déterminée de leurs cultures à du son stérilisé ou à de la farine, dont la teneur en eau est ensuite réduite à 10 ou 12 0/0, par pression ou séchage. A ce degré de dessiccation, le développement des ferments est arrêté.

29. Autres variétés de confits. — 1° *Confit Noerdlinger*. — Le Dr Noerdlinger, de Floersheim, confectionne un confit bactérien, en se basant sur ce fait que l'action d'un confit n'est pas due à la présence d'une espèce spéciale de bactéries, mais plutôt à celle des produits de transformation et de décomposition des espèces les plus diverses, rencontrées un peu partout. Pour obtenir son confit, il prépare une base nutritive avec des pommes de terre, des betteraves coupées, ou des résidus animaux et végétaux de toutes natures (amidon, albumine, sucre, etc.) Il broie ces matières et les cuit une demi-heure à la vapeur, sous pression ; il alcalinise faiblement, puis expose le tout à un courant d'air humide à 30-40°. Il s'établit bientôt une végétation abondante de bactéries qu'on

laisse se développer environ huit jours à la température ordinaire. On sèche alors la masse entre 45 et 55° et on la pulvérise. Pour employer cette poudre, on la délaie dans de l'eau chaude, et on se sert du bain ainsi obtenu comme confit en le maintenant à 30-35°. Il est bon de surveiller attentivement à cette température l'action du confit. Eitner l'a soumis à un certain nombre d'essais et il a remarqué que les peaux n'y atteignaient jamais une souplesse saine, elles devenaient vite sombres et se couvraient de plaques blanchâtres de bacilles de pommes de terre. La bouillie de pommes de terre, en fermentant à l'air, se recouvre surtout de moisissures ; les fermentations alcoolique et acétique se déclarent, et parmi les produits de fermentation, on trouve une assez grande quantité d'éther et d'aldéhyde acétique ; les peaux y acquièrent alors le gonflement vitreux. D'après Eitner, le confit de pommes de terre n'est pas susceptible d'un emploi avantageux.

2° *Confits d'Eitner.* — W. Eitner, d'après ses observations, considère comme facteurs agissants dans les confits :

1° Des microorganismes d'espèces déterminées ;

2° Leurs produits de décomposition développés sur certaines substances nutritives, et parmi lesquels il convient de citer : les *peptones*, les *gaz* et les *acides* ; ces deux derniers composés se développant surtout lorsque le confit est formé de substances végétales.

Eitner préfère à la fiente, des matières nutritives végétales, parce qu'elles sont moins chères, plus pures et plus faciles à se procurer. Il établit un premier confit à base de farine de pois. Des pois d'un prix peu élevé (fèves de marais) étaient cuits dans un autoclave avec 2 0/0 de soude, puis tamisés pour en séparer l'enveloppe ; la soude rend solubles les corps protéiques contenus dans les pois. On ajoutait alors 10 0/0 de crotte de chien bien sèche (ramassée fraîche et séchée rapidement). La crotte était préalablement remuée dans de l'eau tiède et filtrée avant d'être mélangée à la bouillie de pois ; ce mélange était porté dans un endroit chaud où il entrait rapidement en pleine fermentation ; celle-ci durait 24 heures. Le confit était alors prêt, il suffisait de l'étendre d'eau tiède. Pour obtenir d'autres confits de pois, on les ensemait avec le confit précédent.

Pour le veau, ce confit donne de bons résultats, les peaux tombent assez bien et deviennent très unies. Il ne suffit pas pour le glacé, les peaux ne deviennent pas assez souples, et comme le dégagement de gaz est moins intense que dans le confit de son, le gonflement s'effectue moins bien ; cependant la fleur est brillante, lisse et saine.

W. Eitner confectionna un autre confit pouvant servir à tous les besoins

en faisant développer le bacille du foin sur un bouillon de carnasse et de son. Voici le procédé qu'il indique pour 100 veaux :

On met dans une chaudière de 40 litres, 5 kilogr. de colle fraîche non lavée, telle qu'elle tombe du chevalet ; on ajoute de l'eau et on fait bouillir. La carnasse fraîche, contenant de la chaux, se transforme très vite en colle ; on remplace l'eau évaporée, et lorsque la colle est complètement cuite, on la verse encore chaude sur 10 litres de son contenus dans la cuve où doit avoir lieu la fermentation. Dans la solution encore chaude on introduit 100 grammes d'hyposulfite de soude qui a pour but de donner de l'hydrogène sulfuré, afin de transformer la chaux en sulfure de calcium. On étend alors la bouillie obtenue avec 50 litres d'eau, et on veille à ce que la température ne tombe pas au-dessous de 50° ; on ajoute alors le ferment.

Pour obtenir ce ferment, on met une poignée de foin dans un matras, on recouvre d'eau et on cuit légèrement ; on ferme l'ouverture du ballon à l'aide d'un tampon de ouate et on laisse à l'étuve pendant quelques jours. Sur l'infusion se développe le bacille du foin, dont les germes n'avaient pas été détruits par la cuisson. Un demi-litre de cette infusion fermentée suffit pour ensemençer le confit précédent ; on remue bien le liquide après l'addition du ferment, on couvre le récipient d'une toile de jute et on porte le tout dans un endroit chaud. En deux jours, la fermentation est terminée ; on le reconnaît à ce que le son soulevé par le dégagement gazeux retombe dans le liquide. On peut alors l'employer comme confit après l'avoir filtré sur de la toile de jute.

Le bacille du foin est déjà actif à 15°, mais la meilleure température est celle de 25°. On peut cependant opérer au-dessous de 25° si on veut conduire l'opération plus lentement. Ce confit donne de bons résultats et il tourne plus difficilement que le confit de crotte. On peut préparer de nouveaux confits en introduisant dans le milieu de culture quelques litres de confits déjà employés et en aidant de temps en temps la fermentation avec de la tisane de foin fermentée.

CHAPITRE III

TANINS ET MATIÈRES TANNANTES

§ 1

GÉNÉRALITÉS

30. Définition. — On désigne sous le nom générique de *tanins* ou *acides tanniques*, un certain nombre de principes immédiats, très répandus dans l'organisme végétal, différant très souvent les uns des autres dans leur constitution et dans leurs propriétés, mais possédant un ensemble de caractères communs dont les plus importants sont les suivants :

- 1° Ils ont une saveur astringente et une réaction faiblement acide;
- 2° Ils peuvent s'unir au tissu dermique de la peau en donnant des composés insolubles;
- 3° Ils précipitent de leurs solutions :

La gélatine,
Les alcaloïdes,
L'émétique.

4° Ils se combinent aux sels métalliques en donnant naissance à des composés peu solubles, en particulier, la combinaison obtenue avec les sels ferriques, qui est de couleur bleue, verte ou noire;

5° Ils se combinent aux alcalis en donnant des dérivés qui s'oxydent facilement au contact de l'air en noircissant;

6° Sous l'influence de l'eau, en présence de certains agents facilitant l'hydratation; ils se dédoublent en acides ou phénols aromatiques;

7° Ils sont généralement solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, insolubles dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme, etc.

Le groupe des tanins n'est donc pas constitué par un principe et ses

modifications, il renferme un grand nombre de corps différents, de constitutions chimiques très éloignées ; un certain nombre de leurs propriétés varient d'un tanin à l'autre, c'est pourquoi on les désigne par des noms spéciaux rappelant en général le nom du végétal d'où ils ont été extraits.

Tels sont :

L'acide gallo-tannique,	extrait de la noix de galle de chêne ;
» quercitannique	» du chêne ;
» rhusitannique	» Sumac (Rhus) ;
» mimotannique	» mimosa ;
» cachoutannique	» cachou et du gambier ;
» ellago-tannique	» divi-divi et des myrobolans ;
	etc., etc.

Il arrive d'ailleurs fréquemment qu'un même végétal contient plusieurs variétés de tanins ; tel est le cas par exemple des divi-divi et des myrobolans qui contiennent à la fois de l'acide ellago-tannique et de l'acide gallo-tannique.

En dehors du tanin proprement dit, un certain nombre de végétaux contiennent une proportion variable de substances solubles dans l'eau, capables de réduire la liqueur de Fehling et se rattachant par leurs propriétés chimiques au groupe des sucres. Il est impossible dans la plupart des cas de déterminer la nature exacte de ces sucres ; on ignore également s'ils existent isolés dans le végétal ou à l'état de *glucosides tanniques* (1). Quoi qu'il en soit, comme nous le démontrerons plus loin, ils jouent un rôle important en tannerie, en raison de la propriété qu'ils possèdent de donner naissance à des acides par fermentation.

31. Classification des tanins. — En 1866, *Wagner* (2) établit une classification des tanins basée sur leur action sur la peau et sur la nature des produits obtenus par dédoublement en présence des acides et par la distillation sèche.

Il les divise en deux grandes classes :

1° *Les tanins pathologiques*, provenant des excroissances pathologiques développées sous l'influence de piqûres d'insectes ; tels sont par exemple la galle du chêne produite par la piqûre d'un *Cynips*, la galle de Chine produite par la piqûre de l'*Aphis chinensis* sur certains arbrisseaux de la famille des Térébinthacées.

(1) Mlle Mayoux. Recherches sur la production et la localisation du tanin chez les Pomacées. *Ann. Univ. Lyon.* t. VI, fasc. 4 (1894).

(2) R. Wagner, Beitrage zur Kenntniss der Gerbsauren. *Zeitschr. f. Analyt. Chem.* V, p. 1 (1866).

Par l'action des acides étendus ou par la fermentation, les tanins pathologiques donnent de l'acide gallique avec dégagement d'anhydride carbonique. Par distillation sèche, ils fournissent de l'acide pyrogallique et de l'anhydride carbonique.

Ils ne sont pas capables de transformer seuls la peau en cuir de bonne qualité, la combinaison qu'ils donnent avec le tissu dermique n'étant pas imputrescible. C'est pour cette raison que les tanins pathologiques sont plutôt employés en teinture comme mordants.

2° *Les tanins physiologiques*, existant naturellement dans les végétaux et possédant la propriété de transformer intégralement la peau en cuir.

L'action des acides étendus et la fermentation ne les transforment pas en acide gallique; la distillation sèche ne fournit pas d'acide pyrogallique.

Trimble (1) a démontré que l'on pouvait classer les tanins en deux groupes d'après leur teneur centésimale en carbone. Le 1^{er} groupe renferme ceux qui contiennent environ 52 0/0 de carbone, tels sont par exemple :

Le tannin du sumac	52,42 0/0
» de l'écorce de châtaignier.	52,42 »
» du bois de châtaignier.....	52,11 »
» de la noix de galle.....	52,10 »

Ils sont encore désignés sous le nom de *tanins pyrogalliques*.

Le 2^e groupe est constitué par les tanins renfermant environ 60 0/0 de carbone, tels sont :

Le tannin de l'écorce de chêne....	59,79 0/0 (moyenne)
» de la canaigre	58,10 »

On les désigne sous le nom de *tanins catéchiques*.

Nous verrons, en étudiant l'action de la chaleur sur les tanins, que l'on est encore conduit à cette division en tanins pyrogalliques et catéchiques; c'est d'ailleurs dans cette action qu'il faut rechercher l'origine de ces dénominations.

Stenhouse divisait les tanins en deux classes, suivant qu'ils précipitaient les sels ferriques en bleu foncé ou en vert. Cette classification ne présente aucun intérêt.

Signalons enfin une division intéressante pour les tanneurs et consistant à ranger les tanins en deux classes :

1° Ceux qui donnent à la surface du cuir, après tannage, un dépôt

(1) Trimble, *The Tannins*. Philadelphie (1894) p. 131.

blanchâtre d'acide ellagique (désigné en Angleterre sous le nom de « bloom »).

2° Ceux qui ne donnent pas ce dépôt.

32. Le tannin dans le règne végétal (1). — D'une manière générale, le tannin est très répandu dans le règne végétal ; on le trouve aussi bien chez les végétaux à structure compliquée comme le chêne, le châtaignier, que chez les végétaux inférieurs comme les spirogyra (2).

Le tannin est toujours contenu dans des cellules vivantes ; celles-ci peuvent être identiques aux cellules voisines ou bien constituer de véritables laticifères, comme on l'observe chez les Musacées.

Dans l'intérieur des cellules, le tannin peut se trouver réparti d'une manière uniforme, ou bien se présenter sous forme de granulations ; dans tous les cas, il ne semble pas former de combinaison stable avec les matières albuminoïdes du protoplasma.

Au point de vue de l'apparition du tannin, on peut, d'après *Kraus* (3), en distinguer deux espèces :

1° Celui que l'on trouve dans les parties du végétal exposées au soleil et dont la formation est en relation avec l'assimilation.

C'est celui que l'on rencontre dans les feuilles de sumac.

2° Le tannin que l'on trouve dans les organes jeunes ou en voie de développement, à côté de substances de réserve comme l'amidon. C'est cette forme de tannin qui existe dans les graines.

Kraus a nettement indiqué, dans certains cas, l'influence de l'assimilation dans la production du tannin. On sait en effet que cette assimilation est en relation avec plusieurs facteurs, entre autres : la lumière, la chlorophylle et l'acide carbonique ; or, dans un sous-bois, les feuilles sont moins chargées en tannin que celles qui sont exposées au soleil ; dans les feuilles panachées, où alternent des bandes chargées de chlorophylle et des bandes presque complètement privées de cette substance, le tannin se trouve toujours dans les parties colorées ; enfin, un certain nombre d'expériences ont montré le rôle de l'acide carbonique dans la formation du tannin. Il y a donc une relation entre la formation des hydrates de carbone et la formation du tannin ; mais ces deux productions ne se font pas toujours simultanément car beaucoup de plantes herbacées ne produisent pas de tannin.

(1) Nihoul, Origine et rôle du tannin chez les plantes. *Bul. Synd. gén.* (1902) p. 38.

(2) Variété d'algue très commune dans les étangs et les ruisseaux.

(3) *Biol. Centrabl.*, IX, p. 197.

Büsgen (1), pour montrer que dans certains cas la formation du tanin est en relation avec l'assimilation, place des feuilles de différentes plantes sur une solution de sucre de fruit à 10 0/0, en disposant la face supérieure de ces organes sur le liquide ; des feuilles témoins étaient placées de la même façon sur de l'eau distillée. Les expériences étaient faites à l'ombre et dans les mêmes conditions. On prélevait à divers moments des portions de nervure et de feuilles. Büsgen a trouvé que, dans ces conditions, le tanin apparaît d'abord vers la nervure et s'étend ensuite progressivement dans le limbe, de la nervure à la périphérie ; c'est suivant ce même chemin que s'est effectuée la pénétration du sucre de fruit dans l'intérieur de la feuille.

Quant au détail de l'apparition de ce tanin il est encore peu connu. En 1900, *Kræmer* (2) trouve de l'acide gallique dans les galles du *Quercus coccinea* sous forme d'une substance cristalline qui semble se produire aux dépens de l'amidon pendant toutes les transformations du parasite ; mais, à l'éclosion de l'insecte ailé, cet acide gallique est transformé en acide tannique.

Waage (3) a remarqué que le triphénol $C^6H^3(OH)^3$ (1. 3. 7) ou phloroglucine, est très répandu dans le règne végétal ; il a montré la coïncidence entre la présence des produits amylicés et celle de la phloroglucine ; en outre il a trouvé qu'il existait toujours du tanin dans les tissus qui renferment de la phloroglucine. Cette phloroglucine pourrait donc représenter un des termes de la transformation du tanin.

Maquenne (4) a montré dans son travail sur l'inosite, que cette matière isomère des sucres réducteurs donnait aisément des dérivés aromatiques. On peut dès lors concevoir que l'inosite, provenant comme les autres hydrates de carbone de la réaction fondamentale qui se produit dans la cellule à chlorophylle, donne par oxydation ménagée, des composés aromatiques vrais tels que la pyrocatéchine ou le pyrogallol, d'où il est facile de faire dériver l'acide gallique et, par condensation, les tanins. L'inosite serait ainsi la matière première d'où découlent tous les principes immédiats qui appartiennent à la série aromatique et le glucose ordinaire constituerait l'origine de la plupart des hydrates de carbone plus condensés.

Le tanin, qui apparaît toujours aux points où il y a assimilation ou accroissement, peut être considéré, soit comme une substance d'assimi-

(1) *Jenaisch. Zeitschr. f. Natur.* (1899).

(2) *Bot. Gazette*, XXX, p. 274-6.

(3) *Rev. gén. de botanique* (1890) t. IV, p. 25.

(4) *Comp. Rend.* t. CIX et CX et Dehérain, *Traité de chimie agricole*.

lation, c'est-à-dire comme un aliment en réserve, soit comme une substance de désassimilation, c'est-à-dire comme une matière de rebut. Ces deux hypothèses sont justifiables, et on ne peut avoir, jusqu'à présent, aucune idée précise sur le rôle physiologique qu'il convient d'attribuer aux tanins.

1° Dans certains cas le tanin paraît être une *substance de désassimilation* ; ainsi, à la chute des feuilles, il n'est pas résorbé comme les hydrates de carbone ; pendant la vie du végétal, il semble se former dans les feuilles, puis il subit des migrations et s'accumule jusqu'à un certain âge dans des régions déterminées ; de même dans les glands de chêne en germination, le tanin persiste sans être utilisé à la formation des organes nouveaux. Charbonnel-Salle (1) a placé des sumacs à une température élevée et à l'obscurité pour user toutes les réserves, la teneur en tanin est restée toujours la même. Les feuilles de sumac ont la même teneur en tanin au printemps et en automne. Pourtant ce tanin peut déjà subir dans ces conditions des modifications, c'est ainsi qu'il se transforme partiellement en substances colorantes brunes ou phlobaphènes ; de même, il est probable qu'il sert à la formation des résinotannols de Tschirch, qui fourniront une partie des résines végétales.

2° Dans d'autres cas le tanin apparaît comme une *substance d'assimilation*. Des spirogyres riches en tanin, élevés à l'obscurité dans une solution saline stérilisée, continuent à se développer pendant que le tanin est résorbé. Pendant la germination des graines de Borraginées, la graisse disparaît et il se forme du tanin et de l'amidon ; puis, dans les parties jeunes en état d'évolution, le tanin disparaît à son tour. Gerber (2) admet que dans la maturation des fruits, le tanin disparaît par une oxydation complète, sans former d'hydrates de carbone. Certaines moisissures se développent très rapidement sur des solutions salines additionnées de tanin.

Dans ces différents exemples, le rôle du tanin comme produit d'assimilation est bien marqué, mais on a recherché également quel était son rôle dans le cas où il fonctionnait comme produit de déchet. Il semble agir dans ce cas comme les alcaloïdes et servir de moyen de défense des végétaux contre les animaux et les autres végétaux ; c'est ainsi que les plantes riches en tanin ne sont pas dévorées par les escargots, les limaces, etc., mais une fois lavées et débarrassées de cette substance, elles sont absorbées par ces animaux. De même, Bokorny (3) a observé

(1) *Recherches sur le rôle physiologique du tanin dans les végétaux* (1881).

(2) *Recherches sur la maturation des fruits charnus* (1897).

(3) *Biolog. Centralbl.* (1899).

que les extraits et les végétaux très riches en tanin ne sont jamais envahis par les bactéries et les moisissures ; d'après cet auteur, les bactéries ne pourraient pas se développer sur des solutions contenant plus de 0,5 0/0 de tanin et les moisissures sur des solutions concentrées. Ces affirmations sont sûrement trop avancées, car dans les bains de jusée se développent les ferments lactique et acétique et cependant la teneur en tanin de ces bains est bien supérieure à 0,5 0/0. *Rosenstiel* (1), en étudiant la fermentation du jus de raisin, a remarqué que la levure exerce une attraction très nette sur les matières tannantes ; sur 2 gr. de tanin ajoutés à 1 litre de moût, on en trouve à peine 0 gr. 2 dans le vin après fermentation. Les tanins ont une action entravante pendant la fermentation ; la fonction ferment de la levure est abolie, mais sa faculté de reproduction est conservée.

Bien des points sont encore à élucider sur la formation et sur le rôle des tanins dans les végétaux et pourtant le nombre des végétaux tannants est assez considérable puisque *Bernardin* (2) en a dressé une liste de 350, à laquelle il faut ajouter actuellement un certain nombre de produits exotiques nouvellement employés.

§ 2

PRINCIPALES MATIÈRES TANNANTES VÉGÉTALES

Les substances tannantes commerciales proviennent de différentes parties des végétaux, écorces d'arbres, bois, fruits, feuilles, racines, galles, sucS végétaux. Les plus employées actuellement dans ces divers groupes sont :

Pour les écorces : celles des différents chênes, de divers acacias ou mimosas, les écorces de pin, de sapin, de saule, d'aulne, de bouleau ;

Parmi les bois : ceux du chêne, du châtaignier, du quebracho ;

Parmi les feuilles : les différents sumacs, vrais ou faux ;

Parmi les racines : les racines de palmetto et la canaigre ;

Comme fruits : les valonées, les dividivi, les algarobilles, les myrobolans ;

(1) *Compt. Rend.* (1902), p. 195.

(2) Classification de 350 matières tannantes. *Fabricat. et com. des cuirs et peaux*, 2^e partie, p. 317.

Parmi les différentes galles : les noix de galles, les knoppem, les roves, etc. ;

Comme suc tannants nous devons citer : le cachou, le gambier et les kinos.

Les différentes écorces sont vendues par les négociants, à l'état brut, en bottes, en écorçons ou en poudre (tan), mais généralement les tanneurs coupent ou broient eux-mêmes leurs écorces au fur et à mesure de leurs besoins. Ils conservent généralement ces écorces sous la forme d'écorçons qui tiennent moins de place et sont plus faciles à manier.

Les feuilles se livrent à l'état naturel ou en poudre.

Les galles, les fruits sont vendus à l'état naturel et les tanneurs les broient au moment de l'emploi.

Les suc sont vendus en pâte sèche que le tanneur fait dissoudre dans l'eau.

Pendant très longtemps, l'écorce de chêne fut la seule substance tannante employée en France. Le bois de châtaignier, le sumac, entrèrent peu à peu dans notre industrie et le développement des relations avec les pays intertropicaux nous procura de nouvelles substances tannantes qui furent tout d'abord utilisées en Allemagne et en Autriche, et qui commencent actuellement à pénétrer dans notre fabrication. Le tableau ci-après donne le détail des importations de matières tannantes pour l'année 1899. (V. p. 157).

L'emploi de toutes ces matières tannantes doit se faire d'une façon raisonnée et dépend des procédés de tannage, des peaux employées et de la nature du cuir que l'on veut obtenir. Nous insisterons dans l'étude détaillée de chacune de ces principales matières tannantes sur leur mode d'emploi et leurs principales propriétés en indiquant préalablement leur origine et leur nature.

33. Ecorces de chêne (1). — L'écorce de chêne a été employée en tannerie dès la plus haute antiquité ; elle présente un grand avantage sur toutes les autres matières parce qu'elle convient à tous les procédés de tannage. Elle constitue la matière première la plus importante des tanneries françaises.

La France produit une grande quantité d'écorces de chêne ; dans sa portion boisée qui peut se diviser ainsi : Etat, 1.140.000 hectares ; communes, 1.930.000 hectares ; particuliers, 3.380.000 hectares. La proportion des forêts et des bois de chêne peut être évaluée à 33 0/0.

(1) Rapport de M. Placide Peltreau. *Exposit. univ. 1900*, classe 89, pp. 53-54. *Die Gerberinden*. F. Höhnel (1880).

Désignation des marchandises	Pays de provenance	Détail par pays de provenance	Totaux
		kilogram.	kilogram.
Écorces à tan, moulues ou non	Possessions anglaises d'Afrique occidentale.....	1.385.711	7.058.745
	Belgique.....	716.754	
	Espagne.....	570.034	
	Australie, Angleterre, Allemagne, etc. Algérie.....	531.142 3.855.104	
Sumac, fustet, etc.	Italie.....	8.626.238	10.138.323
	Autriche-Hongrie, Belgique, Angleterre, Turquie, etc.....	1.512.085	
Noix de galle et avelanêdes	Turquie.....	1.436.465	2.824.776
	Indes anglaises.....	1.140.217	
	Chine, Angleterre, Pérou, Chili, Japon, etc.....	248.094	
Dividivi et autres gousses	Vénézuëla.....	276.641	403.497
	Possessions hollandaises d'Amérique, Colombie, etc.....	126.856	
Myrobolans et autres	Régence de Tripoli.....	232.466	795.099
	Egypte.....	126.858	
	Turquie.....	104.398	
	Espagne, Angleterre, Belgique, Italie, Chili, Indes anglaises.....	235.687	
Colonies et pays de protectorat....	95.690		
Québracho	Uruguay.....	24.075.000	24.075.000
Extraits tanniques et tanins	Autriche.....	765.498	2.079.660
	Italie.....	708.910	
	Belgique.....	252.352	
	Suisse, Etats-Unis, Allemagne, etc.	352.900	
Total général.....			47.373.100

environ. Les départements qui produisent le plus d'écorces sont les suivants : Ardennes, Meuse, Yonne, Saône-et-Loire, Meurthe-et-Moselle, Nièvre, Ille-et-Vilaine, Deux-Sèvres, Var et Corse.

La production annuelle des écorces de chêne en France est de 300 millions de kilogrammes, dont les provenances peuvent s'établir ainsi : Etat, 15.000.000; communes, 25.000.000; particuliers 260 millions. Une partie assez importante de cette production est exportée; le tableau suivant indique ces exportations pour l'année 1899.

Pays étrangers

Allemagne.....	25.400.404 kgr.	Autres pays étrangers.....	107.419 kgr.
Belgique.....	11.298.699 —	Zone franche.....	520.408 —
Suisse.....	6.330.379 —		
Italie.....	2.323.547 —	Total.....	47.613.004 kgr.
Pays-Bas.....	1.308.817 —		
Angleterre.....	323.131 —		

Colonies et pays de protectorat

Algérie	254.788 kgr.	Martinique.....	25.221 kgr.
Tunisio.....	28.712 —	Total.....	308.721 kgr.
Pays étrangers			47.613.004 kgr.
Colonies et pays de protectorat.....			308.721 —
Total des exportations			47.921.725 kgr.

PRINCIPALES VARIÉTÉS DE CHÊNES A ÉCORCES. — Les différentes variétés de chênes qui existent dans nos forêts peuvent être divisées en deux grands groupes : 1° les chênes à feuilles caduques ; 2° les chênes à feuilles persistantes.

Les deux espèces de chênes les plus importantes de nos régions françaises, qui forment l'essence principale de la plupart de nos forêts, sont à feuilles caduques, ils sont désignés sous les noms de *chêne pédonculé* et de *chêne rouvre*. D'autres chênes sont disséminés un peu partout, mais il existe des espèces qui ne se développent que dans certaines régions de la France : tel est par exemple le *chêne vert* à feuillage persistant, qui est localisé dans les régions méridionales.



Fig. 46. — Chêne pédonculé.

Nous examinerons rapidement les différentes espèces de chêne que l'on rencontre en France (1).

(1) Mathieu. *Flore forestière*.

Le *chêne pédonculé* (*Quercus pedunculata*) (fig. 46) est un arbre atteignant de 30 à 35 mètres de hauteur et 5-6 mètres de grosseur ; sa cime ovale, arrondie, est formée de branches tortueuses, dégarnies jusqu'à leur extrémité. Son écorce est gris argenté jusqu'à 15-20 ans, puis se gerçure plus tard longitudinalement. Ses feuilles sont brièvement pétiolées, elles sont ovales, oblongues, cordiformes à la base et présentent 4 à 5 lobes entiers irréguliers, arrondis ; elles sont rougeâtres dans la première jeunesse et entièrement glabres. Les glands ont de 20 à 40 millimètres de longueur sur 7 millimètres de diamètre, ils sont disposés au nombre de 1 à 5 sur un long pédoncule, grêle, généralement pendant. C'est cette disposition des glands qui lui a fait donner le nom de pédonculé. Ce chêne est commun dans tout le nord, l'est, l'ouest, le sud-ouest et le centre de la France où il forme des forêts d'une grande étendue, seul ou mélangé avec le chêne rouvre. Il se développe surtout dans les plaines fertiles et fraîches ou dans les riches vallées ; il peut encore s'élever sur les collines et les montagnes s'il y trouve l'humidité

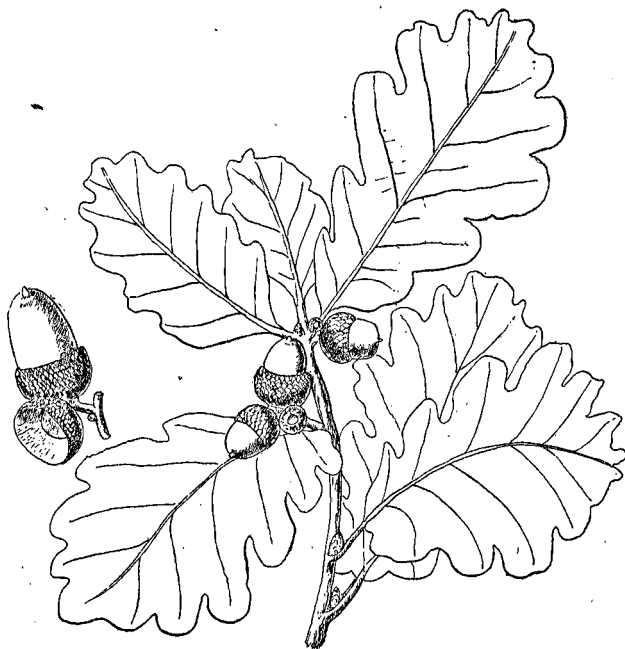


Fig. 47. — Chêne rouvre.

qui lui est nécessaire ; dans les Pyrénées il arrive jusqu'à 1.200 mètres d'altitude. Tous les sols lui conviennent pourvu qu'ils soient frais et pro-

fonds, mais il semble néanmoins préférer les terres argilo-siliceuses ou argileuses et ferrugineuses.

Le *chêne rouvre* (*Quercus robur*) (fig. 47) peut atteindre les dimensions du précédent auquel il ressemble beaucoup. Il s'en distingue par ses ramifications plus tortueuses et plus nombreuses ; son couvert est plus épais ; son feuillage est d'un vert plus intense et plus luisant, exprimant la vigueur, d'où le nom de *robur* qu'on lui a donné. Son écorce se gerçure plus tôt ; ses feuilles sont plus régulièrement lobées et plus longuement pétiolées ; elles sont de couleur vert-jaunâtre dans le jeune âge et légèrement pubescentes en dessous, aux aisselles des principales nervures. Les glands sont portés sur des axes sessiles. Son aire géographique est sensiblement la même que celle du chêne pédonculé, sauf qu'il s'avance moins au nord et davantage vers le sud ; il forme souvent des forêts pures. C'est l'arbre des collines, des plateaux et des contreforts de montagnes où il s'élève assez pour arriver dans la région des sapins. Ce sont les terrains meubles, graveleux, silico-argileux qui lui conviennent le mieux, tandis qu'il vient mal sur les sols calcaires ; il peut se contenter d'une humidité moindre que le chêne pédonculé, ce qui lui permet de le dépasser en altitude.

Comme autres chênes de moindre importance, nous citerons :

Le *chêne chevelu* (*Quercus cerris*) (fig. 48), arbre élevé, à tronc recouvert d'une écorce épaisse et noirâtre, fortement gerçurée, à branches longues et rameuses, formant une cime ample. Ses feuilles pétiolées sont plus larges à leur milieu, elles ont des lobes aigus, elles sont de couleur vert mat en dessus. Les glands sont disposés par 2-4 sur un court pédoncule et ils sont hérissés de longues lanières molles formant un chevelu sur le pourtour de la cupule. Ce chêne se trouve en France, dans l'Anjou et le Doubs. Il se développe à peu près dans les mêmes situations et le même sol que le chêne pédonculé ; il se contente pourtant de sols plus maigres.

Le *chêne pubescent* ou *truffier* (*Quercus pubescens*) encore désigné vulgairement sous le nom de *chêne blanc* ; on le rencontre dans la partie méridionale de la France où il couvre des étendues considérables, sur les formations calcaires des départements du sud-ouest (Gironde, Lot-et-Garonne, Gers, Lot, Aveyron, etc.). Il ressemble beaucoup au chêne rouvre, mais il s'en distingue par ses feuilles et ses glands plus petits ; il est peu exigeant et manifeste une préférence marquée pour les sols calcaires où le rouvre refuse de se développer.

Le *chêne noir*, *chêne des Pyrénées*, *chêne Tauzin* (*Quercus Tauza*), forme un arbre dépassant rarement 20 m. de hauteur, à tronc cou-

vert d'une écorce noire, épaisse, largement crevassée ; à feuilles grandes, profondément lobées ; à glands gros, ovoïdes et coniques, enfermés dans une capsule à écailles lâchement comprimées. En France, il est surtout



Fig. 48. — Chêne chevelu.

commun dans les Landes, les Basses-Pyrénées, le Gers, le Lot-et-Garonne et la Gironde. C'est une espèce essentiellement silicicole qui se plaît tout particulièrement sur les dunes anciennes et les sables des Landes où il croit seul ou en mélange avec le pin maritime.

Le *chêne vert* ou *chêne yeuse* (*Quercus ilex*) (fig. 49), existe dans toute l'Europe méridionale et dans le nord de l'Afrique. C'est un arbre trapu, le plus souvent de 8 à 12 mètres de hauteur sur 1 mètre à 1 m. 20 de diamètre, mais pouvant dépasser de beaucoup ces dimensions ; il est à cime très étalée. Son ton est gris clair dans le jeune âge, il se recouvre de bonne heure d'une écorce fortement gerçurée, écailleuse et noire. Son feuillage est persistant, de couleur vert foncé ; ses feuilles sont très variées comme formes, en général elles sont plutôt petites ; les feuilles des tiges jeunes ou vigoureuses sont plus grandes, dentées, épineuses et rappellent celles du houx ; celles des vieux arbres ou des rameaux fructi-

fères sont plus petites, presque entières. Les glands sont au nombre de 2 à 5 sur un axe court, ils ont 2 à 4 centimètres de long sur 15 à 20 milli-

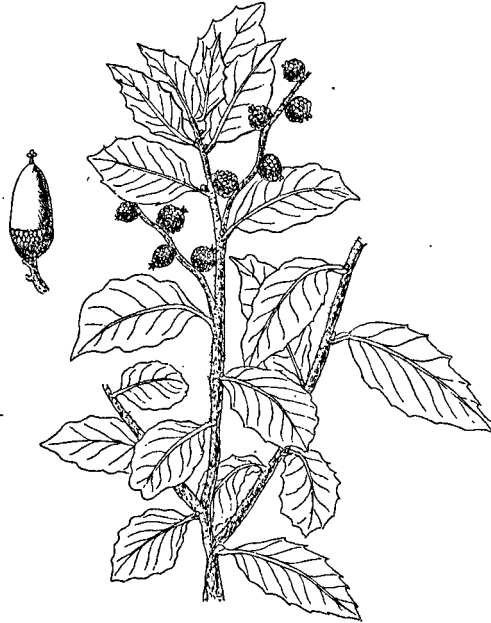


Fig. 49. — Chêne vert ou chêne yeuse.

mètres de diamètre, ils sont surmontés d'une pointe raide, pubescente. Le chêne vert pousse en France, dans les Alpes de Provence, à 700-800 mètres d'altitude et dans les Pyrénées à 1000 mètres. Il forme souvent des massifs purs ou en mélange avec le pin d'Alep et le chêne pubescent. Il se plaît particulièrement sur les sols calcaires ou de qualité médiocre ; il est d'un tempérament très robuste. Ce chêne est surtout abondant en Algérie où son exportation constitue à peu près 55 0/0 de l'exportation totale des écorces à tan du pays ; sa production annuelle peut y être évaluée à environ 80 ou 90.000 quintaux.

Dans cette même région méditerranéenne se trouve le *chêne liège* (*Quercus suber*) (fig. 50) qui couvre des étendues considérables dans la péninsule ibérique, la France, l'Italie, la Dalmatie, le Maroc, l'Algérie et la Tunisie. En France, on le trouve dans les Pyrénées-Orientales, le Var. C'est un chêne à feuillage persistant, dépassant rarement 18 à 20 mètres de hauteur, à feuilles ovales, dentées ; à glands sessiles ou faiblement pédonculés, assez gros, ovoïdes. Il recherche les sols sili-

ceux, schisteux, granitiques ou feldspathiques et refuse de se développer sur les sols calcaires. Dans les premières années, l'écorce de ce



Fig. 50. — Chêne liège.

chêne ne se compose que de l'épiderme, de l'enveloppe herbacée et du liber, mais vers la 3^e ou la 4^e année, l'enveloppe de liège apparaît sous l'épiderme et prend à partir de ce moment une importance de plus en plus grande.

Le *chêne kermès*, ou *chêne à cochenilles* (*Quercus coccifera*) (fig. 51) est aussi un chêne de la région méditerranéenne, de la zone de l'olivier. C'est un petit chêne formant un arbrisseau de 1 m. 50 à 3 mètres ; son écorce d'abord lisse, gris mat, devient finement gerçurée, écailleuse chez les individus âgés. Les feuilles sont petites, coriaces, dentées et épineuses. Les glands sont très variables, solitaires ou géminés, brièvement pédonculés, à cupules hérissées d'écailles espacées, rigides, roussâtres. Il prospère sur les sols calcaires les plus secs et les plus ingrats, formant des fourrés très épais.

PROPRIÉTÉS DE L'ÉCORCE DE CHÊNE. — L'écorce de chêne se présente sous la forme de gouttières d'épaisseur et de longueur variables. La surface extérieure est ou luisante, ou crevassée, elle présente par places des taches brunes, des vestiges de lichens et des pores ou lenticelles ; la

face interne est brun rougeâtre et offre des stries longitudinales dues à l'agglomération des éléments fibreux. La cassure de l'écorce est courte et



Fig. 51. — Chêne Kermès.

fibreuse. Sèche, cette écorce est presque inodore ; mouillée, elle a une odeur de tan bien prononcée ; sa saveur est astringente et amère.

L'examen de la coupe transversale d'une écorce de chêne montre deux parties : la portion externe, crevassée, brunâtre, que l'on désigne vulgairement sous le nom de *croûte* ou de *rogne* et la portion interne, rougeâtre, considérée comme la *fleur* de l'écorce. C'est la fleur qui renferme le tanin, tandis que la croûte est formée de liège ; dans le chêne liège cette croûte est prépondérante.

Une coupe transversale mince (fig. 52) examinée au microscope, montre un *suber* ou *liège* (*su*) épais, à cellules tabulaires aplaties, colorées en brun dans les couches moyennes ; au-dessous se trouve le *parenchyme cortical* (*pc*) correspondant à la fleur et formé de cellules polygonales allongées tangentiellement, renfermant de la chlorophylle et une matière colorante brune. Cette portion de l'écorce est très riche en *éléments scléreux* (*s*), le plus souvent réunis en groupes plus ou moins importants et possédant des parois épaisses et canaliculées. Dans la partie moyenne de ce parenchyme, ces éléments scléreux constituent une zone épaisse interrompue dans sa continuité par la présence de faisceaux de fibres. La partie la plus interne de l'écorce est formée par le *liber*, à cellules plus petites, assez régulièrement superposées ; il présente aussi des éléments scléreux et des fibres à parois très épaisses, disposées dans leur ensemble en couches fibreuses, alternant avec des bandes de

parenchyme un peu plus larges. La disposition des éléments scléreux a permis à Wiesner (1) de différencier les écorces des principales espèces de chêne. Cette écorce est caractérisée par la présence de nombreux

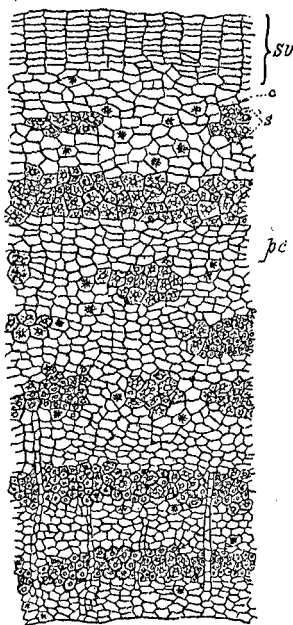


Fig. 52. — Coupe transversale d'écorce de chêne : *su*, suber ; *pc*, parenchyme cortical ; *s*, sclérenchymè ; *c*, cristaux.

cristaux (*c*) affectant deux formes distinctes : les uns sont étoilés et répartis dans toute l'épaisseur de l'écorce, les autres sont prismatiques et localisés dans les cellules internes. On reconnaît ces cristaux dans la poudre de tan.

Le tannin se trouve surtout dans les cellules du parenchyme de l'écorce, aussi une bonne écorce doit-elle avoir une fleur très épaisse, à cassure nette et franche, à texture granuleuse et pulvérulente.

VARIATIONS DANS LA RICHESSE DES ÉCORCES. — La quantité de tannin est plus abondante dans les premières années de la végétation ; à ce moment, il y a chaque année accumulation de cette substance, puis la teneur en tannin atteint un maximum vers l'âge de 13 ans et se maintient ainsi jusqu'à 23 ans ; à partir de cette époque la proportion de tannin diminue.

1) Hühnel. *Die Gerberinden*, p. 69.

Le rendement des écorces de chêne dépend non seulement de leur teneur pour cent en tanin, mais aussi d'autres facteurs :

1° de leur épaisseur, qui croît jusqu'à 27 ans ;

2° de leur densité, qui augmente rapidement dans le jeune âge, elle atteint son maximum à 10 ans et reste uniforme jusqu'à 24 ans ;

3° de la proportion de l'écorce par rapport au bois. Cette proportion atteint généralement sa valeur maximum vers l'âge de 20 ans.

Les conditions climatiques et la nature du sol ont une influence très nette sur le développement de l'écorce et du tanin. Les meilleures écorces proviennent d'arbres bien développés, vivant isolés et bien exposés au soleil ; les arbres de bordure, bien espacés, donnent une écorce avec une fleur bien développée. Les écorces de sols faiblement desséchés sont meilleures que celles des endroits trop humides.

Les analyses de Wolf ont montré que, sur des branches de même âge, la teneur en tanin s'accroît proportionnellement à leur épaisseur ; des branches de 13 à 15 ans ont donné comme richesse en tanin : pour une forte branche 15,26 0/0, pour une branche moyenne, 14,04 0/0, et une branche faible 13,43 0/0. Tous les facteurs qui accélèrent la croissance de l'arbre augmentent la qualité de l'écorce ; l'exposition à la lumière et au midi ont une bonne influence et c'est par suite du peu de lumière que l'écorce est mauvaise dans les régions profondes d'un bois ; le flanc nord d'une montagne fournit une écorce mince et pauvre. Les sols siliceux sont plus favorables que les sols calcaires et surtout argileux. Les arbres à pousse droite donnent de meilleures écorces que les chênes tordus.

De toutes ces considérations, il résulte que l'écorce de chêne doit être exploitée comme matière tannante au moment où sa fleur a atteint un poids maximum et une grande richesse en tanin. Pour le chêne pédonculé et le rouvre, cet âge est de 18 à 20 ans ; les arbres exposés au midi, dans de bonnes conditions, peuvent être exploités à 15 ans, mais ceux qui sont situés au nord, dans les mêmes régions, ne pourront l'être qu'à 19 ans.

DIFFÉRENTES VARIÉTÉS D'ÉCORCES. — Suivant l'âge, on peut établir différentes espèces d'écorces. Les *tâillis* proviennent des souches de 18 à 20 ans, ils donnent les meilleures sortes ; les *baliveaux* résultent d'arbres plus âgés ayant 2, 3, 4 fois l'âge de la coupe ; la *futaie*, provient d'arbres très âgés (un ou plusieurs siècles).

Suivant le diamètre et par suite suivant l'âge des branches, on peut diviser les écorces en :

1° *écorces lisses*, provenant des branches de 40 centimètres de diamètre.

2° *écorces fendillées*, venant de branches de 10 à 20 centimètres.

3° *écorces grossières* ou *rugueuses* fournies par les branches de plus de 20 centimètres.

On établit aussi des catégories en *écorce de base* ou *du tronc* et en *écorce de pointe* ; ces dernières sont généralement lisses, les autres sont fendillées et à belle fleur. Les écorces des branches basilaires sont les meilleures et les plus riches en tanin ; ainsi dans les rameaux de 14 à 15 ans, la teneur en tanin varie successivement de bas en haut suivant les nombres ; 15,8 0/0 — 14,98 0/0 — 13,4 0/0 — 12,05 et 11,58 0/0 pour le sommet.

EXPLOITATION DES ÉCORCES. — Pour les besoins de la tannerie, le taillis étant préférable, on aménage les forêts de manière à établir une exploitation méthodique répartie sur une vingtaine d'années ; à chaque campagne, on écorce un vingtième de la forêt. Mais dans beaucoup de contrées, l'exploitation est mal faite et on écorce souvent des chênes beaucoup trop âgés en ne tenant nul compte des différences d'exposition.

C'est au printemps que se fait l'écorçage, du 15 avril au 15 juin, suivant les années et les régions, au moment où la sève monte en grande abondance et où les bourgeons gonflent et commencent à s'ouvrir. A cette époque l'écorce est distendue et se sépare très facilement du bois. Le brouillard, la gelée empêchent l'écorçage.

Ce procédé d'exploitation dit *écorçage naturel* ou *en sève* peut se faire soit sur pied, soit après abatage.

Sur pied, on pratique deux incisions circulaires, l'une au pied de l'arbre, l'autre à 90 cm. au-dessus, puis on les réunit par une incision verticale ; on détache alors l'écorce à l'aide d'un *écorçoir*. On traite ainsi le tronc et les principales branches, puis on abat l'arbre.

Mais le plus souvent, on abat un certain nombre d'arbres, on coupe les principales branches et on porte les fagots obtenus dans une clairière un peu ombragée. En ce point, on dispose un chevalet sur lequel on frappe les branches avec un marteau en suivant deux génératrices longitudinales ; il est alors facile de séparer l'écorce sous la forme de deux gouttières semi-cylindriques.

L'écorçage en sève ne peut se faire qu'au printemps, pendant une période de l'année très courte où la main-d'œuvre est chère ; cette période est en outre soumise à tous les caprices du temps. Un autre inconvénient de ce procédé est de ne pouvoir retirer l'écorce que de certaines portions de l'arbre, aussi a-t-on cherché à faire une exploitation plus complète, en toute saison ; c'est ce qu'on a réalisé par l'*écorçage hors sève*.

Cet écorçage s'effectue surtout en hiver, où il est plus facile d'avoir

la main-d'œuvre à bon marché. Les chênes sont débités en bûches qui sont maintenues dans la vapeur d'eau pendant un certain temps ; par suite de l'inégale dilatation du bois et de l'écorce, cette dernière peut être facilement détachée ; malheureusement, sous l'influence de la vapeur d'eau, une certaine quantité de tanin peut être lessivée et l'écorce est ainsi appauvrie.

Dans le *procédé de Nomaison* (1), on a remédié à cet inconvénient en employant de la vapeur d'eau surchauffée à 170°. L'appareil (fig. 53)

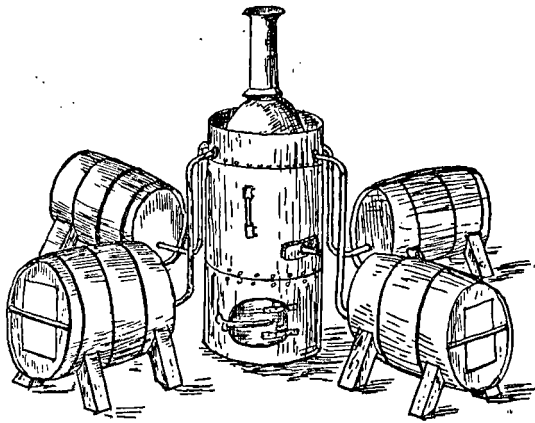


Fig. 53. — Appareil Nomaison pour l'écorçage hors sève.

est formé d'une chaudière tubulaire verticale, cylindrique, à foyer intérieur. Un réservoir d'eau entoure la cheminée et permet d'alimenter la chaudière d'eau déjà chaude. La vapeur qui s'échappe de la chaudière passe dans des tubes où elle subit l'action directe des gaz du foyer et arrive ainsi à la partie supérieure (*surchauffeur*) à une température de 170°. La vapeur est utilisée au fur et à mesure de sa production sans pression notable. Cette chaudière peut être transportée d'un point à un autre d'une forêt à l'aide d'un chariot à deux roues.

Les bois à écorcer sont placés dans des cuves en bois au nombre de quatre, disposées symétriquement autour de la chaudière. La vapeur pénètre à la partie inférieure de chaque cuve au moyen d'un tuyau partant du surchauffeur de la machine. Les cuves ont une longueur variant de 1 m. 20 à 5 mètres, mais leur volume est toujours d'un

(1) *La fabrication et le commerce des cuirs et des peaux*, 2^e partie (1880), p. 310.

mètre cube ; elles sont disposées sur de petits chevalets et légèrement inclinées pour laisser écouler par une petite ouverture, les jus qui s'échappent du bois.

La durée de chaque opération dépend des dimensions des bûches et de la date de l'abatage : généralement, la première opération dure deux heures et les suivantes une heure et demie ; on retire alors le bois et l'écorce se détache aisément sous forme de fourreaux complets, lisses à l'intérieur, sans lanières ni déchirures. Dès qu'une caisse est vidée, on la remplit de bois, puis on passe à la suivante et ainsi de suite. L'action de la vapeur durcit le bois et en augmente la valeur. Ce procédé d'écorçage, quoique assez avantageux, est encore cher.

SÉCHAGE DES ÉCORCES. — Les fourreaux du procédé naturel sont disposés les uns sur les autres, le côté croûte placé en dessus, et exposés au grand air ; la dessiccation doit se faire rapidement, sinon des pluies fréquentes peuvent lessiver les écorces et leur enlever une grande partie du tanin tout en leur donnant une coloration noirâtre. Il est avantageux de pratiquer le séchage sous un hangar fortement ventilé où la dessiccation se fait rapidement. On lie ensuite ces gouttières en fagots ou en bottes.

L'écorçage à la vapeur se pratiquant en hiver, le séchage se fait généralement dans des fours ou dans des pièces chauffées, en disposant les bottes d'écorce sur des claies. Les écorces perdent 50 0/0 de leur poids en séchant.

D'après Villon, le rendement en écorce peut s'établir de la manière suivante : un hectare de taillis de 20 ans produit dans un mauvais sol 6 stères de bois, dans un sol médiocre 11 stères, et dans un sol excellent 15 stères ; un stère de bois à charbon donne 45 kg. d'écorce et un stère de bois à moule 60 kg.

Les écorces en bottes sont vendues au tanneur qui les conserve jusqu'à leur emploi dans des magasins à écorces.

ÉCORCES DU CHÊNE VERT. — Elles ont fait l'objet d'une remarquable étude de Rousset (1). Dans le Var il en existe trois variétés, désignées sous les noms d'écorces blanches, d'écorces rouges ou jaunes et enfin d'écorces noires ou grises. Pour reconnaître ces variétés, il suffit de prendre différents lambeaux d'écorce fraîchement détachée et d'en exposer la face interne à l'air pendant quelques minutes ; on constate que la portion intérieure de l'écorce affecte l'une de ces nuances, suivant

(1) A. Rousset, *Recherches expérimentales sur les écorces à tan du chêne yeuse* (1878).

sa qualité ; l'action du soleil paraît activer et rendre plus visible les colorations ; après un quart d'heure, une demi-heure au plus, toutes ces nuances disparaissent.

Le tanin est concentré dans les cellules de la couche parenchymateuse sous la forme de granulations plus ou moins fines. Sa répartition dans les différentes parties des variétés de chêne yeuse a lieu de la manière suivante :

	Ecorce blanche	Ecorce rouge	Ecorce jaune
Bois	0,65 0/0	0,90 0/0	1,25 0/0
Feuilles.....	4,10 0/0	4,90 0/0	5,60 0/0
Ecorces.....	5,50 0/0	6,75 0/0	7,50 0/0

Dans ces écorces, tant que la cuticule empêche l'infiltration de l'humidité, le tanin est conservé, mais dans les écorces soulevées, fendillées ou crevassées, la substance tannante a été plus ou moins lessivée par l'eau de pluie.

Les écorces de chênes verts d'Algérie présentent le grand avantage d'être exploitées de bonne heure et d'être prêtes pour l'expédition un mois plus tôt que les écorces d'Europe les plus précoces ; comme il pleut rarement pendant la période d'exploitation, la dessiccation se fait sous l'action d'un soleil ardent et sur un sol parfaitement nettoyé ; elles sont par conséquent très sèches, très saines, très propres, exemptes de pierres et de terre. Les indigènes font l'exploitation sur pied, ils brisent l'écorce et la réduisent en parties fines qui contiennent beaucoup de poussière ; toutes les qualités d'écorces sont mélangées, il n'est donc pas possible d'en faire un classement. On peut admettre qu'elles contiennent en moyenne :

- 70 0/0 d'écorce provenant de tiges et de grosses branches ; cette écorce est lisse et forme la première qualité ;
- 20 0/0 d'écorce provenant de pieds ou de troncs de sujets plus âgés ; cette écorce est rugueuse, plus riche en tanin, mais plus colorée ;
- 5 0,0 d'écorces de petites branches ;
- 5 0/0 de poussière d'écorces et de déchets.

ECORCE A TAN DE CHÊNE LIÈGE. — Elle est formée par la partie interne de l'écorce, comprise entre le bois et le liège. On ne la récolte que sur les vieux arbres ou sur les pieds d'âge moyen qui n'ont pas encore été démasclés ; son épaisseur varie de 1 à 5 centimètres. Sa partie

externe est constituée par un tissu de couleur rouge ocreux dans lequel se trouve la majeure partie du tanin ; dans la pratique, la proportion de ce produit s'évalue par l'intensité de la couleur rouge de l'écorce.

Des analyses ont donné jusqu'à 19 0/0 de tanin ; mais malheureusement cette écorce qui tanne le cuir rapidement lui communique une couleur rougeâtre désagréable.

L'exploitation de l'écorce à tan dans les forêts de chêne liège ne peut porter que sur les arbres qui ont conservé leur liège mâle, car la partie d'écorce riche en tanin n'est pas assez épaisse sur les arbres porteurs de liège de reproduction, pour que l'opération soit rémunératrice. La récolte a lieu du 15 mai au 1^{er} septembre, au moment de la poussée de la sève ; les arbres sont abattus, le liège est enlevé, l'écorce à tan est séparée de l'arbre et découpée en petits quadrilatères ; elle est séchée ensuite au soleil. La durée de la dessiccation varie de 3 à 5 jours, puis les écorces sèches sont réunies en tas et mises en sacs.

ECORCES DE CHÊNE KERMÈS. — Le chêne Kermès fournit deux espèces d'écorces :

L'une est extraite de la racine et désignée sous le nom de *garouille* ou de *rusqué*, l'autre provient de la tige et constitue l'écorce de *chêne africain*. La *garouille* contient 22 0/0 de tanin, alors que l'écorce de la tige n'en renferme que 11 à 15 0/0, les dimensions trop faibles de cette tige font que cette dernière écorce est peu exploitée.

Pour obtenir la *garouille*, on extrait les souches du chêne kermès et on enlève l'écorce ; cette dernière est séchée au soleil, puis passée au crible et mise en sacs.

La *garouille* donne un cuir assez cassant d'une couleur brun rougeâtre foncée très désagréable ; il possède une odeur forte.

REMARQUE. — En Amérique, il existe une vingtaine d'espèces de chênes distinctes de nos variétés européennes. Un grand nombre sont exploitées pour leurs écorces. Parmi les principales nous citerons :

Le *chêne châtaignier* ou *Chesnut oak* (*Quercus castanea*) ; le *chêne rouge* ou *chêne d'Espagne*, *Red oak* ou *Spanish oak*, renfermant 6 à 8 0/0 de tanin ; l'*Hickory oak* qui peut contenir jusqu'à 18 0/0 de tanin, etc.

Du *Black oak* (*Quercus tinctoria*), on retire une écorce noirâtre, riche en matière colorante jaune, et désignée commercialement sous le nom de *quercitrin* ; elle contient 8 0/0 de tanin.

34. Ecorces de sapin et de pin. — Les écorces de ces Conifères fournissent des matières tannantes très utiles dans les pays septentrio-

naux. En Autriche-Hongrie, en Bavière, en Wurtemberg, en Saxe et en Prusse, la quantité d'écorce de sapin qui est employée en fait la première matière tannante de ces régions. L'écorce de sapin est également employée en Suisse, en Savoie et dans le Jura français.

L'écorce de sapin provient surtout de l'*Abies excelsa*, elle constitue le *tan rouge* des Allemands et des Autrichiens.

Dans les endroits élevés, les troncs de ces arbres sont abattus à un âge variant de 40 à 80 ans, au moment de la sève ; ils sont écorcés de suite. Dans les endroits en contre-bas, l'abatage a lieu en hiver et l'écorçage en avril. Les morceaux d'écorce sont séchés en forêt.

L'écorce de sapin se présente sous la forme de morceaux d'un mètre de longueur, de 0 m. 50 de large et de 2 à 8 mm. d'épaisseur ; extérieurement, elle est d'un brun rouge clair ; intérieurement, elle est de couleur jaune clair variant jusqu'au brun, et finement fibrillaire. La cassure de l'écorce est courte dans des morceaux jeunes, elle est plus écaillée et feuilletée chez les vieilles écorces. L'odeur de cette matière tannante est balsamique ; sa saveur est fortement aromatique et plus ou moins astringente.

Comme dans l'écorce de chêne, le tanin se trouve surtout dans le parenchyme cortical et sa teneur varie de 5 à 8 0/0. Par rapport au chêne, la valeur du tanin de sapin est moins élevée et la richesse de l'écorce en matières sucrées est plus grande, c'est pourquoi le gonflement produit par le sapin est plus accentué que celui que l'on obtient avec le tan. Les écorces claires sont très riches en substances sucrées, leur teneur en sucre croît proportionnellement à la teneur en tanin. L'écorce de sapin est une bonne matière tannante qui peut se substituer dans certains cas à l'écorce de chêne ; elle est d'ailleurs moins chère et plus abondante que celle-ci.

Le pin d'Alep (*Pinus halepensis*) est une importante matière tannante de la région méditerranéenne, de l'Algérie et de la Tunisie. C'est une des substances tannantes les plus anciennement connues, elle était déjà employée en Grèce du temps de Théophraste.

Le pin d'Alep est un arbre de grandeur moyenne ne dépassant pas 25 mètres, atteignant généralement 15 à 20 mètres de hauteur. Les feuilles, d'un vert clair, de 5 à 10 cm. de longueur, persistent 2 à 3 ans sur l'arbre et sont disposées en pinces au sommet des rameaux. C'est l'écorce de l'arbre qui est employée comme matière tannante, elle fournit la *Scorza rossa* ou l'écorce *snobar* de la région algérienne et tunisienne ; souvent celle-ci provient d'autres pins, par exemple, du *Pinus maritima* et du *Pinus pinea*. La portion externe de l'écorce renferme de

4 à 5 0/0 de tannin, tandis que la portion interne peut en contenir de 13 à 20 0/0.

En Algérie, on abat l'arbre et on l'écorce ; on sépare la partie interne de l'écorce pleine de sève que l'on dessèche rapidement ; quant à la partie externe, elle est laissée généralement sur place, car elle n'est pas suffisamment riche pour supporter les frais de transport. La première partie de l'écorce est seule employée en Algérie et en Tunisie elle est connue sous le nom arabe de *sellekh*. Le cuir tanné avec cette substance a une couleur particulière rougeâtre.

Dans le sud de l'Italie, surtout en Sicile, on fait pour la *scorza rossa* une exploitation semblable à celle du chêne liège ; on enlève périodiquement la portion externe de l'écorce qui est employée comme matière tannante. Au bout d'un certain temps d'exploitation, le pin est abattu et il est complètement décortiqué.

On triture (1) les écorces sous des meules droites en pierre, qui les réduisent en une poussière plus ou moins fine, ayant une couleur jaune tirant un peu sur le rouge. Cette poussière est ensuite passée à un crible dont les trous ont 3 mm. L'écorce triturée est soigneusement enfermée dans des sacs et forme alors des balles de 100 kgr. Le déchet résultant de la pulvérisation des écorces brutes atteint à peine 4 0/0. Les 100 kgr. d'écorces triturées valent de 8 à 9 francs.

On fait actuellement des extraits de pin concentrés à 30° et vendus de 30 à 35 francs les 100 kgr.

35. Ecorce d'Henlock (2). — L'Amérique du Nord est couverte de vastes forêts s'étendant de l'Atlantique jusqu'à l'Alaska en traversant le Canada et la partie septentrionale de la Pensylvanie. Leur essence principale est le sapin du Canada (*Abies canadensis*), dont l'écorce forme la principale matière tannante des Etats-Unis sous le nom d'écorce d'Henlock.

Cette écorce est légère, à odeur faiblement balsamique, à saveur fortement astringente. Extérieurement elle ressemble à celle du pin noir, elle est grise, assez brillante de place en place ; intérieurement elle est lisse, brunâtre ou jaunâtre et à la loupe on y reconnaît de nombreuses fibres longitudinales courtes et assez sombres.

On distingue nettement dans cette écorce deux régions :

1° une région externe, la croûte, qui est la plus épaisse et qui est

(1) *H. a. C.* (1901), p. 711.

(2) Hôhnel, *loc. cit.*, *H. a. C.* (1902), p. 355.

formée de lamelles de liège très caractéristiques d'un millimètre d'épaisseur ; du côté interne, cette région est rouge cerise ou vineux ;

2° une région interne, la fleur ou chair, formée de parenchyme, qui, chez des écorces de 1 à 3 centimètres, atteint seulement de 2,5 à 4 millimètres d'épaisseur.

D'après Eitner, un échantillon d'hemlock de 25 mm. d'épaisseur comprend 4 mm. de parenchyme et 21 mm. de croûte ; il contient 7 0/0 de tanin. Le pourcentage du tanin est variable suivant la saison et la contrée, il varie en moyenne de 8 à 10 0/0. Ce tanin est surtout localisé dans la croûte, ainsi dans une écorce contenant 10,1 0/0 de tanin, la croûte contient 11,3 0/0 de tanin et la chair 7,7 0/0.

En dehors du tanin, l'écorce d'hemlock contient des matières résineuses et surtout une matière colorante rouge qui donne une teinte foncée au cuir ; aussi emploie-t-on surtout cette matière tannante en mélange ou en extrait ; mélangée avec l'écorce de chêne, elle fournit l'*union tannage*. L'extrait d'hemlock est exporté en grande quantité des Etats-Unis ; l'extrait liquide doit contenir de 28 à 30 0/0 de tanin, son prix varie de 33 à 35 francs les 100 kgr. port Europe.

36. Ecorce d'aulne. — L'aulne noir et l'aulne blanc sont très abondants dans toute l'Europe. Plusieurs fois on a tenté de se servir de leur écorce comme matière tannante ; en Slavonie, en Croatie, en Italie et en Espagne, on utilise une certaine quantité d'écorce d'aulne noir, mais son emploi est toujours fait en petite quantité, il est très localisé. On la trouve généralement dans le commerce sous la forme de poudre ou de fragments. Elle fermente facilement et elle possède une forte teneur en tanin (16 à 20 0/0) ; elle donne un cuir rougé, dur et très cassant. Elle ne peut être utilisée que mélangée avec des knopperrn, de la valonée ou de l'écorce de chêne.

37. Ecorce de saule. — L'écorce de saule est surtout employée en Russie et dans la presqu'île Scandinave ; on l'utilise aussi en Autriche-Hongrie, en Allemagne et en Danemark.

L'écorce de presque toutes les variétés de saules peut être employée comme matière tannante. En Europe, où il existe une grande quantité de saules, il n'y a pas beaucoup de différence entre les espèces au point de vue du tannage. En Russie, ce sont surtout le *Salix arenaria* et le *S. Russeliana* qui donnent les écorces servant à la confection du cuir de Russie ; le *Salix caprea* est aussi employé dans certaines régions de l'empire russe où le chêne n'existe pas. Le cuir obtenu est souple, de

coloration claire et d'odeur caractéristique. La teneur en tanin de cette écorce est de 4 à 5 0/0, quelques sortes contiennent jusqu'à 8 à 12 0/0. Cette teneur en tanin varie en raison inverse de la quantité de salicine. L'écorce du tronc contient de 12,3 à 6 0/0 de tanin, soit en moyenne 8 0/0; l'écorce des branches n'en renferme que 1,7 0/0.

Pour obtenir un cuir souple et élastique on peut mélanger l'écorce de saule avec l'écorce de chêne dans une proportion de 15 0/0.

38. Écorce de bouleau (1). — Les écorces de bouleau sont employées en Europe et dans l'Amérique du Nord. En Europe, le bouleau le plus commun est le *Betula alba*; en Amérique, on rencontre le *B. Lenta* et le *B. excelsa*. En Europe, on utilise cette matière tannante depuis très longtemps dans les pays septentrionaux, en Finlande, en Laponie, dans une partie de la Norvège et de la Russie où elle constitue une substance tannante importante servant à la confection du cuir de Russie. On l'emploie quelquefois en Allemagne. Les écorces sont prises sur les arbres abattus ou sur pied, à la même époque que pour le chêne. Le tronc et les branches fortes présentent les écorces les plus épaisses et les plus riches en tanin; ils s'écorcent plus facilement que les jeunes branches.

Pour le tannage on se sert seulement de l'écorce interne, elle est très solide et dure comme de la pierre. Cette écorce donne par distillation l'huile de bouleau qui communique une odeur caractéristique au cuir de Russie.

La teneur en tanin est de 8 à 12 0/0; le bouleau blanc ordinaire ne titre que 3 à 4 0/0. Le tannage donne un cuir clair et mou qui convient parfaitement aux peaux légères destinées à l'empeigne.

39. Écorce de mimosa (2). — Les écorces de mimosa ou d'acacia sont surtout des matières tannantes australiennes. Dans cette région, les acacias sont très nombreux et forment de très grandes forêts; on en connaît environ 350 espèces; la Nouvelle-Galles du Sud, à elle seule, en produit 100 variétés différentes. Les écorces de tous ces mimosas sont plus ou moins astringentes; la plupart sont sans valeur pour le tannage parce qu'elles contiennent peu de tanin ou sont trop fortement colorées. Ces acacias ont été propagés dans d'autres régions, au Natal,

(1) Höhnel, *loc. cit.*, p. 11; *H. a. C.* (1902).

(2) *De l'analyse de quelques matières tannantes nouvelles*, par F. Austyn Blockey (*Bull. synd. gén.* (1902), p. 403); Höhnel, *loc. cit.*, p. 141; *H. a. C.* (1902).

au Cap, et des essais ont été tentés pour les acclimater en Algérie et en Tunisie.

Les mimosas poussent sur un sol très pauvre, et on peut utiliser pour leur culture les terres impropres à toute autre récolte, cependant l'écorce d'acacia provenant d'arbres vivant sur un sol riche renferme beaucoup plus de tanin. Le terrain sablonneux est celui qui convient le mieux, surtout s'il se trouve placé sur un sous-sol argileux ; les mimosas qui se développent sur un terrain calcaire contiennent des proportions de tanin nettement inférieures. La propagation de ces végétaux se fait par semis ; les graines sont semées en mai, après avoir été trempées pendant quelques heures dans de l'eau tiède ; elles sont semées à un pied de distance environ, on laisse pousser les jeunes arbres à une hauteur raisonnable, puis on les éclaircit de telle sorte que les tiges soient à une distance de 6 à 10 pieds les unes des autres. Lorsque les arbres ont atteint une hauteur de 3 à 4 pieds, les branches inférieures sont élaguées et l'on s'efforce de maintenir la tige droite pour faciliter l'écorçage et la récolte. La meilleure écorce est fournie par des arbres de 10 à 12 ans, mais la première récolte peut être faite dès l'âge de 5 ans ; à 8 ans, certaines espèces d'acacias donnent 20 à 30 kgr. d'écorce ; à 10-12 ans, l'arbre ayant atteint 10 à 13 mètres, donne 50 à 70 kgr. d'écorce.

Les écorces de mimosas d'Australie sont désignées commercialement sous le nom de *wattles*. Les meilleures et les plus riches en tanin sont celles d'Adélaïde. De Sydney nous vient la *blackwattlebark* (écorce noire) et la *greenwattlebark* (écorce verte).

D'après la nature de l'écorce on distingue : le mimosa *long* comprenant des fragments d'un mètre de longueur ; le mimosa *chopped* ou en petits fragments, et le mimosa *ground* ou moulu.

Parmi les principales variétés d'acacias à écorce, nous devons citer :

1° L'*acacia pycnantha* (fig. 54) ou *mimosa à longues feuilles*, appelé *witch* par les indigènes de Victoria. Cette variété peut se développer dans les sols médiocres ; elle a une écorce peu épaisse, contenant probablement plus de tanin que toutes les autres écorces connues, car sa richesse peut atteindre 50 0/0. Le sud de l'Australie possède le monopole de ces arbres qui poussent à une hauteur de 20 à 25 pieds.

2° L'*acacia decurrens*, connu par les indigènes de la Nouvelle-Galles du Sud sous le nom de *vat-tah* ; il contient une proportion de matières tannantes variant de 36 à 44 0/0. Il est très employé dans les tanneries australiennes, et comme il peut croître sur les terrains les plus pauvres, on devrait encourager sa culture. Ses différentes variétés se rencontrent,

pour la plupart, près des côtes et sur les montagnes, dans le Victoria, la Nouvelle-Galles du Sud et le Queensland méridional.



Fig. 54. — *Acacia pycnantha*.

3° *L'acacia dealbata*, ainsi désigné à cause de sa couleur plus claire ; son écorce possède un parenchyme très mince, elle est rugueuse du côté externe ; elle peut contenir 25 0/0 de tannin.

4° *L'acacia binervata* est une espèce côtière de la Nouvelle-Galles du Sud et du Queensland ; bien que moins riche que le *decurrens* et le *pycnantha*, c'est encore une écorce de valeur, très employée par les tanneurs.

5° *L'acacia penninervis* paraît être une substance importante qui n'a pas reçu toute l'attention qu'elle mérite. Il croît dans la Nouvelle-Galles du Sud, le Victoria, le Queensland, la Tasmanie. Dans ces deux dernières régions, il se développe sur les montagnes et les hautes terres.

Plusieurs espèces de mimosas et surtout l'*A. mollissima*, ont été acclimatées dans l'Afrique du Sud et le Natal, où elles fournissent une importante récolte d'écorces. Les mimosas africains, cependant, sont d'habitude un peu moins riches que les australiens, ils renferment en moyenne de 30 à 35 0/0 de tannin ; l'écorce du Cap est hachée en morceaux de 6 à 7 cm. et expédiée en sacs de 90 kilos environ dans les ports d'Anvers, du Havre, de Londres, de Marseille, de Hambourg.

Ces écorces sont pauvres en sucre et de ce fait gonflent difficilement le cuir ; les écorces les plus pauvres en tanin parmi les wattles contiennent aussi peu de sucre. Toutes ces écorces ont une couleur rouge très marquée, aussi en Europe on mélange ces écorces avec l'écorce de chêne, la valonée, le myrobolam, etc.

Le mimosa se mélange souvent à raison de $\frac{3}{4}$ de mimosa pour $\frac{1}{4}$ de valonée, on ajoute ensuite $\frac{1}{5}$ du poids total de gambier. On obtient ainsi un cuir semblable à celui qui est tanné à l'écorce de chêne, avec une coupe tirant sur le brun foncé et un rendement de 55 0/0. Pour les cuirs à empeignes et à courroies, le mimosa peut se mélanger avec le myrobolam. On peut employer les proportions suivantes :

1° Pour les cuirs à empeignes :

50 0/0 mimosa et 50 0/0 de pin ;
ou 50 0/0 mimosa ; 20 0/0 myrobolam ; 30 0/0 de pin.

2° Pour les cuirs à courroies et molletterie :

50 0/0 mimosa ; 45 0/0 chêne ; 5 0/0 pin.

On prépare avec cette écorce des extraits titrant :

Extrait liquide.....	36 à 39 0/0
» pâteux.....	40 à 43 0/0
» solide.....	60 à 65 0/0

40. Ecorces de manglier. — Ces écorces proviennent de différentes espèces de *Rhizophora* et de *Brughiera* des régions tropicales. Ces arbres se développent à l'embouchure des fleuves et le long des golfes ; ils forment des forêts inextricables et sont désignés sous les noms de mangles, de paretuviers, de palétuviers. En Amérique, au Gabon et au Sénégal, on trouve surtout le *Rhizophora Mangle* ; en Asie, le *Rhizophora Candell* ou manglier rouge et différentes espèces de *Brughiera* dont quelques-unes sont employées en Nouvelle-Calédonie. Ces écorces se récoltent dans l'Argentine, aux Indes hollandaises et au Natal.

La teneur en tanin se développe avec l'âge et varie de 22,5 0/0 à 33,5 0/0. Il existe dans ces écorces une matière colorante rouge brun qui donne au cuir une couleur identique à celle que l'on obtient avec l'écorce d'hemlock.

Ces écorces se trouvent dans le commerce en morceaux de différentes grosseurs, présentant un parenchyme cortical rouge brun. Elles sont très dures et très lourdes.

On ne produit avec cette écorce qu'un tannage mou. Dans le tannage

des cuirs à empeignes, à harnais, elle donne de bons résultats lorsqu'elle est employée dans les premières cuves de coudrement, mélangée avec du chêne, du pin ou des myrobolams. Cette écorce contenant très peu de substances solubles non tannantes, le bain est peu acidulé, aussi on recommande de la mélanger avec d'autres écorces dans les proportions suivantes :

Ecorce de pin.....	40 p.
» de chêne...	20 p.
» de mangles.	30 p.
» de mimosa.	40 p.

On obtient ainsi un bon cuir et une bonne couleur, toutefois on abandonne ce mélange pour le refaisage et le recouchage (1), autrement la teinte rougeâtre se développerait trop.

41. Bois de chêne (2). — Le bois des chênes rouvre et pédonculé est une matière tannante de peu de valeur, mais on peut l'utiliser pour la fabrication des extraits.

Le chêne qui pousse isolé ou sur taillis produit un bois plus lourd, plus dur, plus nerveux, que celui des futaies en massif, dont la fibre est en revanche plus droite et plus régulière. L'épaisseur des couches annuelles, par cela même qu'elle est l'expression des circonstances dans lesquelles les chênes se développent, permet jusqu'à un certain point d'apprécier la valeur et l'emploi de leur bois. La zone poreuse, en effet, ne manque jamais dans les bois des principales espèces, et, quelle que soit la largeur des accroissements, elle varie peu en importance. La zone externe, essentiellement formée de tissus serrés, fortement lignifiés, est au contraire extrêmement variable ; à peu près nulle dans les bois de végétation très lente, elle se développe largement et devient dominante pour ceux qui s'accroissent avec rapidité. Les bois à couches minces sont donc relativement légers, tendres et poreux, tandis que ceux dont les accroissements annuels sont épais deviennent lourds et durs.

Dans le bois de chêne, l'aubier a de larges rayons et un abondant parenchyme ligneux qui sont remplis de matières féculentes ou sucrées.

Le tanin est plus abondant dans le bois parfait que dans l'aubier ; la teneur en tanin augmente d'ailleurs avec l'âge, elle peut aller à 5 ou 7 0/0 dans le cœur, tandis que l'aubier ne renferme que 1 0/0. Les meilleurs matériaux pour la fabrication des extraits sont les racines et le bois du tronc.

(1) Voir *Méthodes de tannage*.

(2) Mathieu, *Flore forestière*.

Un bon extrait de bois de chêne se dissout presque entièrement dans l'eau froide, ne laissant qu'un faible résidu. Employé seul, il donne un cuir jaune clair brunâtre, solide et lourd, c'est pour cette raison que l'extrait est employé pour le cuir à semelle. Généralement, on ne l'emploie pas seul et on le combine avec différentes matières tannantes.

42. Bois de châtaignier. — Ce bois a été employé pour la première fois à Lyon comme matière tannante. Le châtaignier (*Castanea vulgaris*) est un arbre de l'Europe méridionale ; en France, on le trouve en Bretagne, en Auvergne, dans la Creuse, le Dauphiné, le Périgord, la Provence, la Savoie et dans les Pyrénées. On le rencontre dans l'Hérault à une altitude de 790 mètres, mais il descend en plaine dans les régions plus septentrionales.

Cet arbre est essentiellement silicicole et vient sur les terres meubles, fraîches et profondes, de nature granitique, schisteuse ou sablonneuse.

Le bois de châtaignier possède la même couleur que celui du chêne ; l'aubier en est également blanc et nettement tranché, il a le même grain, les mêmes tissus, mais il est dépourvu de larges rayons médullaires ; ceux-ci, au contraire, sont très minces et par suite le bois de châtaignier n'est jamais maillé. L'aubier de ce bois est peu développé, formé seulement de deux à quatre couches, c'est pourquoi le châtaignier acquiert beaucoup plus vite que le chêne les qualités d'un bois parfait. Ce bois a une très grande disposition à s'altérer au cœur ; il pourrit promptement sous des alternatives de sécheresse et d'humidité. Sa densité reste beaucoup au-dessous de celle du chêne ; quand le bois est complètement desséché à l'air, elle varie de 0,551 à 0,742. Le bois vert contient 75 0/0 d'eau et 4 0/0 de tanin ; le bois sec renferme en moyenne 10 0/0 de tanin ; cette teneur en tanin varie suivant les régions : les châtaigniers de l'Isère et de la Savoie titrent 8 à 9 0/0, ceux de l'Ardèche 10 à 11 0/0, ceux du Gard, des Basses-Alpes, de la Corse 12 à 13 0/0. On peut même trouver en Italie et surtout en Espagne des châtaigniers dont la richesse en tanin dépasse 13 0/0. Ce bois contient une forte proportion de matières sucrées et par suite gonfle beaucoup les peaux.

Le bois de châtaignier se vend : en *bûches* à raison de 17 à 18 fr. la tonne, rendu à l'usine.

On emploie quelquefois le bois directement dans le tannage, pour le cuir lissé par exemple, il donne au cuir une couleur grise ; mais il est surtout utilisé aujourd'hui pour la fabrication de l'extrait de châtaignier. Dans ce dernier cas, on peut admettre que 100 kg. de bois de châtaignier de France donnent environ 18 kg. d'extrait à 25° B^é. En Corse, on peut obtenir jusqu'à 24 kg. d'extrait pour 100 kg. de bois.

L'extrait liquide à 24° B. coûte environ 26 fr. les 100 kg. rendu généralement à l'usine, en fûts pétroliers de 220 à 230 kg. net. Il donne un cuir de très bon rendement et de couleur plus claire que l'extrait de chêne et de sapin.

43. Bois de quebracho. — Ce bois provient d'un arbre qui forme de très grandes forêts dans la partie orientale de l'Amérique du Sud (République Argentine, Uruguay, Brésil). Cet arbre a de 4 à 12 mètres de hauteur et son bois, très dur, lui a fait donner le nom de quebracho (mot espagnol signifiant brise-hache). Il existe deux espèces de quebracho : le *quebracho colorado* à bois rouge et le *quebracho blanco* à bois plus clair. Le blanco est surtout employé comme bois de construction et seul le colorado sert en tannerie.

Le bois de quebracho fut lancé en Europe en 1867, à l'Exposition de Paris ; son emploi se développa d'abord dans tous les pays pauvres en matières tannantes et particulièrement en Allemagne ; mais actuellement, en raison de son bon marché, ce bois est devenu une matière tannante des plus répandues et des plus utiles.

Le quebracho le plus estimé est celui de Gran-Chaco ; le Gran-Chaco du Paraguay produit un bois desséché plus pauvre en substance tannante que celui du Gran-Chaco de la province de Santa-Fé (République Argentine) (1). Le Gran-Chaco garanti de Santa-Fé constitue le bois de quebracho le meilleur et le plus riche en tanin.

Le tanin est localisé dans le bois, qui peut en contenir de 19 à 28 0/0 ; l'écorce en est presque dépourvue et elle n'est employée comme matière tannante que dans quelques contrées de l'Amérique du Sud. La République Argentine a exporté, en 1894, 54.540 tonnes de bois et en 1895 son exportation s'est élevée à 154.500 tonnes.

Dans le commerce, le bois se présente en blocs ou en fragments, ou bien en tranches (*Hirnschnitt*), ou rapé (*Lohschnitt*), ou enfin en poudre. Ses prix sont environ :

Bois.....	80 à 90 fr. la tonne
Coupé....	100 à 105 fr. la tonne
Moulu...	115 à 120 fr. la tonne

Dans ce bois, on trouve : 1° des substances tannantes, dont la moitié environ est soluble à l'eau froide, tandis que l'autre moitié doit être traitée à chaud ; 2° une substance colorante rouge qui donne une couleur désagréable au cuir. Le tanin facilement soluble donne une infusion claire,

(1) H. a. G. (1899), p. 415.

tandis que celui qui se dissout à l'eau chaude donne un bouillon coloré et sombre. La lessive à chaud du bois donne toujours à la fin un précipité rouge qui est formé de tanins difficilement solubles. Les matières sucrées sont en très faible quantité dans le bois de quebracho ; celui-ci sera utilisé surtout pour les petites peaux qui ne subissent pas beaucoup de gonflement. Le quebracho tanne rapidement, mais le cuir tanné seulement au quebracho n'a pas toutes les qualités requises, il est boursoufflé ou spongieux ; sa couleur est d'abord claire, puis elle s'assombrit ensuite à l'air et à la lumière.

Par suite de la grande quantité de matière colorante qu'il contient et de sa faible teneur en matières sucrées, le quebracho est rarement employé seul, on le mélange avec l'écorce de chêne, de pin ou la valonée.

Pour le cuir à empeignes, on peut le mélanger avec le chêne, le saule. Un mélange de jus de quebracho à 1° B. avec un jus de mimosa à 1° 1/2 B. est indiqué pour la cuve de mise en couleur. Pour les cuirs à semelles, on doit ajouter au quebracho des substances tannantes contenant beaucoup de matières sucrées. Le mélange d'écorces de sapin et de quebracho, en parties égales, constitue une matière tannante de bonne qualité et d'un prix relativement bas.

La substance tannante du bois de quebracho est aujourd'hui largement répandue sous la forme d'extraits qu'on est arrivé à bien clarifier et à bien décolorer. Les extraits solides contiennent de 65 à 68 0/0 de matières tannantes, les extraits pâteux titrent 40 à 43 0/0 et les extraits liquides 36 à 38 0/0. L'emploi de ces extraits purs donne des cuirs qui se foncent au soleil.

44. Canaigre (1). — La Canaigre est employée depuis plus de 200 ans par les Mexicains ; les missionnaires lui donnèrent le nom de *cana-agria*, d'où est dérivé le mot canaigre. Après plusieurs essais infructueux, elle fut définitivement lancée dans le commerce, en 1885, par *The Canaigre Company*. L'autorité des professeurs Eitner de Vienne et Forbes d'Arizona la firent accepter dans la Tannerie.

Cette plante (fig. 55) est une espèce d'oscille, *Rumex hymenosepalus Torr*, poussant à l'état sauvage et en grande abondance dans les terres basses et sablonneuses du Mexique, de la Californie, de l'Arizona, du Nouveau-Mexique, de l'Utah, du Colorado, de la Louisiane et même de

(1) *Il Caneigre, Raccolta di studie Memorie*, par F. Andreis Torino (1897), ou *Marché aux cuirs* (1898) ; Jumelle, *Cultures coloniales : plantes industrielles* (1900) ; Jettmar, *loc. cit.* ; F. Malot, *La Canaigre, H. a. C.* (1900), p. 555.

l'île de Cuba et du nord de l'Italie, partout où l'humidité est modérée et où la température moyenne ne dépasse pas 20°.



Fig. 55. — Canaigre.

La Canaigre est une plante herbacée, d'environ 1 mètre de hauteur, à grandes feuilles ovales et ondulées, aiguës au sommet ; à sa base se trouve un faisceau de racines en forme de tubercules rappelant par leur aspect ceux de la patate ou du dahlia. Ce sont ces tubercules qui sont exploités.

La plante peut se reproduire, soit par graines, soit par les tubercules. Cette dernière méthode est préférée à la première qui n'a pas donné jusqu'à présent de bons résultats pour les nouvelles plantations.

Au Mexique et en Californie, la plante sort de terre vers le commencement de février ; elle croît rapidement et fleurit à la fin d'avril. Un mois plus tard, les graines sont mûres et les parties basses de la tige commencent à se faner et à sécher. Les tubercules continuent toutefois à s'enrichir en tanin jusqu'au mois de juillet.

En Amérique, on plante en septembre, de préférence dans un terrain siliceux et profondément labouré.

Une racine vit 5 ans ; pendant cette longue durée, elle semble être préservée de toute altération par suite de sa haute teneur en tanin.

Sa couleur varie généralement et semble être en relation directe avec la teneur du sol en oxyde de fer.

Au début de la végétation, la jeune racine ne présente rien de particulier, elle est mince et effilée ; ensuite, elle se renfle en son milieu, s'épaissit, fonce en couleur, et devient organe de réserve ; le tanin et l'amidon viennent s'y accumuler au fur et à mesure de leur élaboration. Dans une coupe transversale de la racine, on reconnaît un développement anormal du tissu parenchymateux ; ce dernier occupe, à lui seul, plus des trois quarts de l'épaisseur de la racine. Il est constitué de cellules polyédriques à rôles différents : les unes, les plus nombreuses, renferment des grains d'amidon et sont analogues à celles des tubercules de pomme de terre ; les autres, distribuées au hasard, contiennent une matière colorante jaune ou brune, que l'on désigne sous le nom d'*aportétine*.

La coupe microscopique traitée par la dissolution d'un sel ferrique se teinte uniformément en noir ; la zone des cellules du cambium seule reste incolore. Le tanin se trouve donc distribué dans toute la masse ; il est en dissolution dans le suc cellulaire et en quantité d'autant plus grande que la racine est plus colorée ou plus vieille. A côté du tanin et de l'amidon, il faut mentionner la présence de corps pectiques, de sucres réducteurs et de produits noirâtres ou phlobaphènes.

La feuille et la tige renferment dans leurs parenchymes de l'amidon et du tanin, mais en faible quantité.

Une racine jeune de 8 à 10 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre, montre surtout des tissus blanchâtres analogues à ceux de la pomme de terre ; elle contient peu de tanin (10 0/0) et peu de matières colorantes. La 2^e et la 3^e année, son épaisseur atteint 4 centimètres, sa teneur en tanin 28 0/0 ; la section est alors noirâtre par suite de l'abondance de matières colorantes ; puis, après la 4^e année, les tubercules se dessèchent et deviennent rugueux. D'après le D^r Trabut d'Alger, le taux du tanin s'élève dans les racines de 1 à 1,5 pour cent pendant les premiers temps qui suivent la dessiccation des feuilles et des tiges.

Les racines fraîches ont une grande teneur en eau, 60 0/0 environ, mais elles sont aussi très riches en matières amylacées et sucrées propres à se transformer en acides par fermentation. Ces racines contiennent de 1,52 à 2,71 0/0 de matières minérales, en grande partie solubles dans l'eau froide ; celles-ci, en se combinant au tanin, donnent à la peau une couleur terne et la rendent cassante ; il faut considérer comme inutilisable par l'industrie la zone supérieure de la racine qui est très riche en sels minéraux, cette portion végétale pourra servir comme bourse.

La récolte est annuelle ou bisannuelle ; pour obtenir des racines très riches en tanin il vaut mieux attendre deux ans. L'arrachage est opéré en juin avec un extirpateur ou à la main. D'après certains auteurs, un hectare de terrain bien cultivé fournit annuellement 50 à 70 tonnes de tubercules frais, soit 17 à 25 tonnes de tubercules secs ; mais les essais tentés en Algérie et en Tunisie ont donné comme rendement à l'hectare 16 tonnes de racines fraîches, ou 5 tonnes 1/2 de racines desséchées à l'air.

La dessiccation est faite au soleil ou dans des fours chauffés à 50° ; les racines sont au préalable, coupées en tranches de 5 millimètres d'épaisseur ; c'est sous la forme de tranches d'aspect plus ou moins corné et de couleur rougeâtre que l'on trouve cette matière tannante dans le commerce. La teneur des racines en matières tannantes baisse notablement par suite de la dessiccation complète ; séchées normalement, leur teneur en tanin est de 23,07 0/0 ; séchées complètement, elle n'est plus que de 23,35 0/0.

Le tanin de la canaigre est presque entièrement soluble dans l'eau froide ; cette dissolution renferme aussi des matières sucrées, des matières azotées et minérales qui en font un très bon milieu de culture pour les moisissures ; aussi sont-elles souvent envahies par les champignons dès le deuxième jour.

Dans la fabrication des extraits, les racines sont traitées par la méthode de la diffusion, exactement comme les betteraves. Par suite de la grande quantité de tanin soluble à l'eau froide qu'elle renferme, la canaigre tanne très rapidement. Elle colore le cuir en orange vif et lui communique un moelleux particulier, une contexture bien remplie avec un beau grain lisse. D'après Eitner, cette matière tannante est recommandable pour les cuirs de première qualité : cuirs de sellerie et de luxe.

En broyant la racine sèche, on obtient une très bonne matière à mêler avec les substances tannantes habituelles (écorce de chêne, de sapin, etc).

45. Sumacs (1). — Sous le nom de sumac, on désigne surtout la matière tannante provenant de la pulvérisation des feuilles du sumac de Sicile. Cependant, on comprend encore sous ce nom, toute matière tannante résultant de la pulvérisation de feuilles ; on peut presque dire que chaque région a son sumac, mais le plus important et le plus recher-

(1) Lamb et Harrison, *Sumach and its adulterants*, *Leath trad. Rev.* (1899), p. 540 ou *Bul. synd. gén.* (1901), p. 864 ; F. Blockey, *De l'analyse de quelques matières tannantes nouvelles*, *Bull. Synd. gén.* (1902), p. 414.

ché est le sumac de Sicile ; les autres servant le plus souvent à le falsifier.

SUMAC DE SICILE. — Le sumac des corroyeurs (*Rhus coriaria* L.) (fig. 56) est un petit arbrisseau de la famille des Térébinthacées, crois-



Fig. 56. — *Rhus coriaria* (Sumac de Sicile).

sant dans nos contrées méridionales, dans le midi de l'Europe, au nord de l'Afrique et qui est surtout commun en Sicile où il a été introduit par les Arabes ; les plus grandes plantations se trouvent dans les provinces au Sud-Est de Catane, d'où nous vient une des meilleures qualités. Les Sumacs de Palerme sont les plus renommés.

Les feuilles du sumac sont assez longues, composées de folioles disposées par paires (5 à 7 paires) sur la nervure centrale de la feuille qui se termine par une seule foliole (feuille imparipennée). Les folioles sont sensiblement égales, assez largement elliptiques, crénelées sur les bords, velues sur les deux faces ; leurs pétioles sont rougeâtres. Ces feuilles ont une saveur astringente bien prononcée, elles deviennent très cassantes quand elles sont desséchées.

La culture du sumac se fait au moyen de petites pousses qui sont plantées en quinconce, de bonne heure au printemps, à une distance d'environ deux pieds les unes des autres. La seconde année, on élague à une hauteur de six à huit pouces, et c'est à la troisième année que la récolte a lieu.

Les branches avec leurs feuilles sont séchées au soleil, soit dans les

champs, soit dans les granges ouvertes ; c'est dans ces dernières que l'on sépare ensuite les feuilles sèches des tiges par le battage.

Elles sont ensuite broyées grossièrement par des meules de pierre qui se suivent sur une piste circulaire. Le sumac ainsi traité est connu sous le nom de sumac en feuilles, il est généralement vendu dans cet état aux grands fabricants de sumac en poudre et aux exportateurs, mais rarement aux tanneurs.

La plus grande partie est broyée une seconde puis une troisième fois, jusqu'au moment où elle est réduite en une poudre grossière. Le sumac est alors tamisé pour le séparer des traces de bois ou des pousses-grossières qu'il peut encore contenir. Il est ensuite pulvérisé une dernière fois jusqu'à réduction en une poudre fine, puis ventilé pour le débarrasser du sable et mis en sacs pour l'exportation.

Le *sumac mâle* ou *sommaco forte* ou *mascolino*, constitue le meilleur sumac de Palerme et de son district ; le *Sumac femelle* ou *feminello* comprend les variétés les moins riches des autres régions ; il est seulement employé pour les mélanges. Dans le sumac femelle, les feuilles sont plus grandes, les branchettes plus grosses, mais le pourcentage en tanin est moindre et le sumac est d'une mauvaise couleur.

Le sumac commercial se présente sous forme d'une poudre plus ou moins fine, de couleur vert tendre tirant sur le jaune. Il a une odeur caractéristique, pénétrante, rappelant la violette.

Depuis le 14 janvier 1899, s'est fondée à Palerme une société pour l'exportation des sumacs de Sicile, ayant pour raison sociale I et V. Florio et C^{ie} (1). Elle vend le sumac-poudre en sacs de 75 kg. et le sumac-feuilles en balles d'environ 250 kg. ; les différents types de marchandise fournis sont les suivants :

Sumac en poudre extra ventilé,	qualité n ^o 1 (garanti pur) ;
» » »	qualité n ^o 2 (25 0/0 de mélange) ;
» » »	qualité n ^o 3 (50 0/0 de mélange) ;
Sumac en poudre non ventilé (pur) ;	
Sumac en feuilles extra ventilé,	qualité n ^o 1 (garanti pur) :
» » »	qualité n ^o 2 (15 0/0 de mélange) ;
» » »	qualité n ^o 3 (25 0/0 de mélange).

D'après F. Andreasch, pour pouvoir livrer le sumac à des prix peu élevés, on est arrivé à sophistiquer la plus grande partie de cette marchandise ; sur 25 échantillons, cet auteur n'en a trouvé que 3 complètement purs. On y mélange généralement des qualités inférieures : du sumac qui, durant la culture, a souffert de la pluie ou même du sumac

(1) H. a. C. (1899).

qui a déjà été employé ; on broie également avec la feuille, les branches et les pétioles qui constituent les bûchettes ; on ajoute aussi comme substance inerte un sable de couleur spéciale ; mais les fraudes les plus courantes sont l'emploi de succédanés, de faux sumacs, parmi lesquels se trouvent au premier rang, le Lentisque et le Brusca ou *Tamarix africana*, puis les feuilles broyées du *coriaria myrtifolia*, de la vigne, de l'*ailantus glandulosa*, etc.

Le bon sumac moyen contient de 22 à 24 0/0 de matière tannante, on a trouvé des échantillons titrant jusqu'à 28 0/0. Quand le pourcentage est inférieur à 22 0/0, on peut en conclure que le sumac est falsifié. Si la falsification provient de bûchettes, l'addition de quelques gouttes d'acide acétique à la solution donne une couleur rouge bien franche, dont le degré de coloration est en raison directe de la quantité de bûchettes contenues dans la poudre.

Quant à la recherche des faux sumacs, on s'est bien servi de réactions chimiques pour les déceler, mais cette méthode est longue et difficile, et il est actuellement beaucoup plus simple de pratiquer l'examen microscopique suivant le procédé de Lamb et Harisson. Ces auteurs ont indiqué pour chaque sumac et faux sumac les caractères présentés par les cuticules, après traitement à l'acide nitrique ou à la soude caustique ; parmi ces caractères, ils ont décrit la forme des cellules, la disposition des stomates et de leurs cellules annexes, les poils, etc. La séparation des cuticules des feuilles se fait très bien après l'action de l'acide nitrique dilué et bouillant ; pourtant, pour le sumac des corroyeurs, il vaut mieux faire bouillir au préalable la feuille dans une solution à 10 0/0 de soude caustique jusqu'à semi-transparence. Les cuticules séparées sont nettoyées dans de l'acide nitrique, lavées à l'eau, montées à l'eau ou à la gélatine glycéinée et examinées au microscope ; l'examen microscopique sera facilité si les cuticules sont colorées par une couleur d'aniline. La poudre de sumac traitée à chaud par l'acide nitrique dilué, puis lavée et montée, fournira par son examen microscopique des caractères suffisamment nets pour permettre de reconnaître si l'on a affaire à du sumac pur ou à du sumac mélangé à des bûchettes ou enfin à des faux sumacs.

Le sumac de Sicile, traité par la méthode de Lamb et Harisson, est nettement reconnaissable par son duvet formé de poils longs et minces (fig. 57), que l'on ne retrouve dans aucun de ses adjuvants. Outre ces poils longs, le sumac de Sicile présente également des poils plus petits, sphériques, glanduleux, que l'on retrouve chez quelques autres feuilles de Rhus (*R. glabra* et *R. cotinus*) ; à leur base, les cellules sont trian-

gulaires et rayonnent autour du point d'union des poils et de l'épiderme. Les stomates sont petits, ovales et peu nombreux ; ils sont souvent difficiles à voir.

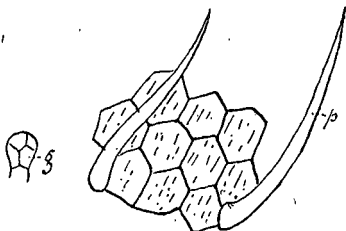


Fig. 57. — Cuticule du sumac de Sicile : *g*, poils glanduleux ; *p*, poils tecteurs caractéristiques.

Le tannin du sumac de Sicile est peu soluble dans l'eau froide ; il se décompose facilement, de telle sorte que ses bains ne peuvent pas se conserver longtemps. Le sumac donne un cuir souple et très clair, il est employé en maroquinerie pour les cuirs de chèvre et de mouton destinés à être teints.

SUMACS D'ESPAGNE. — Les sumacs d'Espagne sont peu inférieurs au sumac de Sicile ; ils sont livrés, comme le sumac du Portugal, plus ou moins falsifiés avec de l'aloès, du sable, etc.

Le sumac de Malaga ou de Priego constitue une poudre fine, chargée de petites bûchettes assez bien écrasées, souvent même mélangée à des semences. Sa couleur est vert jaunâtre, plus claire que le sumac de Sicile, son odeur est forte et rappelle celle du thé.

Le sumac de Valladolid et de Molina forme une poudre plus pâle, plus riche en bûchettes mal écrasées. Celui de Porto ou du Portugal renferme des bûchettes mal écrasées, il se présente sous forme d'une poudre grise.

SUMAC DE VENISE. — Ce sumac provient du *Rhus cotinus* dont les rameaux et le bois fournissent le fustet, riche en matière colorante jaune. Il est cultivé dans les Apennins sous le nom de *Scotino*. Ses feuilles donnent une poudre vert foncé, grenue sous les doigts, sans bûchettes et ayant une odeur de cuir tanné ; elles renferment environ 16 0/0 de tannin. Elles ne présentent pas de poils longs, mais sont pourvues de poils glanduleux à la base desquels se trouvent des cellules radiées. Les cellules de l'épiderme sont irrégulières comme forme et comme dimensions ; les stomates sont petits et peu nombreux.

SUMACS D'AMÉRIQUE. — Ils proviennent surtout du *Rhus glabra* qui pousse en Amérique comme une mauvaise herbe, recouvrant de grandes étendues de terrain. La récolte de ce sumac en Virginie atteint annuelle-

ment 8.000 tonnes; elle se fait ordinairement en juin et juillet. Des expériences faites sur sa récolte, à différentes époques de l'année, ont montré que pour avoir des cuirs blancs ou légèrement colorés, la cueillette doit se faire en juin, tandis que dans le cas où le sumac doit être utilisé en teinture, il peut être récolté en juillet. Le sumac recueilli après le 1^{er} août est plus foncé, ses feuilles contiennent moins de tanin que lorsqu'il est récolté à une époque moins avancée. D'une manière générale, ce sumac est plus foncé en couleur que le sumac ordinaire, il donne au cuir tanné une couleur désagréable jaune sombre. Il contient 26 0/0 de tanin. Il n'a pas de poils longs mais il est pourvu de poils glanduleux; les stomates sont petits, nombreux et peu distincts. Les cellules de l'épiderme sont polygonales et disposées de telle sorte qu'elles semblent s'irradier dans toutes les directions à partir d'un point où se trouve un stomate ou un poil.

SUMACS DE FRANCE. — Il provient du *Coriaria myrtifolia* que l'on désigne sous les noms de *redoux*, *redoul*, *coriaire* ou d'*herbe aux tanneurs*. Cet arbrisseau a 1 à 2 mètres; il émet de terre de nombreux rejets droits, allongés, verts, quadrangulaires, se ramifiant par faisceaux et formant ainsi des fourrés bas. Il se trouve sur les coteaux de la France méridionale exposés au midi et en Algérie. Les feuilles contiennent 6 à 8 0/0 de tanin, leur épiderme est très remarquable à cause de ses cellules grandes, saillantes et irrégulières; les stomates ont une forme particulière, ils sont elliptiques et entourés d'une cellule arrondie.

SUMAC DE SUÈDE. — Ce sumac provient de l'*Arctosaphylos (Arbutus), uva ursi*, plante rampante verte qui croît dans les sols tourbeux. Les jeunes feuilles sont inodores et ont un goût légèrement amer et astringent; elles contiennent environ 14 0/0 de matières tannantes.

Les cellules de l'épiderme des feuilles sont polygonales et irrégulières et les stomates, assez larges, sont irrégulièrement disséminés sur la surface de la cuticule; leurs cellules annexes sont larges et distinctes.

SUMAC DU CAP. — Il est très employé dans le Sud de l'Afrique comme succédané du sumac pour les cuirs légers. Il provient de l'*Osyris (Cotopoon) compressa*, arbrisseau d'environ six pieds, se trouvant dans les régions élevées. Il fournit un cuir jaune clair; sa richesse en tanin est de 23 0/0; dans le Sud de l'Afrique les feuilles sont traitées par l'eau bouillante et la liqueur seule est employée.

Dans ce sumac, les cellules épidermiques sont à peu près hexagonales, mais plus petites que celles du coriaire, elles semblent arrondies; les stomates sont très larges, distincts et munis de cellules annexes bien nettes. Ce sumac n'est pourvu d'aucun poil.

16. Lentisque (1). — Le lentisque constitue la principale falsification du sumac de Sicile; il y est mêlé dans des proportions variant de 25 à 75 0/0. Pour empêcher cette fraude qui jette un discrédit très grand sur l'une des branches les plus importantes du commerce sicilien, le gouvernement italien a promulgué, au mois d'août 1897, une loi aux termes de laquelle les expéditeurs de sumac doivent, sous les peines les plus sévères, indiquer sur les sacs ou ballots qui contiennent la marchandise, ainsi que sur les factures et feuilles d'expédition, la nature et la qualité des mélanges. Le lentisque employé en Sicile provenait surtout de Tunisie où on l'expédie soit en feuilles, soit réduit en poudre; l'effet de la loi précédente fut que l'importation du lentisque tunisien se réduisit en 1900 à 5.628 quintaux contre 70.685 quintaux en 1899. Mais cette loi semble actuellement être tombée en désuétude et la fraude continue comme par le passé; l'importation du lentisque pour le premier semestre de 1901 s'est relevée à 12.791 quintaux.

Le lentisque (fig. 58) est un arbre de plaines ou de coteaux qui forme



Fig. 58. — Lentisque avec galles.

une grande partie du maquis en Corse, en Algérie et en Tunisie; c'est un pistachier (*Pistacia lentiscus*), ayant au maximum 4 à 6 mètres de hauteur, à feuilles alternes, persistantes. Chaque feuille a de 6 à 12 folioles elliptiques, lancéolées, entières, coriaces et glabres, d'un vert sombre luisant au-dessus et d'un vert pâle mat en dessous. Ses fleurs sont en épis et donnent des drupes sèches rouges puis noires.

(1) L. Boyer. *Utilisation industrielle du Lentisque*, *Bull. synd. gén.* (1900), p. 105.

La récolte des feuilles de lentisque est une opération des plus simples. Dès le commencement de juin, on recèpe les tiges au niveau du sol au moyen d'un instrument tranchant et on les réunit en tas pour que les feuilles conservent en séchant leur couleur verte. Celles qui sont exposées directement au soleil prennent une teinte rouge qui leur enlève toute valeur.

La dessiccation demande une huitaine de jours. Un simple battage au moyen d'une gaule suffit pour détacher les feuilles des rameaux ; on les obtient exemptes d'impuretés en opérant ce battage sur une bêche. Les feuilles rouges sont éliminées et la récolte est mise en sacs pour l'exportation. L'exploitation du lentisque se poursuit jusqu'à la fin d'août. En Tunisie, l'exportation des feuilles simplement desséchées se fait principalement par les ports de Sfax et de Hammamet. Le broyage des feuilles et la ventilation se font de la même manière que pour le sumac. Le lentisque tunisien, rendu à Palerme, révient à 73-77 fr. 50 la tonne ; celui de Corse est fortement grevé par les frais de transport, de telle sorte que ce tannant étant environ moitié moins riche en matière utile que le sumac (15 0/0), l'unité de tanin se trouve grevée dans le lentisque de frais de transport deux fois plus élevés que dans le sumac.

La richesse en tanin n'est pas le seul facteur dont on doit tenir compte, la coloration des liqueurs de lentisque est plus foncée que celle du sumac ; elle est jaune brun chez les feuilles séchées à l'ombre et jaune rouge chez celles qui sont séchées au soleil. Les essais entrepris par quelques tanneurs ont montré que le lentisque n'aurait pas la valeur du sumac ; il ne donnerait pas d'aussi bons résultats et le travail serait moins beau ; par suite, son mélange au sumac de Sicile amoindrit la valeur de celui-ci.

La poudre de lentisque est vert clair ou vert grisâtre, avec une odeur pénétrante très caractéristique ; son aspect microscopique est bien différent de celui du sumac de Sicile. Elle ne présente aucun poil ; les stomates sont grands et beaucoup plus largement ovales que ceux du sumac ; les cellules annexes de ces stomates sont aussi bien développées. Les cellules épidermiques sont petites, très irrégulières comme forme et à parois très épaisses ; leur cuticule est très résistante et n'est pas altérée à l'ébullition dans l'acide nitrique fort, de telle sorte qu'un mélange de sumac de Sicile et de lentisque, soumis à l'action de cet acide bouillant, ne laissera comme résidu que le lentisque.

47. Tamarix ou brusca. — Le tamarix sert aussi fréquemment à falsifier le sumac de Sicile. Le *tamarix africana* offre beaucoup d'analogie avec les saules par son mode de végétation, par ses fruits capsulaires,

ses graines nombreuses, petites, aigrettées, par son développement au bord des eaux, par sa facile reproduction par boutures. Il se trouve particulièrement sur les sols sablonneux du littoral de la Méditerranée et le long de certains cours d'eau. En Algérie, cette espèce boise parfois à elle seule des surfaces considérables, consolidant les sables mobiles.

Les tamarix sont des arbrisseaux, quelquefois même des arbres, entièrement glabres, à rameaux effilés, allongés, à ramules très grêles ; ses feuilles sont très petites, éparses, caduques, embrassantes, en forme d'écailles imbriquées, donnant à l'arbre l'aspect des cyprès.

Les petits rameaux sont coupés en Tunisie et, après avoir été séchés, sont importés en Sicile pour servir à la falsification du sumac. Les feuilles pulvérisées produisent une poudre vert clair ou jaunâtre et contiennent environ 9 0/0 de matières tannantes.

Comme le lentisque, le brusca se reconnaît facilement dans la poudre de sumac, par l'ébullition dans l'acide nitrique et l'examen du résidu. Parmi les succédanés du sumac, aucun ne présente un épiderme semblable, il est formé d'une quantité de cellules irrégulières, ayant presque toutes la forme d'un quadrilatère. Les stomates sont aussi très petits, confus et semblent écrasés ; il n'existe aucun poil.

48. Valonées (1). — Les valonées, vallonées ou vallonnées sont les plus importants de tous les fruits tannants. Ce sont les cupules d'un chêne vert de l'Orient, désigné sous le nom de *chêne velani* ou *Quercus œgilops* (fig. 59), que l'on trouve en Asie-Mineure et dans le Sud-Est de l'Europe, dans les îles de l'Archipel.

Ces cupules (fig. 60) sont semi-sphériques ; elles sont hérissées extérieurement d'écailles bien développées et d'un gris sale, à l'intérieur elles sont gris rougeâtre ; leur épaisseur varie de 2 à 4 millimètres ; elles sont assez légères. Il est difficile de les briser surtout quand elles sont sèches, leur section est gris clair.

Quelquefois, on trouve dans les cupules des glands rougeâtres dans la partie externe et blancs dans la partie comprise à l'intérieur de la cupule. Le gland est léger et rempli d'une poussière noirâtre.

Dans le commerce, on trouve plusieurs sortes de valonées, d'après leur provenance ; les valonées de Smyrne ou de l'Asie-Mineure, celles de Mokka qui proviennent des îles grecques et de la Syrie. Smyrne et Trieste sont les deux principaux centres d'exportation de cette marchandise et c'est l'article le plus important du commerce d'exportation de la place de

(1) Planchon et Colin. *Drogues simples* ; Jettmar, *loc cit.* ; H. a. C. (1900, 1901, 1902).

Smyrne. La production en valonée, en Asie-Mineure, atteint 53.000 tonnes, représentant une valeur de 15 à 20 millions; les récoltes s'élevaient :

En 1896 à	48.000	tonnes
» 1897 à	76.000	—
» 1898 à	54.000	—
» 1899 à	85.000	—



Fig. 59. — Chêne Velani.

En 1899, Smyrne en exporte 63.000 tonnes dont 56.500 de bonne qualité et 5.900 de qualité inférieure. Ces 63.000 tonnes ont été expédiées :

50 0/0 pour l'Angleterre, l'Australie et la Hollande;
14 0/0 pour l'Autriche ;

- 12 0/0 pour la Russie ;
- 12 0/0 pour l'Italie ;
- 9 0/0 pour l'Allemagne ;
- 3 0/0 pour la France et la Belgique.

On établit différentes qualités suivant l'époque de la récolte :

- 1° Les *Chamada*, récoltés en avril à la maturité ; ils sont les plus riches en tanin ;
- 2° Les *Rhabdista*, récoltés à l'aide de perches en septembre-octobre ;
- 3° Les *Charcala* sont les fruits tombés d'eux-mêmes avec les premières pluies.

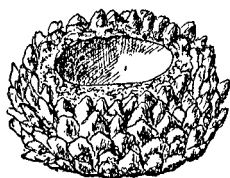


Fig. 60. — Valonée.

Les *Camatta* sont des fruits petits, non encore développés ; les *Camatina* sont plus développés mais ne sont pas encore mûrs.

Les meilleures sortes de valonée sont caractérisées par un poids spécifique plus grand, un corps plus épais et une cupule plus enveloppante. Les valonées saines et non exposées à la pluie sont de couleur claire. Une première sorte, de couleur gris clair, de taille moyenne, recouverte de petites écailles, titre 30 0/0 de tanin ; une deuxième sorte, provenant de glands plus âgés, a une couleur foncée, de grosses écailles et ne contient que 25 0/0 de tanin. Le tanin est en grande abondance dans les écailles, et sous le nom de *Drille*, *Drillo*, *Trillo*, on vend dans le commerce ces écailles séparées des cupules ; le drille peut contenir 42 0/0 de tanin. Le tanin de valonée est de qualité très estimée, il rend les cuirs fermes si on en fait un usage prudent, autrement la fleur serait dure ; la couleur du cuir à la valonée est claire et à coupe sombre. Ce tanin est presque en totalité facilement soluble ; une faible partie, environ 4 0/0, est plus difficilement soluble et ne peut être extraite qu'à l'eau chaude.

La valonée fournit un tannage relativement cher, qui n'est employé que pour les marchandises de bonne qualité, surtout pour le cuir à semelles et les courroies. On la mélange généralement avec le myrobolam, le gambier, le mimosa, le chêne, le sapin.

Un mélange de 3 parties de mimosa, 1 partie de valonée, auquel on a ajouté 1/5 de gambier, donne une substance tannante qui, au point de vue du rendement, peut atteindre 55 0/0 du poids de la peau verte.

49. Algarobilles. — Les algarobilles (fig. 61) sont les fruits d'un caroubier provenant du Chili et de l'Inde et désigné scientifiquement

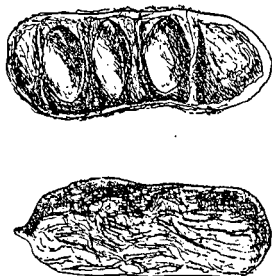


Fig. 61. — Algarobille.

sous le nom de *Balsamocarpum brevifolium*. Ce sont des gousses de 3 centimètres de longueur et de 1 centimètre d'épaisseur ; elles sont allongées, rectilignes ou arquées, cylindriques ou comprimées, arrondies aux extrémités ; leur couleur est jaune-clair ou brune.

Leur paroi est formée d'une portion médiane charnue, tandis que la portion interne est dure et forme des loges séparées, contenant quelques graines arrondies, très dures, d'un brun-rouge sombre. Lorsque le fruit est bien sec, cette paroi se résout par le frottement, en un réseau fibrillaire et en une poussière jaunâtre très riche en tannin.

Le tannin est localisé dans la paroi des gousses ; il est souvent lessivé par l'action de la pluie et c'est pourquoi on observe des différences si considérables dans les teneurs en tannin des algarobilles, qui varient de 30 à 50 0/0. Les graines sont complètement dépourvues de tannin. Sur le poids total des fruits, le tissu cellulaire comprend 23 0/0, la poussière 49 0/0 et les graines 28 0/0.

Le tannin de l'algarobille est facilement soluble à l'eau froide, il donne des jus très clairs et colore faiblement le cuir en jaune clair rougeâtre. De vieilles et mauvaises qualités de cette matière tannante, que l'on trouve en morceaux sombres et mélangés avec de la terre, donnent un cuir brun. Employée seule, la substance tannante de l'algarobille n'est pas en état de donner un bon produit, car elle fournit un cuir de couleur claire, mou et souple. Il faut toujours l'employer en mélange avec d'autres matières tannantes ; on peut s'en servir avantageusement pour la fabrication des cuirs à empeignes et surtout pour les tannages complémentaires où elle peut parfaitement remplacer le sumac.

Le prix de l'algarobille varie de 30 francs à 40 francs les 100 kilogs.

La *secunda algarobilla* est un produit de qualité moindre, c'est le fruit ramassé sur le sol, souillé de terre et partiellement altéré par l'action de l'air et de l'humidité.

50. Dividivi. — Le dividivi ou *libidibi* (fig. 62) est le fruit ou gousse du *Casalpinia coriaria*, arbre que l'on trouve dans la Colombie,

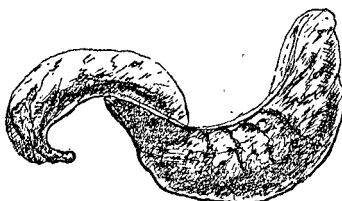


Fig. 62. — Dividivi.

le Mexique, les Antilles, le Venezuela, les Indes ; il en existe aussi au Guatemala et au Sénégal.

Ces gousses sont d'un rouge brun, elles ont 7 à 8 centimètres de longueur et 15 à 20 millimètres de largeur ; elles sont courbées en forme d'S ou de C.

Extérieurement, ces fruits ont une première enveloppe (péricarpe) brun-rouge, riche en principes résineux et astringents ; au-dessous de celle-ci se trouve une pulpe jaunâtre desséchée et au centre de la gousse est placé un endocarpe ligneux qui divise le fruit, d'une suture à l'autre, par une lame formée de fibres plates transversales. Chaque gousse a 7-8 semences dures, brunes, qui contiennent peu de tannin.

Dans le commerce, on trouve différentes variétés de dividivi de provenances diverses : Maracaïbo, Caracas, Monte-Cristo, Rio-Hache, Curaçao, etc. Les meilleures viennent de Maracaïbo et de Caracas. Savannah et Puerto-Caballo sont les principaux ports d'exportation.

Cette matière tannante offre une teneur élevée en tannin, 30 à 50 0/0, et en matières sucrées. Pour employer ce dividivi, on le concasse, puis on le passe sur un tamis ; les fragments de la couche charnue, riche en tannin, traverseront le tamis ; les membranes et les graines resteront au-dessus. La partie tamisée est épuisée à l'eau chaude pour la confection de jus.

Le dividivi tanne rapidement et a un pouvoir gonflant moyen ; il donne un cuir mou, creux, très solide, de couleur rougeâtre désagréable, même quand cette substance est employée en faible quantité. Aussi, en raison de cette couleur désagréable et malgré le bon marché de cette substance tannante, on l'emploie mélangée avec le myrobolam et la valonée.

On utilise de préférence le dividivi sous la forme d'extrait, que l'on mélange avec l'écorce de chêne et de sapin ou avec l'extrait de sapin, de manière à masquer partiellement la couleur désagréable du dividivi.

51. Teri ou tari (1). — Cette nouvelle matière tannante vient de Birmanie et de l'Inde; elle ressemble beaucoup au dividivi. Ce sont les gousses du *Cæsalpinia digyna*; elles diffèrent beaucoup en apparence du dividivi, leur enveloppe est blanche, elles mesurent de 4 à 6 centimètres de long et 1 centimètre 1/2 de large; elles contiennent ordinairement deux graines rondes. Ces graines renferment 25 0/0 environ d'une huile légèrement colorée. Dans le Burmak, on fait rôtir les gousses, qui servent de nourriture aux enfants.

Le teneur en tanin de ces gousses varie de 30 à 50 0/0; un échantillon d'Assam, analysé par le professeur Dunstan, directeur de la section scientifique de l'Imperial Institute, contenait 60 0/0 de tanin. F. Jean a analysé un échantillon de cette matière tannante provenant du Pérou, sa teneur en tanin était de 12 à 13 0/0 et les acides astringents non fixables par la peau, exprimés en acide gallique, s'élevaient à 8,36 0/0.

Le cuir tanné avec le *tari* peut très bien se comparer avec le cuir tanné au dividivi; cette substance tannante produit aussi un tannage mou, mais sa dissolution n'est pas de couleur rouge comme celle du dividivi. Le cuir tanné est de couleur très claire.

Le *tari* constitue certainement une nouvelle matière tannante importante.

52. Myrobolams (2). — Les Myrobolams que l'on désigne encore, plus justement, sous le nom de Myrobalams, sont les fruits séchés de Badamiers des forêts de Madras, du Bengale et surtout des Hauts-Plateaux de la résidence de Bombay. Ces Badamiers ou *Terminalia* comprennent les espèces *T. chebula*, *T. citrina* et *T. Bellerica*, qui fournissent chacune une variété de Myrobolams qu'on désigne sous les noms de chebule, citrin et bellerie. Le myrobolam de Birmanie ou emblic est le fruit d'une Euphorbiacée, le *Phyllanthus emblica*.

Ces fruits (fig. 63) ressemblent comme constitution à une prune; ce sont des fruits à noyau, dont la partie charnue ou pulpe se durcit par dessiccation. Extérieurement, le fruit présente des côtes longitudinales et une surface plus ou moins ratatinée par suite de la dessiccation. Jeunes et

(1) H. a. C. (1902), p. 385; Blockey, *De l'analyse de quelques matières tannantes nouvelles*, Bull. synd. gén. (1902), p. 407.

(2) Colin et Planchon, *loc. cit.*; H. a. C. (1900), p. 341; (1901) p. 227; (1902).

sains, les myrobolams sont blanc-verdâtre, plus âgés ils sont jaunes, brun sombre ou noirs ; les meilleurs sont de couleur jaune pâle, assez pleins, exempts de vers et de taches noires. Cassés et broyés avec le marteau, ils ont une cassure irrégulière et donnent une poudre colorée claire.

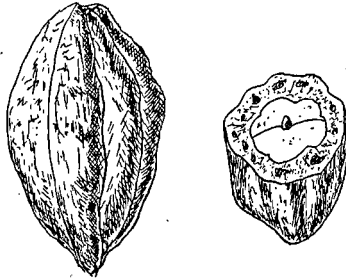


Fig. 63. — Myrobolams.

Les myrobolams de qualité inférieure se laissent pulvériser entre les doigts ; ils donnent une poudre foncée. Les myrobolams moulus ne doivent pas être amers ni salins ; en les humectant et en les frottant dans la main, ils ne doivent pas coller à la peau ; ces myrobolams en poudre sont fréquemment falsifiés et le plus souvent on ne peut déceler les fraudes que par l'analyse chimique.

Le tannin est localisé dans la pulpe qui peut en contenir de 17 à 20 0/0 ; l'amande centrale est dépourvue de tannin, mais elle renferme jusqu'à 28 0/0 d'huile, elle a une odeur de poix. Dans le commerce on trouve maintenant des myrobolams dépourvus de leur noyau et où il ne reste que la partie réellement active (1) ; ces fruits sont moulus dans des moulins spéciaux qui laissent l'amande intacte. Le poids de chaque fruit pour une bonne sorte pleine et compacte est en moyenne de 4 gr. 1/2, qui se répartissent ainsi : 2 gr. pour la chair, 2 gr. pour le noyau et 1/2 gr. pour l'amande.

Les principaux ports d'embarquement des myrobolams sont Bombay, Madras et Calcutta ; c'est en Angleterre que se trouve le marché principal de cette matière tannante. La provenance la plus appréciée est celle de Bhimlies, cette variété coûte de 17 à 21 francs les 100 kilogs ; puis viennent les variétés de Jubblepore coûtant de 16 fr. 50 à 18 fr. 50 et celles de la côte de Madras, dont le prix varie de 12 fr. 50 à 15 fr. 50 les 100 kilogs.

Lorsqu'on examine un lot de sacs de myrobolams, il ne faut pas oublier

(1) Nous avons trouvé, dans un échantillon commercial de ce produit : eau, 9,96 ; tannin, 46,9 ; non-tanins, 20,1 ; matières insolubles, 23,04.

que les fruits pauvres et légers restent à la surface du sac, les fruits lourds tombant naturellement au fond ; par suite, dans l'échantillonnage, il faut faire des prises d'essai à différentes hauteurs.

Les myrobolams citrins sont pyriformes, longs de 2,5 à 4 centimètres et d'un diamètre de 1,5 à 2 centimètres ; leur surface est luisante, brun-jaunâtre, marquée de 5 à 10 côtes longitudinales plus ou moins anguleuses ; la chair desséchée est résineuse, caverneuse, de couleur vert-brunâtre ; elle recouvre un noyau ovoïde très dur et très épais, de couleur blanchâtre, à 5 lobes obtus ; l'amande qui remplit presque complètement la cavité de ce noyau a une saveur huileuse un peu âpre suivie d'une légère amertume.

Les myrobolams chebules sont plus gros que les citrins ; leurs côtes sont aiguës, rugueuses ; ils sont généralement de couleur brun foncé, leur chair est noirâtre ; ils sont plus pesants et moins astringents que les citrins. Les myrobolams indiens, indiques ou noirs, sont probablement des chebules recueillis avant leur complet développement, ils ont le volume d'une olive ; leur surface est chagrinée, noirâtre et de couleur terne ; leur noyau est à peine développé.

Les myrobolams bellériques ont une forme ovoïde globuleuse ; ils ont la grosseur d'une noix de galle et à leur base se trouve un bec court qui n'existe pas chez les autres espèces ; leur surface est gris-rougâtre, mate, cendrée ; leur chair est poreuse et friable.

Les myrobolams emblics sont ovoïdes ou arrondis, de la grosseur d'une cerise, presque toujours en quartiers desséchés, noirâtres, irréguliers, quelquefois marqués de six côtes égales et profondes.

Le tanin est faiblement soluble et donne un bain très clair qui produira un cuir de couleur claire, jaune-vert. Le myrobolam gonflera la peau mais ne donnera pas un cuir dense. On peut l'employer soit sous forme de jus, soit en poudre ; dans ce dernier cas, il faut être très prudent car cette substance peut produire des taches sur le cuir ; cette poudre est en effet très hygroscopique, ce qui fait qu'en séjournant longtemps par un temps humide ou dans des pièces humides, elle s'agglutine et forme des masses fermes qui opposent une grande résistance à la pénétration de l'eau et du jus.

On ne peut tanner complètement avec le myrobolam, il faut le mélanger avec les écorces de chêne et de pin pour le tannage des cuirs forts à semelles et des cuirs à courroies. En ce qui concerne le tannage du cheval, si l'on ne fait pas attention à la couleur, on peut le mélanger avec l'extrait de quebracho ; dans ce cas, il donne un mélange peu coûteux et d'assez bonne qualité. On peut mélanger les jus de myrobolams avec d'autres extraits.

De cette matière tannante on retire des extraits à différents états : les extraits solides renferment 60 à 65 0/0 de tanin ; les extraits pâteux, 40 à 43 0/0 ; les extraits liquides titrent 36 à 39 0/0 de tanin.

53. Noix de Galles. — Les noix de galles sont encore désignées sous les noms de *galles d'Alep* ou de *Smyrne* suivant leurs lieux d'origine. Ce sont des productions morbides des bourgeons d'une espèce de chêne, le *Quercus infectoria*, par suite de la piqûre du *Cynips gallæ tinctoriæ*.

La femelle de cet insecte enfonce sa tarière dans les tissus des jeunes bourgeons et perce ainsi un canal au fond duquel elle place ses œufs. La galle ne commence à se développer qu'à l'éclosion de l'œuf. Dans ces bourgeons s'accablent alors une grande quantité de sucs et l'excroissance se produit peu à peu ; c'est à son centre que se trouve la larve qui subira toutes ses transformations. Le développement de la galle est étroitement lié à celui de l'insecte. Au bout de cinq à six mois, le cynips est à la dernière phase de son évolution, il creuse un chemin cylindrique allant du centre de la galle à sa périphérie et à ce moment l'insecte parfait peut s'échapper.

Les meilleures galles sont recueillies avant la sortie de l'insecte ; en cet état, elles sont lourdes, non perforées, fort astringentes, colorées en vert

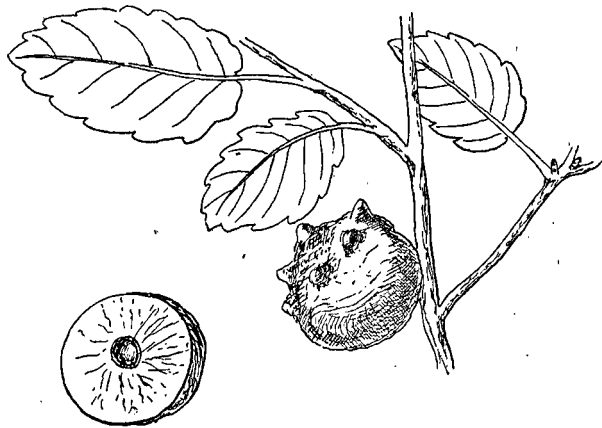


Fig. 64. — Noix de galles.

olive, elles sont désignées sous le nom de *noix de galles noires* ou *vertes*. Les galles recueillies après la sortie de l'insecte sont légères, peu astringentes, perforées et blanchâtres ; elles sont connues commercialement sous le nom de *galles blanches*.

Les noix de galles (fig. 64) sont des corps globuleux ou pyriformes de 8 à 15 mm. de diamètre ; leur surface extérieure est vert jaunâtre ou vert noirâtre, lisse et un peu luisante, couverte dans la moitié supérieure de petites tubérosités pointues et d'arêtes saillantes disposées sans ordre régulier. Elles sont dures et cassantes et se fendent sous le marteau ; la surface de cassure est finement grenue avec un aspect ciréux et lustré. Elles offrent parfois, surtout vers le centre, une structure granuleuse moins serrée ou bien elles ont une apparence radicée et sont crevassées. La coloration du tissu intérieur varie du brun pâle au jaune verdâtre foncé. Au centre de la galle se trouve une cavité limitée par une couche dure formant le noyau de la noix.

Ces noix ont une saveur acide, très astringente, accompagnée d'une certaine douceur ; elles n'ont aucune odeur bien marquée.

La teneur en tanin des noix de galles varie, suivant leur origine, de 40 à 70 0/0 ; ce tanin est localisé surtout dans les parties moyennes et périphériques. Dans le commerce, on distingue plusieurs espèces de noix de galles :

Les *noix du Levant ou de Smyrne*, avec des variétés noires, vertes et blanches ; elles sont expédiées en balles de 140 à 150 kg. ; leur richesse en tanin peut atteindre 60 0/0.

Les *noix de Mosul*, très riches en substances tannantes ; les *galles d'Alep* de 10-20 mm. de diamètre, rugueuses à leur surface et noires, contiennent de 37 à 41 0/0 de tanin ; les *galles de Morée, de Chypre, de Tripoli*, etc.

54. Knopperrn (1). — Les galles dites knopperrn (fig. 65) résultent de la piqûre du *Cynips quercus calicis* sur les jeunes fruits mous des

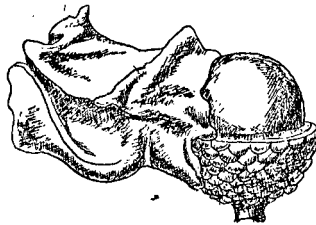


Fig. 65. — Knopperrn.

chênes européens. Cette piqûre empêche le jeune gland de se développer normalement ; des excroissances irrégulières enserrrent peu à peu le

(1) *H. a. C* (1900), p. 308 ; (1902).

gland qui finit par tomber. La galle a une forme bizarre, tourmentée, de couleur jaune brun ; sa coupe est foncée. La teneur en tanin varie suivant les qualités : les qualités très bonnes en contiennent 37 0/0, les qualités moyennes 30 0/0 et les mauvaises qualités 22 0/0.

Les galles knopperrn se rencontrent notamment dans les forêts de chênes de la Hongrie, de la Croatie et de la Slavonie ; elles sont souvent livrées dans le commerce sous le nom de *galles de Hongrie*. Leur valeur est : pour la qualité extra, 22 à 32 fr. les 100 kg. ; pour la qualité 1^a, 20 à 26 fr. les 100 kg., et pour les variétés inférieures, 9 à 12 fr. les 100 kg.

Ces galles ou gallons sont employés pour la fabrication des cuirs forts à semelles ; ils augmentent la fermeté du cuir et donnent à celui-ci une couleur sombre et une coupe brun foncé. Leur tanin est facilement soluble dans l'eau froide.

On mélange cette substance tannante avec l'écorce de pin ou avec la valonée pour le cuir fort.

55. Rove (1). — Le rove est une galle provenant de la piqûre d'un cynips sur un petit chêne de la Perse et de l'Asie Mineure ; elle est exportée surtout de Smyrne. Ces galles ont la forme d'une poire d'un rouge foncé à l'état frais, devenant de plus en plus foncé avec l'âge ; elles ont de 40 à 50 mm. de diamètre et, sur leur équateur, se trouve une couronne d'une douzaine de pointes ; leur poids moyen est de 5 gr. L'intérieur du rove a une structure caverneuse et c'est dans cette masse spongieuse que se trouve réparti le tanin ; il renferme de 25 à 30 0/0 de cette substance. Immédiatement après la récolte, on réduit en poudre, l'insecte qui se trouve dans le noyau étant une cause de perte en tanin.

Cette matière tannante est d'un rouge brun lorsqu'elle est dans de bonnes conditions et qu'elle n'est pas trop vieille ; si elle est restée trop longtemps sur l'arbre elle devient grise et perd plus de la moitié de son tanin. Elle est facilement soluble dans l'eau et produit les mêmes résultats au tannage que les autres galles. Elle se réduit en poudre très fine qui donne une belle couleur au cuir, mais le cuir tanné au rove seul n'est pas assez nourri et a un rendement trop faible. On l'emploie surtout mélangé avec l'écorce de chêne, de sapin, le dividivi. En proportion de 10 0/0 pour les cuirs à semelle, cette matière tannante donne un bon résultat, son mélange peut se faire jusqu'à une proportion de 15 à 20 0/0 pour les cuirs de dessus et les cuirs de sellerie, etc. Le rove est indi-

(1) *H. a. C.* (1902), pp. 359-370.

qué pour les cuirs refendus, à empeignes ou de genre analogue ; son assimilation est très rapide dans le recouchage.

Parmi les autres galles, nous devons citer :

Les *galles de Chine* qui proviennent de la piqûre faite par un puceron (*Aphis chinensis*) sur plusieurs sortes de sumacs (*Rhus javanica*, *osbecky*, etc.). Elles sont allongées, pyriformes ou globuliformes ; les unes ont une cassure rose, les autres ont une couleur plus foncée. Leur teneur en tanin peut s'élever jusqu'à 50 0/0.

En Algérie, on utilise aussi les galles qui se développent sur le *tamarix* et sur le *pistachier* (fig. 58).

56. Cachous. — Les cachous se présentent en masses plus ou moins considérables ; ils ne colorent pas la salive en rouge comme d'autres sucs de même apparence appelés *kinos*. Bombay, Calcutta et Singapore sont les principaux centres d'exportation de ces substances. Les cachous peuvent provenir soit d'acacias, soit de palmiers. Les acacias produisant le cachou sont : l'*acacia catechu*, qui se développe dans les forêts tropicales, dans les Indes orientales, au Bengale, à Ceylan, et l'*acacia suma* du sud de l'Inde et du Bengale. L'*areca catechu* est le seul palmier à cachou. Suivant leur origine, les cachous subissent différentes préparations.

Les cachous provenant des acacias sont surtout fabriqués par les Chinois et les Birmans munis de licences de bouilleurs de cachou. Les arbres sont considérés comme favorables lorsqu'ils ont un pied de diamètre, ce qui arrive quand ils ont 25 à 30 ans ; ils sont alors abattus, l'écorce et l'aubier sont enlevés et jetés. Après avoir été découpé en blocs de deux ou trois pieds de long, le cœur du bois rouge est fendu en fragments. Les bûches sont placées dans des jarres en terre, à orifice étroit, pleines d'eau et disposées sur un fourneau. On fait bouillir et on réduit le jus ainsi obtenu à l'état sirupeux en agitant continuellement ; on agite jusqu'à ce que la masse soit assez refroidie pour que l'on puisse la manier, on l'étend alors sur des feuilles dans un cadre de bois et on laisse solidifier par l'exposition au soleil. La masse est préalablement divisée en morceaux. Une tonne de bois préparé donne de 250 à 300 livres de cachou. Le cachou en pâte est d'un prix moins élevé que le cachou en cubes, ce dernier étant complètement sec. Le prix de cette matière tannante en masse ou en pains varie de 13 à 22 fr. les 50 kg., celui des cubes varie de 25 à 42 fr. les 50 kg., suivant les qualités.

Il existe dans le commerce deux variétés principales de cachou provenant des acacias : le cachou de Pégu et le cachou du Bengale.

La plus importante est le cachou de Pégu ou cachou de Bombay ; il forme des masses aplaties mesurant 16 à 22 cm. de longueur et 1 à 3 cm. d'épaisseur ; elles sont recouvertes de grandes feuilles. Sa substance est d'un brun rougeâtre ou d'un brun noirâtre, dure et cassante à la surface, molle et tenace à l'intérieur, du moins quand elle est d'importation récente ; la substance ancienne ou desséchée a une cassure brillante, conchoïdale et homogène, dans laquelle on observe de petites cavités qui paraissent produites par des bulles de gaz. Le cachou ne fond pas à la chaleur, il brûle sans produire de flamme et laisse alors des cendres blanches ; sa saveur est franchement astringente, très peu amère avec un arrière goût doux et légèrement aromatique.

Le cachou du Bengale se présente sous la forme de pains de 2 à 5 cm. d'épaisseur et en morceaux irréguliers formés d'un certain nombre de plaques superposées ; sa surface extérieure offre une teinte brunâtre et une consistance assez ferme ; à l'intérieur, il est ferme, grisâtre, opaque, poreux et terreux. Sa saveur est agréable, astringente, suivie d'une certaine fraîcheur.

Ces deux sortes de cachou, traitées par l'eau froide, blanchissent, se ramollissent, se désagrègent et se dissolvent partiellement ; par l'eau bouillante, elles donnent une solution brun rouge clair. Elles renferment toutes deux de la catéchine.

Les cachous provenant du palmier, l'*arcca catechu*, sont très différents des précédents, car ils ne renferment pas de catéchine ; ils fournissent une matière tannante rouge, à peine soluble dans l'eau froide ou chaude. On les retire des graines d'*Arcc* ; cette exploitation se fait surtout dans les Indes, à Ceylan. De ces graines, on retire deux extraits : un premier, le *cassou*, obtenu en faisant bouillir quelques heures des graines d'*Arcc* fraîches dans un vase en fer contenant de l'eau, et en faisant épaisir le liquide débarrassé des graines ; quant à ces dernières, partiellement épuisées, elles serviront à la confection d'un deuxième extrait ou *coury*.

Le *coury* est un cachou en boules ternes et rougeâtres, recouvertes de nombreuses glumes de riz ; sa partie centrale a une apparence terreuse gris rougeâtre ; sa saveur est très astringente, un peu amère, et laisse un arrière goût sucré qui est assez agréable.

Le *cassou* constitue le *cachou* brun noirâtre *orbiculaire* et *plat* de Ceylan et le cachou de Colombo. Il se présente sous la forme de pains ronds aplatis, sa cassure est nette, brillante, brun noirâtre. Il forme une masse homogène, translucide en lames minces ; il se broie facilement sous la dent.

Le cachou desséché contient 12 à 20 0/0 d'eau ; humide, il en renferme

40 0/0 ; sa teneur en tanin varie d'après sa teneur en eau et atteint, pour une bonne sorte, jusqu'à 60 0/0. Il ne se dissout pas complètement dans l'eau ; pour l'employer, on place les morceaux dans une corbeille et on suspend celle-ci dans un récipient plein d'eau ; de cette façon il ne se trouve dans le bain aucune substance insoluble.

Les cachous sont souvent falsifiés ; on leur ajoute des cachous de qualité inférieure ou des extraits astringents qui leur donnent une teinte foncée presque noire ; ils modifient sa saveur sucrée, en même temps ils changent la teinte du précipité obtenu par le perchlorure de fer qui, au lieu d'être vert, devient noir ou violet. Des falsifications plus grossières consistent dans l'addition de substances inertes : de l'argile, du sable et du carbonate de fer, qui sont facilement révélés par l'incinération, de la fécule décelée par un examen microscopique (le cachou pur n'en renferme jamais).

Le cachou est une bonne matière tannante se fixant rapidement, mais il fermente facilement et donne peu d'acides. Il colore le cuir beaucoup plus fortement que le gambier.

Il ne peut servir au tannage complet, mais on en fait une grande consommation en tannerie, comme complément de tannage, en mélange avec d'autres substances tannantes. Il est particulièrement employé dans le tannage des peaux travaillées en molleterie, des peaux sciées, des peaux destinées à l'empeigne. Des tanneurs l'emploient pour les cuirs lissés qu'ils nourrissent de ce tanin par l'application d'une couche sur chair.

57. Gambier (1). Ce suc tannant est un extrait des feuilles de l'*Uncaria gambir* (fig. 66), arbre qui vit dans les nombreuses îles situées à l'est de la presqu'île de Malacca.

Dans le S. W. de Singapore on coupe les feuilles de cet arbre 3 à 4 fois par an, on les jette dans de grandes chaudières en fonte pleines d'eau ; on fait bouillir une heure, puis on verse dans des baquets inclinés, on filtre et le liquide est placé dans une chaudière pour être évaporé à consistance sirupeuse ; cette masse pâteuse est versée dans des seaux où elle s'épaissit ; on la coupe en petits morceaux carrés que l'on fait sécher à l'ombre.

Dans le commerce, on le trouve soit en blocs soit en cubes ; son prix varie de 16 à 22 francs les 50 kgr. pour la marchandise en blocs et de 32 à 36 francs pour celle qui est en cubes. Quelquefois le gambier se présente sous forme de prismes allongés, c'est le gambier en aiguilles.

(1) *H. a. C.* (1900), p. 765 ; (1902), p. 358.

Il existe plusieurs variétés commerciales de gambier : 1° celle de *Singapore* qui est constituée de pains cubiques de 3 cm. de côté dont le

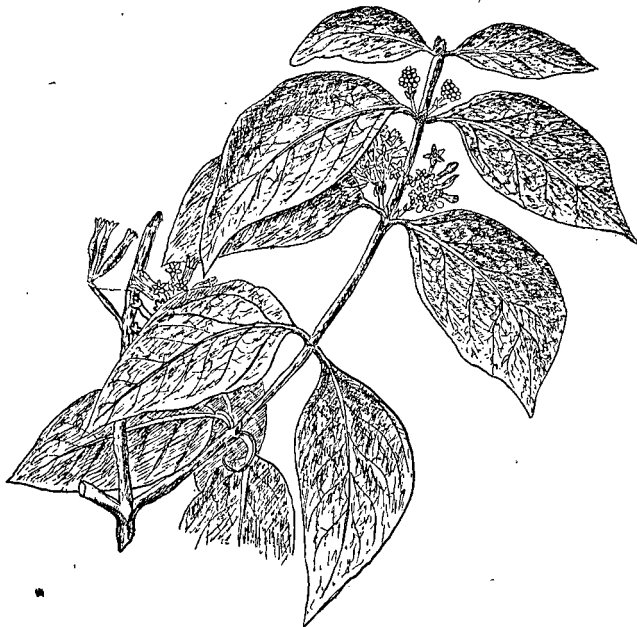


Fig. 66. — *Uncaria Gambir*.

pois est de 15 à 20 gr.; sa surface externe est brun noirâtre, l'intérieur est blanc rougeâtre; 2° la variété *brune*, en pains de 60 à 100 gr. hémisphériques et coniques de 12 cm. de hauteur; elle est brun noirâtre, sa cassure est noire et brillante; elle est entourée de feuilles de palmier; 3° la variété *jaune*, en pains carrés de 4 cm. de longueur; elle est jaune pâle, terne à l'intérieur.

Les morceaux de gambier se laissent facilement écraser sous le doigt et donnent une poudre qui, examinée au microscope, paraît composée d'une masse de petits cristaux aciculés. Son odeur est presque nulle, sa saveur est amère, astringente et laisse dans la bouche un goût frais et sucré.

Le gambier est presque insoluble dans l'eau froide, mais il est complètement soluble dans l'eau chaude et donne alors une solution brunâtre laissant par le refroidissement un dépôt assez abondant. Le gambier contient de la catéchine et une matière colorante jaune identique à la quercitine. Sa teneur en tanin varie de 35 à 47 0/0. Il est bon pour le cuir à empeigne, à harnais, pour les cuirs sciés. Il donne de la souplesse et de la ténacité, mais employé seul, il fournit un cuir mou et spongieux,

de couleur foncée. Il se mélange bien avec l'écorce de mimosa et la valonée ; un mélange de 3/4 de mimosa et 1/4 de valonée, auquel on ajoute 1/5 de son poids de gambier, donne un fort rendement. Dans les cuves de *basserie* (1) on mélange le jus de gambier avec les jus d'écorce de chêne dans une proportion de 20 0/0.

Le gambier est souvent ajouté au cachou ; Gibsen, en 1893, fournit le moyen de distinguer ces deux sucs tannants. Les caractères sur lesquels il base ses essais sont fournis par l'examen microscopique du résidu obtenu en dissolvant l'extrait, soit par un alcali, soit par de l'acide acétique à 30 0/0. Les cachous provenant exclusivement de bois sont caractérisés par des débris de fibres ligneuses et de grands vaisseaux à ponctuations aréolées ; on trouve quelquefois des poils provenant des feuilles enveloppantes, mais il n'y a jamais de tissus parenchymateux dissociés. Au contraire, le gambier provenant de feuilles, présente de nombreuses cellules parenchymateuses plus ou moins dissociées, des poils à base plus ou moins recourbée et munie de nombreuses ponctuations bien distinctes ; ces poils proviennent du calice et de la corolle de l'*Uncaria gambir*.

58. Kinos. — Les kinos sont extraits d'un grand nombre de végétaux, entre autres de *Pterocarpus* et d'*Eucalyptus*. Ils s'écoulent de ces arbres par des fissures naturelles ou artificielles faites au moment de la floraison. Le suc qui s'écoule sèche à l'air et au soleil. Les kinos sont en blocs irréguliers d'une couleur brun rougeâtre foncé, leur fracture est luisante ; ils colorent la salive. Les kinos renferment jusqu'à 60 0/0 de tanin et 20 0/0 de gomme soluble.

Il existe dans le commerce un très grand nombre de variétés :

Les kinos d'Afrique ou kinos du Sénégal proviennent du *Pterocarpus erinaceus* ;

Les kinos du Bengale ou kinos de Pales sont retirés du *Butea frondosa* ;

Les kinos d'Amérique et de la Jamaïque proviennent du *Cocoloba* ;

Les kinos de Colombie sont extraits de *Rhizophora* ;

Les kinos d'Australie proviennent d'*Eucalyptus* ;

Les kinos de Malabar ou d'Amboine sont retirés du *Pterocarpus marsupium* ;

Parmi les kinos australiens (2), l'*Iron bark* et le *Ribbon gum* paraissent contenir des quantités appréciables de tanin, 65 à 73 0/0, les autres

(1) Voir *Méthodes de Tannage*, chap. V.

(2) F. A. Blockey. *De l'analyse de quelques matières tannantes nouvelles*. *Bull. synd. gén.* (1902), p. 403.

renferment une forte proportion de fibres ligneuses et d'autres matières insolubles.

Les kinos australiens sont recueillis ordinairement par les bûcherons, car on les trouve à l'état visqueux dans les cavités du bois, ils durcissent bientôt et deviennent cassants par exposition à l'air et au soleil. On en obtient aussi de petites quantités par incision des écorces d'arbres vivants et évaporation à siccité du liquide visqueux qui en coule. D'autres espèces de kinos sont le *red*, le *robite* ou *flooded* gomme-résine de l'*Eucalyptus rostrata*.

§ 3

CHIMIE DES TANINS

59. Action de la chaleur sur les tanins. — L'action de la chaleur sur les différents tanins peut donner naissance soit à de l'acide pyrogallique ou pyrogallol (tanins pyrogalliques), soit à de la pyrocatechine (tanins catéchiques), soit enfin à un mélange des deux (tanins mixtes).

On peut étudier l'action de la chaleur sur un tanin en employant le procédé suivant dû à Trimble : On chauffe 1 gr. de tanin parfaitement sec avec 5 gr. de paraffine pendant une demi-heure, vers 200 à 240° ; après refroidissement, on élimine la paraffine par l'éther de pétrole, on reprend le résidu par l'eau, la solution aqueuse est épuisée par l'éther qui dissout le pyrogallol et la pyrocatechine ; on évapore à sec la liqueur éthérée, le résidu est dissous dans l'eau, on filtre. La solution ainsi obtenue sert pour déterminer la nature des produits qui ont pris naissance par l'action de la chaleur.

Dans le cas où l'on reconnaît la présence simultanée du pyrogallol et de la pyrocatechine (tanins mixtes), il est probable que l'on a un mélange de deux tanins de nature différente.

CARACTÈRES ANALYTIQUES DU PYROGALLOL OU ACIDE PYROGALLIQUE

C^6H^3 $\begin{cases} \text{OH (1)} \\ \text{OH (2)} \\ \text{OH (3)} \end{cases}$. — Le pyrogallol à l'état de pureté se présente sous forme

d'aiguilles fusibles à 133°, solubles dans 2 p. 1/4 d'eau à 13° ; solubles également dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, la glycérine ; insolubles dans le chloroforme et l'éther de pétrole.

En présence d'alcali, il absorbe rapidement l'oxygène de l'air, sa couleur passant successivement à l'orangé, au brun et au noir; cette propriété le fait employer pour le dosage de l'oxygène dans l'air. Il se forme dans cette oxydation, un peu d'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'acide acétique et des substances brunes indéterminées.

Soumis à l'action de la chaleur vers 250°, il perd une molécule d'eau et se transforme en un corps amorphe noir insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, de formule $C^6H^4O^2$ et désigné sous le nom d'*acide métagallique* (1).

En présence d'un sel ferreux, le pyrogallol donne un précipité blanc, soluble en présence d'une trace de sel ferrique. La solution ainsi obtenue, de couleur bleue, vire au rouge par les acides pour redevenir bleue par neutralisation exacte avec l'ammoniaque. S'il y a excès d'ammoniaque, la solution devient rouge améthyste.

Une solution aqueuse d'acide pyrogallique est colorée en brun par de très faibles quantités d'acide azoteux. Les azotites donnent la même réaction en présence de l'acide sulfurique faible; de l'eau renfermant 1/50000 d'azotite de potassium se colore encore en brun (2). Avec l'eau de chaux, il donne une coloration rouge virant rapidement au brun.

Le pyrogallol réduit le permanganate de potasse, la liqueur de Fehling, les sels d'or, d'argent, de mercure et de platine. L'oxydation du pyrogallol par le permanganate ou l'azotate d'argent, l'acide chromique, etc., donne naissance à la *purpurogalline* $C^{20}H^{16}O^9$. Pour effectuer cette réaction, on prépare une solution contenant par litre, 60 gr. de permanganate de potasse et 55 gr. d'acide sulfurique concentré. On ajoute ce mélange avec précaution à de l'acide pyrogallique dissous dans une faible quantité d'eau, en évitant une élévation trop forte de température. Il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique et il se dépose des flocons cristallins d'un beau rouge orangé qui sont constitués par de la purpurogalline.

Une solution à 1 0/0 de gomme arabique à laquelle on ajoute 0,2 0/0 de pyrogallol, se colore en jaune et laisse déposer après quelques heures des aiguilles cristallines, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et le chloroforme, se colorant en bleu par l'ammoniaque et par les alcalis caustiques ou carbonatés. D'après Struve (3) cette combinaison est identique avec la purpurogalline.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide picrique additionné d'un peu d'eau, de

(1) Pelouze. *Ann. Chim. Phys.*, t. LXIV, p. 361.

(2) Schönbein. *Zeitsch. für anal. chem.*, t. I, p. 319.

(3) *Ann. Chem.*, t. CLXIII, p. 160.

l'acide pyrogallique, il se produit une combinaison des deux acides qui cristallise en larges feuilles et noircit rapidement à l'air (1).

Le furfurool, mélangé avec de l'acide pyrogallique, donne, par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, une belle substance d'un bleu indigo que l'eau dissout avec une couleur verte et que l'acide chlorhydrique reprécipite en flocons bleus (2).

En mélangeant une solution d'acide pyrogallique avec une solution bouillante d'émétique, on obtient par refroidissement du pyrogallate d'antimoine sous forme de petites feuilles nacrées blanches, inaltérables à 130°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'acide chlorhydrique étendu (3).

Le pyrogallol ne précipite pas les alcaloïdes et la gélatine.

CARACTÈRES ANALYTIQUES DE LA PYROCATÉCHINE $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (2) \end{matrix}$. — La pyrocatechine se présente sous la forme de prismes orthorhombiques fondant à 110-115° (Wagner), à 116° (Zwenger), à 111° (Eissfeldt-Buchner).

Elle se sublime un peu au-dessus de cette température en lames brillantes. Elle bout entre 240 et 245°.

Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et presque insoluble dans le benzène à froid.

Ses solutions dans les alcalis et les carbonates alcalins exposées à l'air se colorent en vert, puis en brun et en noir.

Les sels ferreux sont sans action sur elle ; avec le chlorure ferrique elle donne une coloration vert foncé passant au rouge par l'addition d'ammoniaque, de potasse ou d'eau de baryte.

Elle réduit facilement la liqueur de Fehling, le chlorure d'or, le chlorure de platine, les sels d'argent.

Elle ne précipite pas la gélatine et les alcaloïdes.

60. Décomposition des tanins par les acides dilués. —

Les tanins chauffés avec les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués, sont décomposés et peuvent donner naissance aux produits suivants :

- 1° à de l'acide gallique ;
- 2° à de l'acide ellagique ;
- 3° à des anhydrides des acides tanniques qui sont de couleur rouge et que l'on désigne encore sous le nom de *phlobaphènes* ;

(1) De Luynes. *Compt. Rend.*, t. LXVII, p. 636.

(2) Baeyer. *Ber.*, t. V, p. 280.

(3) Rosing. *Compt. Rend.*, t. XLIV.

4° à du glucose.

Pour étudier cette action, on chauffe le tanin ou son sel de plomb à 100° C. pendant une heure en tube scellé ou dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, avec de l'acide chlorhydrique à 2 0/0.

On laisse refroidir très lentement et on filtre.

La liqueur filtrée est épuisée à l'éther qui enlève l'*acide gallique*. Le précipité qui reste sur filtre renferme du chlorure de plomb (si l'on a opéré avec le sel de plomb), de l'acide ellagique et des phlobaphènes. Le chlorure de plomb peut être éliminé par lavage à l'eau bouillante, puis les *phlobaphènes* par lavage à l'alcool froid. L'*acide ellagique*, moins soluble dans l'alcool froid, reste comme résidu de couleur jaune pâle ou fauve que l'on dissout dans l'alcool bouillant d'où il cristallise par refroidissement.

La liqueur aqueuse primitive débarrassée de l'acide gallique par l'épuisement à l'éther est additionnée, après neutralisation par la soude, d'acétate basique de plomb afin de précipiter le tanin non décomposé et les matières colorantes; on filtre et dans la liqueur filtrée on caractérise le glucose, s'il y a lieu, par la liqueur de Fehling.

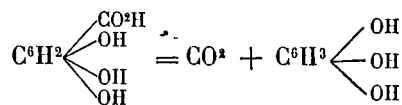
PROPRIÉTÉS ET CARACTÈRES ANALYTIQUES DE L'ACIDE GALLIQUE



tout formé dans un certain nombre de végétaux, mais il est difficile de démontrer rigoureusement si ce corps préexiste dans le végétal ou s'il provient simplement de la décomposition du tanin pendant les manipulations d'extraction.

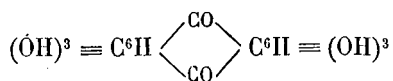
L'acide gallique, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, se présente sous forme d'aiguilles blanches ou blanc jaunâtre contenant une molécule d'eau de cristallisation.

Ces cristaux perdent leur eau vers 120° puis ils fondent vers 230°, mais à partir de 210° ils commencent à perdre de l'anhydride carbonique en donnant du pyrogallol :



cette transformation s'accroît d'ailleurs au fur et à mesure que la température s'élève et il reste un résidu d'acide métagallique qui est d'autant plus fort que la température a été élevée plus rapidement.

Chauffé doucement avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique se transforme en *acide rufigallique* ou hexaoxyanthraquinone :



par soudure de deux molécules d'acide gallique après élimination de deux molécules d'eau.

Cet acide rufigallique se précipite sous forme de cristaux rouges lorsqu'on verse le résultat de la réaction précédente dans un excès d'eau (1).

L'acide gallique est inodore et possède une saveur acide, il se dissout dans 130 p. d'eau froide et dans 3 p. d'eau bouillante. Il est également soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther (2,5 0/0 à 15°).

La solution d'acide gallique ne précipite ni les alcaloïdes, ni la gélatine, mais mélangée avec de la gomme, elle précipite la gélatine.

Si l'on abandonne au contact de l'air une solution d'acide gallique dans l'alcool, en présence de potasse caustique (2 mol. pour 1 mol. d'acide gallique), il se dépose un sel de potasse qui, décomposé par un acide, donne une matière colorante de constitution inconnue (2), la *galloflavine* $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{O}^9$.

Le perchlorure de fer donne avec l'acide gallique une coloration bleu foncé qui disparaît à l'ébullition. Le sulfate ferreux pur ne donne rien en solution étendue, mais il se forme un précipité blanc en solution concentrée, le précipité devient rapidement noir par oxydation au contact de l'air.

Le cyanure de potassium donne avec l'acide gallique une coloration rouge qui disparaît par le repos, mais reparait par agitation (3). Cette réaction caractérise très nettement l'acide gallique.

Ce dernier réduit les sels d'or, d'argent, mais non la liqueur de Fehling. Il décolore le permanganate de potasse.

PROPRIÉTÉS ET CARACTÈRES ANALYTIQUES DE L'ACIDE ELLAGIQUE $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8 + 2\text{H}^2\text{O}$. — L'acide ellagique, appelé autrefois *acide bezoàrdique*, préexiste dans un certain nombre de produits tannifères comme les noix de galle, la racine de tormentille, l'écorce de racine de grenadier, la gousses de divi-divi, l'écorce de pin, etc. La formule de constitution de l'acide ellagique n'est pas encore établie d'une manière certaine.

Schiff (4) d'une part et Henninger (5) d'autre part, considèrent l'acide

(1) Robiquet. *Ann. Chim.*, t. XIX, p. 204.

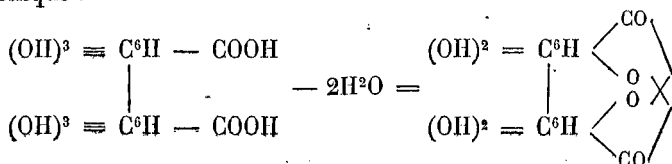
(2) R. Bohn, *Badische. Monit. Quesn.* (1886), p. 1112; R. Bohn et C. Græbe, *Ber.* XX (1887), p. 2327.

(3) Sydney-Young. *Ber.* XVI, p. 2691.

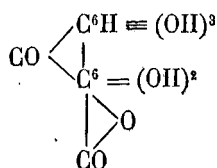
(4) Schiff. *Ber.* (1879), p. 1333.

(5) Henninger. *Dict. Wurtz*, 1^{er} sup., p. 678.

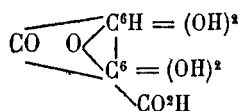
ellagique comme un anhydride interne d'un acide hexaoxydiphényldicarbonique :



Barth et Goldschmidt (1) qui, d'après leurs expériences, croyaient à l'existence de cinq fonctions phénoliques dans la molécule d'acide ellagique, admettaient la formule :

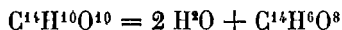


Enfin MM. Goldschmidt et Jahoda (2) ont reconnu dans la suite que l'acide ellagique ne contenait que 4 oxhydriles phénoliques et ont admis la formule



Quoi qu'il en soit, l'acide gallique peut être transformé en acide ellagique par l'action d'oxydants comme l'acide arsénique et l'iode (3).

L'acide ellago-tannique que nous étudierons plus loin et qui existe en fortes proportions dans les écorces de grenade, les divi-divi, les myrobolans, peut se transformer en acide ellagique par simple déshydratation lorsqu'on chauffe vers 110° sa solution aqueuse (4) :



L'acide ellagique se présente sous forme d'une poudre cristalline, jaunâtre, insipide, insoluble dans l'éther, à peine soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'alcool.

Séché à l'air ou sur l'acide sulfurique, il retient deux molécules d'eau de cristallisation, à 100° il ne perd que très lentement cette eau, mais à 110-120° il se déshydrate complètement.

(1) Barth et Goldschmidt. *Ber.* (1879), p. 1237.

(2) Goldschmidt et Jahoda. *Mon. f. chem.* 13, p. 49.

(3) Griessmayer. *Ann. chem.* t. CLX, p. 40.

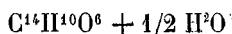
(4) Lœwe. *Zeitsch. analyt. chem.* (1875), p. 35.

Il se colore au contact du perchlorure de fer en bleu vert ou bleu noir.

Si on l'additionne d'acide azotique nitreux puis d'un peu d'eau, il se produit une coloration rouge sang (1).

PROPRIÉTÉS DES PHLOBAPHÈNES. — Les phlobaphènes sont des anhydrides de certains acides tanniques appartenant généralement à la série catéchique et prenant naissance, comme nous l'avons indiqué, par l'action des acides dilués sur ces tanins. Ils peuvent d'ailleurs prendre naissance soit simplement sous l'influence d'une ébullition prolongée, soit par l'action de la chaleur sous pression, soit enfin en versant dans l'eau froide un extrait alcoolique ou un extrait aqueux du tanin fortement concentré ; dans ce dernier cas, le tanin semble incapable de reprendre de l'eau et se précipite sous forme d'un composé rouge.

Böttinger (2) a décrit le phlobaphène de l'acide quercitannique et lui attribue la formule



d'après cet auteur, il existerait normalement dans l'écorce de chêne, mais il prendrait surtout naissance par l'action des acides étendus sur l'acide quercitannique.

Il se présente en grumeaux d'un rouge brun, insolubles dans l'acide acétique, un peu solubles dans le phénol bouillant et la glycérine, plus solubles dans l'alcool, les alcalis étendus, le borax.

La solubilité des phlobaphènes dans l'eau dépend de leur degré de déshydratation ; un même tannin peut en effet donner plusieurs anhydrides par perte de 1, 2, 3 molécules d'eau (3), on constate alors que par exemple, le tanin primitif et son premier anhydride sont solubles dans l'eau, tandis que le dernier est insoluble. Les premiers anhydrides solubles constituent la majeure partie des matières colorantes des substances tannantes (4) ; ils fonctionnent d'ailleurs comme de véritables tanins vis-à-vis de la peau et de la gélatine, ceci nous explique pourquoi il est

(1) Griessmayer. *Ann. chem.*, t. CLX, p. 40.

(2) *Liebigs Ann. chem.*, t. CCH, p. 269 ou *Bull. soc. chim.*, XXXV, p. 616 (1880).

(3) D'après Etti (*Monasth für Chem.*, t. I, p. 262 et t. IV, p. 512), l'acide quercitannique $C^{17}H^{16}O^9$ pouvait perdre successivement, 1, 2, 3, 4 molécules d'eau pour 2 molécules d'acide en donnant des anhydrides de formule



(4) Signalons à ce sujet les travaux d'Armand Gautier, sur les matières colorantes du vin, qui se conduisent, d'après cet auteur, comme de véritables tanins qu'il désigne sous le nom d'*acides œnoliques*.

impossible de décolorer par exemple l'extrait d'écorce de hemlock sans faire baisser considérablement le titre en tanin.

Suivant Illasiwetz (1), le phlobaphène du pin et celui du quinquina, donnent, sous l'influence de la potasse fondante, de l'acide *protocatéchique*

chique C^6H^3 $\begin{cases} \text{COOH (1)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{OH (5)} \end{cases}$; d'autres phlobaphènes, ceux de la racine de

fougère, de ratanhia, de marron d'Inde, etc., donnent en outre de la

phloroglucine C^6H^3 $\begin{cases} \text{OH (1)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{OH (5)} \end{cases}$.

SUR LA PRÉSENCE DU SUCRE DANS LES VÉGÉTAUX TANNANTS. — Nous avons signalé précédemment que l'action des acides étendus sur certains tanins donnait naissance à des produits sucrés, réduisant la liqueur de Fehling, que nous admettrons constitués par du glucose, bien que ce dernier corps n'ait pas été caractérisé et isolé à l'état de pureté.

Les données expérimentales déterminant les relations qui existent entre le tanin proprement dit et le glucose dans les végétaux font à peu près défaut.

D'après Illasiwetz (2), les acides tanniques ne rentrent pas dans les glucosides proprement dits, mais viennent se ranger en grande partie parmi les *gummides*, dérivés de la dextrine, qui, par hydratation sous l'influence des acides étendus, se transformeraient en glucose.

Cette hypothèse de Illasiwetz semble surtout se baser sur ce fait que les tanins saccharogènes sont amorphes tandis que la plupart des glucosides proprement dits sont cristallisés.

Signalons enfin que Gunther a montré que les solutions de tanin sont dextrogyres. Ce fait a été confirmé par Ugo Schiff (3) qui trouva que tous les dérivés de l'acide gallo-tannique naturel sont dextrogyres, tandis que l'acide synthétique obtenu comme nous le verrons plus loin est inactif.

REMARQUE. — Procter (4) propose de classer les tanins, d'après la nature des produits qu'ils engendrent par l'action des acides étendus, comme l'indique le tableau ci-dessous :

Les tanins bouillis avec de l'acide sulfurique donnent :

I. $\begin{cases} \text{du glucose;} \\ \text{des phlobaphènes, qui, fondus avec} \\ \text{de la potasse, donnent de l'acide} \\ \text{pyrocatéchique et :} \end{cases} \begin{cases} \text{du phloroglucol, (gambier, kino, ca-} \\ \text{chou, quebracho, etc.);} \\ \text{des acides gras (café, fougère mâle, etc.)} \end{cases}$

(1) *Zeitsch. für chem.*, t. III, p. 483.

(2) Illasiwetz. *Beziehungen zw. Gerbsäure, glucoside, phlobaphène u. Harze* *Sitzb. Ak. Wiss. Wien*, LV, p. 575 (1867).

(3) Schiff. *Gazz. chim.* (1895), II, p. 437 et 21 nov. (1896).

(4) Procter, *Leather Industries Laboratory book*, p. 48.

- | | | | |
|--------|--|---|---|
| II. { | des phlobaphènes ;
des acides gallique et ellagique ;
pas de glucose : | { | (Ecorce de chêne, bois de châtaignier, valonées).
Ce sont probablement des mélanges de tanins de la 1 ^{re} classe et des suivantes. |
| III. { | pas de phlobaphènes, mais des
acides gallique et ellagique : | { | (Noix de galles, myrobolans, sumac, divi-divi, écorce de grenade).
Ce sont probablement des mélanges de tanins des deux dernières classes. |
| IV. { | de l'acide gallique seulement | { | Acide gallo-tannique pur (ne donne pas la fleur du cuir). |
| V. { | de l'acide ellagique seulement | { | Acide ellago-tannique pur (donne la fleur du cuir). |

Bræmer (1) a également proposé une classification très voisine de la précédente et basée sur l'action des acides dilués et celle de la chaleur (2).

61. Préparation des tanins à l'état de pureté. — Il est difficile de donner une méthode générale de préparation des tanins purs, étant donné que les impuretés qui les accompagnent peuvent varier d'un végétal à un autre ; nous savons d'ailleurs que deux tanins différents peuvent se trouver réunis dans une même plante.

Nous décrirons cependant quelques méthodes qui, dans beaucoup de cas, donnent des résultats satisfaisants.

PREMIÈRE MÉTHODE (Pelouze). — Cette méthode a été appliquée par Pelouze pour l'extraction de l'acide gallo-tannique de la noix de galle.

La noix de galle finement pulvérisée, est traitée dans un appareil à épuisement par de l'éther commercial à 56° (contenant par conséquent d'assez notables proportions d'eau et d'alcool). Le liquide obtenu se divise en deux couches, une couche supérieure éthérée, renfermant des matières colorantes, de l'acide gallique, de l'acide ellagique, etc., une couche inférieure aqueuse riche en tanin. On évapore dans le vide cette dernière, à une température qui ne doit pas dépasser 100°.

On répète sur le résidu ainsi obtenu, un nouvel épuisement afin de le purifier.

DEUXIÈME PROCÉDÉ. — On épuise la substance tannante à l'alcool et on concentre ensuite la solution alcoolique à une douce chaleur. La liqueur ainsi obtenue est traitée successivement par de petites quantités d'acétate de plomb. Les premières et les dernières portions du précipité

(1) Bræmer. *Les Tannoïdes. Thèses de la Fac. de Méd. et de Pharm.* Lyon (1870).

(2) Voir également : Körner. *Beitrag zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei* (Freiberg), p. 49.

sont recueillies à part par filtration et rejetées car elles contiennent des matières colorantes et des impuretés. Le précipité moyen constitué par du tannate de plomb est filtré et lavé rapidement ; on le met en suspension dans l'eau et on le traite par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète du plomb à l'état de sulfure de plomb. La solution aqueuse qui renferme le tanin est évaporée à une douce chaleur dans un vide partiel jusqu'à consistance sirupeuse, puis séchée sur l'acide sulfurique dans le vide.

TROISIÈME PROCÉDÉ (*Villon*) (1). — On laisse digérer la matière tannante pilée ou déchiquetée avec de l'alcool à 90° dans un appareil à reflux, pendant une heure à l'ébullition. La liqueur alcoolique est décantée et évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse pour recueillir l'alcool, puis à sec dans une capsule. Le résidu sec est repris par l'éther acétique à la température de 50°. La liqueur obtenue, filtrée, est étendue de la moitié de son volume d'eau et précipitée par l'acétate de zinc ammoniacal, préparé en faisant dissoudre de l'acétate de zinc dans l'ammoniaque du commerce étendue de la moitié de son volume d'eau. Le commencement du précipité est rejeté ainsi que celui de la fin ; on ne conserve que le précipité intermédiaire qui constitue les 2/3 du précipité total. L'acétate de zinc ammoniacal ne précipite dans ces conditions que le tanin à l'état de tannate de zinc, tous les autres corps tels que l'acide gallique, l'acide ellagique, les phlobaphènes, les matières albuminoïdes, les principes pectiques, etc., restent dissous.

Le précipité de tannate de zinc, recueilli sur un filtre, est lavé à l'eau ammoniacale puis à l'eau distillée. Il est ensuite mis en suspension dans l'eau, à laquelle on ajoute une solution d'acide oxalique en quantité suffisante pour précipiter tout le zinc. On porte vers le voisinage de l'ébullition en agitant. Le zinc passe à l'état d'oxalate de zinc insoluble et le tanin se dissout dans la liqueur. Celle-ci est évaporée après filtration jusqu'à consistance sirupeuse au bain-marie à 50 ou 60°, en s'aidant du vide ; puis dans le vide seul en présence d'acide sulfurique. Pour l'avoir complètement pur, on reprend le résidu de l'évaporation par l'éther acétique et on évapore à l'étuve à douce chaleur.

QUATRIÈME PROCÉDÉ (*Trimble*) (2). — Ce procédé est basé sur la solubilité des tanins dans l'acétone ; appliqué à l'extraction du tanin de l'écorce de chêne, il était conduit de la manière suivante :

L'écorce en poudre était épuisée à l'acétone par une macération de 48 heures, à raison de 1 litre environ d'acétone pour 1 kilogramme d'écorce.

(1) *Villon. Compt. Rend.* (1886).

(2) *Trimble. The Tannins*, p. 78.

On filtrait rapidement, on lavait à l'eau pour entraîner l'acétone retenue par l'écorce et on distillait la liqueur au bain-marie dans le vide pour éliminer le solvant. Le résidu sec était dissous dans une petite quantité d'eau chaude ou d'alcool à 93°. On filtrait, puis on étendait d'eau froide suffisamment pour précipiter les impuretés, on filtrait à nouveau et on extrayait le tanin de la solution aqueuse par additions successives d'éther acétique. La solution dans l'éther acétique était évaporée par distillation sous pression réduite et le tanin purifié à nouveau par dissolution dans l'eau, épuisement à l'éther acétique et distillation dans le vide. Le résidu sec était enfin traité par l'éther absolu qui dissolvait des traces de résines et d'autres impuretés.

Le tanin ainsi obtenu était très légèrement coloré et parfaitement soluble dans l'eau.

CINQUIÈME PROCÉDÉ (*Sisley*) (1). — Sisley a remarqué que, si l'on ajoute une quantité suffisante d'éther à une solution concentrée de tanin (2) (à 12 0/0 au moins), il se formait après le repos 3 couches distinctes ;

1° Une couche supérieure éthérée ne renfermant pas ou très peu de tanin, mais contenant les matières colorantes et un peu d'acide gallique.

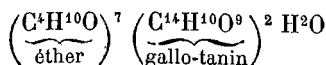
2° Une solution aqueuse saturée d'éther, renfermant encore du tanin, la majeure partie des matières colorantes, de l'acide gallique, de l'acide ellagique, du glucose, etc.

3° Une couche inférieure visqueuse très dense, peu colorée, qui est une solution saturée de tanin dans l'éther aqueux et contenant les 3/4 du tanin de la solution primitive. Cette dernière couche paraît être une véritable combinaison, car elle se produit avec dégagement de chaleur (une solution de tanin à 50 0/0, agitée avec de l'éther, s'échauffe tellement que l'éther entre en ébullition).

Cette couche visqueuse renferme environ :

Ether.....	38
Tanin.....	49
Eau.....	13
	100

elle semble correspondre à la formule



(1) Sisley. *Monit. Quesn.* (1894), p. 196 ou *Bul. Soc. chim.* (1893), p. 453.

(2) Acide gallo-tannique.

Cette combinaison insoluble n'est pas miscible à l'éther ; elle se dissout dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, l'alcool méthylique. Elle est insoluble dans le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole et, propriété remarquable, elle ne dissout pas l'acide gallique, l'acide ellagique et le glucose.

En se basant sur les faits que nous venons d'énoncer, Sisley décrit une méthode d'obtention du tanin pur qui consiste :

1° à préparer une solution aussi riche que possible en tanin et pauvre en impuretés ;

2° à en extraire le tanin par l'éther ;

3° à purifier la combinaison étherée ;

4° à extraire le tanin de la combinaison étherée par évaporation dans le vide sec.

Voici quel est le mode opératoire qu'il emploie pour l'extraction du tanin de la galle de Chine :

On choisit dans une belle partie de galle de Chine, les plus beaux morceaux, ceux qui sont translucides et peu colorés ; on les concasse et on les ventile pour éliminer les chenilles très colorées qui sont enfermées dans les noix ; puis, à l'aide d'un canif, on enlève les parties internes et externes des morceaux de galle afin d'obtenir des fragments aussi blancs que possible. Ils sont concassés, puis on les lave rapidement pour enlever la poussière qui les souille.

On en remplit un flacon à large ouverture muni à la partie inférieure d'une tubulure à robinet et l'on verse par-dessus, de manière à couvrir les morceaux de galle, de l'eau distillée bouillie et refroidie ; on abandonne de 36 à 48 heures dans un endroit frais, le tanin se dissout dans l'eau par diffusion et, au bout de ce temps, on soutire une solution très riche en tanin, marquant 14° B^é, à peine colorée.

Afin d'éliminer les dernières traces de matières colorantes, on ajoute à cette solution 15 gr. par litre d'acétate de plomb dissous dans un peu d'eau, on agite violemment et on filtre sur du molleton. On obtient ainsi une solution de tanin marquant 10° B^é et à peine colorée en jaune paille.

Cinq litres de cet extrait sont traités par 1.700 cc. d'éther pur. On agite vivement et on laisse reposer ; après six heures de repos, on soutire à l'aide d'un entonnoir à robinet la couche inférieure.

Pour la purifier, on la dissout dans le moins d'eau possible ; on la lave par trois fois avec de l'éther pur, qui lui enlève les dernières traces d'impuretés qu'elle pouvait contenir ; enfin, on l'étend sur des plaques de verre et on la dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Le produit de l'évaporation, pulvérisé très fin, passé au tamis de soie n° 120, est repris par l'éther anhydre et desséché dans le vide jusqu'à poids constant.

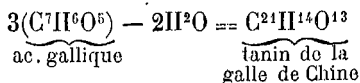
Le tannin ainsi préparé est parfaitement blanc, soluble en toutes proportions dans l'eau, et donnant des dissolutions aqueuses, même très concentrées, parfaitement incolores et limpides; il ne possède pas d'odeur, précipite en blanc pur par l'acétate de plomb. Il ne contient pas trace de glucose et est intégralement absorbé par la poudre de peau.

§ 4

ÉTUDE DES PRINCIPAUX TANINS

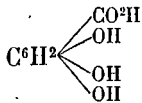
62. Acide gallo-tannique. — L'acide gallo-tannique se rencontre dans les noix de galle de chêne, les Knopperrn, dont il constitue l'élément principal; on le trouve également mélangé avec l'acide ellago-tannique dans les myrobolans, divi-divi, sumac, écorces de grenade, etc.

Jusqu'aux travaux d'A. Gautier, on admettait l'identité entre le tannin des noix de galle et celui des galles de Chine. Ce chimiste a montré (1) que ce dernier était, non un anhydride digallique comme l'acide gallo-tannique, mais un anhydride trigallique, provenant de l'élimination de deux molécules d'eau dans trois molécules d'acide gallique.



CONSTITUTION. — La constitution de l'acide gallo-tannique a été établie par Schiff (2) à partir de l'acide gallique, réagissant sur l'oxychlorure de phosphore POCl^3 .

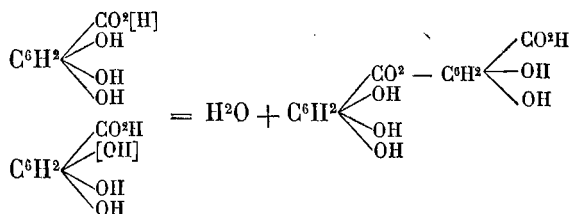
Si nous considérons une première molécule d'acide gallique :



(1) A. Gautier. *Bul. Soc. chim.*, XXXII, p. 619 (1879).

(2) H. Schiff. *Ber.*, IV, pp. 231, 967 ou *Bul. Soc. chim.*, XV, p. 5 et XVI, p. 498 (1874); *Ber.*, V, p. 291, 437 ou *Bul. Soc. chim.*, XVIII, p. 23 (1872); *Ber.*, V, p. 661 et VI, p. 26 ou *Bul. Soc. chim.*; XVIII, p. 329 et XIX, p. 369 (1872-73); *Ann. chem.*, CLXXIII p. 171 ou *Bul. Soc. chim.*, XXIV, p. 224 (1875); *Ber.*, XI, p. 346, 2033 (1878); *Ber.*, XII, p. 33 et XIII p. 454 (1879-80); *Ann. chem.*, CCXLV, p. 35 (1887).

elle peut réagir, en présence de l'oxychlorure de phosphore fonctionnant comme déshydratant, sur une deuxième molécule d'acide gallique en donnant naissance à un éther ou anhydride digallique se formant avec élimination d'une molécule d'eau, comme l'indique l'équation suivante :



D'après Schiff, le corps obtenu dans cette réaction serait absolument identique à l'acide gallo-tannique extrait de la noix de galle de chêne, et, en particulier, il se transformerait intégralement en acide gallique par l'action des acides dilués.

Remarquons que, théoriquement, il doit exister trois isomères de l'acide gallo-tannique synthétique de Schiff, suivant la position occupée par l'oxhydrile étherifié dans la deuxième molécule d'acide gallique. On ignore encore actuellement quel est celui des trois isomères possibles qui prend naissance dans la réaction.

La synthèse précédente et, conséquemment, la formule de l'acide gallo-tannique, n'ont pas été étudiées et confirmées depuis la publication des travaux de Schiff, de telle sorte que la constitution de l'acide gallo-tannique que nous venons d'indiquer n'est pas universellement admise.

L'acide gallo-tannique extrait des noix de galle de chêne, soumis à l'action des acides dilués, donne toujours des traces de glucose et d'acide ellagique ; c'est pourquoi Strecker (1) considérait le tanin de la galle de chêne comme un glucoside et Hlasiwetz (2) comme un gumide. Ces considérations, combattues par Schiff, ne sont pas encore élucidées d'une manière parfaite (3).

PROPRIÉTÉS. — L'acide gallo-tannique se présente sous forme d'un corps amorphe légèrement jaunâtre, à réaction faiblement acide et à saveur astringente.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, la glycérine, l'éther acétique, l'acétone, les mélanges d'alcool et d'éther. Il est insoluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole, l'éther pur. Il est précipité de ses solutions par le sel marin, l'alun, le borax, les acides minéraux.

(1) Strecker. *Ann. Chem.*, t. LXXXI, p. 248 ; *Ann. Chem.*, t. XC, p. 328.

(2) Hlasiwetz, *loc. cit.*

(3) Voir à ce sujet : Schiff. *Gazz. chim.* (1895) II, p. 437 ; Schiff. *Gazz. chim.*, (1896) 21 novembre.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond vers 210° et se décompose en donnant de l'anhydride carbonique, du pyrogallol et de l'acide métallique.

Il est inaltérable à l'air sec, mais, dans un milieu humide, il absorbe de l'oxygène, dégage de l'anhydride carbonique et se transforme partiellement en acide gallique. Cette décomposition est activée en présence d'une trace d'alcali. Chauffé avec les acides dilués, il se transforme en acide gallique par hydratation.

Il précipite la plupart des sels métalliques en donnant des corps diversément colorés : on obtient un précipité *blanc* avec les sels de chaux, de baryte, de magnésie, de zinc, d'antimoine, d'étain ; *jaune* avec les sels de plomb, de mercure, de cobalt, de bismuth ; *rouge* avec les sels d'urane, de tantale, d'osmium ; *vert* avec les sels de platine ; *bleu foncé* avec les sels de fer.

Il réduit le permanganate de potasse, les sels d'or, d'argent, la liqueur de Fehling.

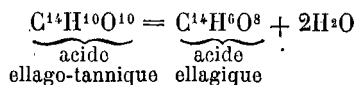
Il précipite l'émétique, la gélatine, l'albumine, l'empois d'amidon, les sels d'alcaloïdes.

Fermentation de l'acide gallo-tannique. (voir p. 231).

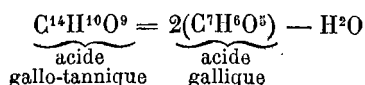
63. Acide ellago-tannique. — L'acide ellago-tannique existe probablement dans tous les tanins qui donnent sur la surface de la peau après tannage le dépôt blanc d'acide ellagique que nous avons désigné sous le nom de *fleur* (tels sont les divi-divi, les myrobolans, l'écorce de grenade, etc.).

L'acide ellago-tannique a été étudié par Lœwe (1) qui l'a isolé des gousses de divi-divi.

Lœwe reconnaît à ce tanin la plupart des propriétés de l'acide gallo-tannique, mais, traité en tube scellé par les acides étendus, il fournit exclusivement de l'acide ellagique ; en outre, l'acide ellago-tannique n'est pas un anhydride de son produit de dédoublement, mais un hydrate provenant de la fixation de deux molécules d'eau sur l'acide ellagique :



Dans le cas de l'acide gallo-tannique on avait inversement :



(1) Lœwe, *Zeitschr. analyt. chem.*, XIV, p. 35 ou *Bul. Soc. chim.*, XXIX, p. 416 (1875).

Les expériences de Læwe n'ont pas été confirmées par Fridolin (1) qui, dans l'action des acides dilués, trouve non seulement de l'acide ellagique, mais encore de l'acide gallique. Il constate dans cette réaction l'absence de glucose et assigne au tanin séché à 100° la formule $C^{54}H^{46}O^{36}$ et $C^{34}H^{30}O^{38}$ pour le corps séché dans l'exsiccateur.

D'après Fridolin, la distillation pyrogénée de l'acide ellago-tannique donne naissance à du pyrogallol.

D'après Procter, la réaction de l'acide nitreux, que nous décrirons à propos de la recherche qualitative des tanins, est caractéristique de l'acide ellago-tannique.

64. Acide cachoutannique. — On désigne sous le nom d'acide cachoutannique, le tanin du cachou et du gambier. Bien qu'il existe de grandes différences au point de vue du tannage entre ces deux substances, on admet cependant que leurs tanins sont identiques et que les caractères qui les séparent sont dus aux impuretés qui les accompagnent. Au point de vue pratique, on considère le tanin du gambier comme moins astringent et plus facilement éliminable du cuir par des lavages à l'eau.

En même temps que l'acide cachoutannique, on rencontre en fortes proportions, dans le cachou et le gambier, des principes très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, se distinguant nettement du tanin et désignés sous le nom de *catéchines* (2).

CATÉCHINES. — On peut extraire facilement la catéchine à l'état de pureté du cachou jaune en pains. Pour cela, le cachou est réduit en poudre, puis épuisé à l'eau froide qui entraîne l'acide cachoutannique. Le résidu est alors traité par huit fois son poids d'eau bouillante, la catéchine se sépare de la solution filtrée par refroidissement. Les cristaux sont alors recueillis, essorés, puis redissous dans l'eau pure. La liqueur ainsi obtenue est filtrée sur le noir animal puis additionnée peu à peu de sous-acétate de plomb. On rejette les premières portions du précipité qui sont colorées ; on le recueille ensuite et on le lave parfaitement à l'eau distillée. Ce précipité est alors mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre à chaud, la catéchine se sépare par refroidissement, il suffit de la faire cristalliser une seconde fois dans l'eau distillée bouillante.

(1) Fridolin, *Dissertatio. Dorpat* (1884).

(2) On remarque souvent sur les parois des cuves et sur le cuir, dans le cas de tannage au gambier, des efflorescences blanches constituées par de la catéchine. Ce dépôt est surtout abondant lorsqu'on introduit dans les cuves des liqueurs chaudes de gambier qui abandonnent la catéchine par refroidissement.

La catéchine ainsi préparée se présente sous forme de fines aiguilles blanches à l'éclat soyeux et nacré, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa solution aqueuse précipite l'albumine, le sous-acétate de plomb, le chlorure mercurique ; elle réduit l'azotate d'argent ammoniacal, mais elle est sans action sur l'émétique, la gélatine, les alcaloïdes.

Elle décolore le permanganate de potasse en s'oxydant ; il en résulte une cause d'erreur dans la détermination du tanin par la méthode de Lowenthal dans les gambiers et les cachous ; de même, elle est partiellement absorbée par la poudre de peau, ce qui occasionne des erreurs très accentuées dans le cas d'un dosage effectué au moyen de cette substance.

Les données chimiques permettant d'établir la formule et la constitution des catéchines sont encore très incertaines.

A. Gautier (1) décrit, comme espèces distinctes, les catéchines que l'on extrait des différentes variétés de gambier et de cachou.

C'est ainsi qu'il a obtenu les corps suivants :

Variétés	Formules	Points de fusion	
Cachou du Bengale.....	$C^{42}H^{36}O^{16}$	140°	
Bois d'acajou.....	$C^{42}H^{34}O^{16}$	164-165°	
Cachou jaune.....	$C^{42}H^{36}O^{16}$	188-190°	
Cachous divers.....	$C^{40}H^{30}O^{16}$		
Gambier {	A.....	$C^{40}H^{30}O^{16}, 2H^2O$	204-205°
	B.....	$C^{42}H^{38}O^{16}, H^2O$	176-177°
	C.....	$C^{40}H^{30}O^{16}, H^2O$	163°

Liebermann et Tauchert (2) ont obtenu la catéchine anhydre en aiguilles visibles à l'œil nu, en la faisant cristalliser dans l'éther acétique. Ils lui attribuent la formule $C^{24}H^{20}O^9$. Cristallisée dans l'eau bouillante, ils admettent la composition $C^{24}H^{20}O^9, 5H^2O$.

Etti (3) admet que les cachous extraits du gambier et du pégou renferment une seule et même catéchine ayant pour formule $C^{18}H^{18}O^8$ après dessiccation à 100° ; cette catéchine fond à 140° sans être altérée dans ses propriétés.

(1) A. Gautier. *Bul. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 447 ; t. XXX, p. 567 ; *Compt. Rend.*, t. LXXXV, p. 752 ; t. LXXXVI, p. 668.

(2) Liebermann et Tauchert, *Ber.* (1880), p. 694.

(3) Etti. *Mon. chem.*, t. II, p. 547.

Chauffée à 150-160°, elle perd de l'eau et se transforme en un premier anhydride $C^{36}H^{34}O^{15}$, corps brun rougeâtre, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool faible.

A 170-180°, ce premier anhydride perd une nouvelle molécule d'eau et se convertit en un deuxième anhydride $C^{36}H^{32}O^{14}$.

A 190-200°, le deuxième anhydride fond à son tour et perd une molécule d'eau en donnant le troisième anhydride $C^{36}H^{30}O^{13}$.

Chauffée à 140° avec de l'acide sulfurique dilué, la catéchine donne de la phloroglucine C^6H^3 $\begin{cases} \text{OH (1)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{OH (3)} \end{cases}$, de la pyrocatéchine C^6H^4 $\begin{cases} \text{OH (1)} \\ \text{OH (2)} \end{cases}$ et des traces du troisième anhydride.

Avec l'acide chlorhydrique étendu à 180°, elle donne des traces de pyrocatéchine et des proportions notables du troisième anhydride.

Par fusion de la catéchine avec la potasse on obtient, suivant la durée de l'opération, de la phloroglucine, de la pyrocatéchine ou de l'acide

protocatéchique C^6H^3 $\begin{cases} \text{COOH (1)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{OH (4)} \end{cases}$.

CONSTITUTION DE L'ACIDE CACHOUTANNIQUE. — En raison des incertitudes qui existent encore sur la constitution des catéchines et sur les relations de ces dernières avec l'acide cachoutannique, il a été impossible d'établir jusqu'à présent la formule de ce tanin. On admet généralement qu'il est constitué par un des anhydrides ou par un mélange d'anhydrides de la catéchine (Lœwe (1), Etti (2)).

A. Gautier (3) considère l'acide cachoutannique comme un produit d'oxydation des catéchines.

L'acide cachoutannique soumis à la distillation sèche fournit de la pyrocatéchine. Il en est d'ailleurs de même pour les catéchines.

65. Acide quercitannique. — L'acide quercitannique constitue le tanin de l'écorce de chêne.

Il peut en être retiré par le procédé de Trimble déjà décrit.

L'étude de l'acide quercitannique, au point de vue de sa constitution, est encore moins avancée que celle des tanins qui précèdent, malgré les longs travaux de Lœwe et surtout ceux d'Etti et de Böttinger. Ces savants, d'après leurs recherches conduites parallèlement pendant plus

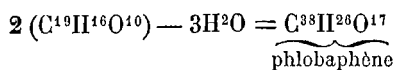
(1) Lœwe. *Zeitschr. analyt. chem.*, t. XIII, p. 113 (1874).

(2) Etti. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien.* (II) t. LXXIV, p. 335 ou *Bul. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 464 et t. XXXVII, p. 253 (1877-1880).

(3) A. Gautier, *loc. cit.*

de dix ans, sont arrivés à des résultats différents sur la nature et la formule de ces principes.

Dans ses premières recherches, Bœttinger (1) considère le tanin de l'écorce de chêne (*Quercus robur*) comme un glucoside qui, par l'acide sulfurique étendu, se transformerait en un phlobaphène de formule $C^{14}H^{10}O^6 + 1/2 H^2O$ identique à celui qui préexiste dans l'écorce et en un mélange de dextrose et de quercite. Dans des travaux plus récents (2), le même auteur semble abandonner cette idée, il assigne à l'acide quercitannique la formule $C^{19}H^{16}O^{10}$. Cet acide, par perte d'eau, donnerait le phlobaphène d'après l'équation :



Par l'action de la poudre de zinc, ce phlobaphène fournirait de la pyrocatechine et, par la potasse fondante, de l'acide protocatéchique, de l'acide acétique et des traces de phloroglucine. Il donne des dérivés heptacétylés et heptabenzoylés et une série de dérivés bromés. Bœttinger le regarde comme l'agent tannant essentiel du tan.

Toujours d'après le même savant, l'acide quercitannique donne avec le brome, un dérivé bibromé insoluble (3) caractérisant d'ailleurs le tanin des écorces (4). Il donne un dérivé pentacétylé et renferme le groupement CO-ClI³.

D'accord avec Etti, il admet la nature kétonique de l'acide quercitannique et il le rattache à l'acide gallo-tannique ou à un isomère de celui-ci.

D'après Etti, il existe dans l'écorce du *Quercus robur* un principe tannique de formule $C^{17}H^{16}O^9$ (5), qui coexiste avec l'acide ellagique déjà signalé par Oser (6) et par Læwe (7) et avec l'acide gallique déjà trouvé par Johanson (8). L'acide quercitannique fournit, par chauffage en tube scellé ou avec l'acide sulfurique étendu, quatre anhydrides, dont l'un $C^{34}H^{30}O^{17}$ est identique avec le phlobaphène qui préexiste dans l'écorce. L'acide quercitannique n'est pas un glucoside et le glucose signalé par

(1) Bœttinger, *loc. cit.*, voir Phlobaphènes; Bœttinger. *Ber.*, t. XIV, p. 1590 et 2390 ou *Bull. soc. chim.*, XXXVIII, p. 20 (1814).

(2) Bœttinger. *Ber.*, t. XV, p. 2710 (1883); *Ann. chem.*, t. CCXL, p. 330 ou *Bull. soc. chim.*, XLIV, p. 878 (1887).

(3) Bœttinger. *Ber.*, t. XV, p. 2710 (1883).

(4) Etti. *Ber.*, XVII, p. 1820 (1884); Bœttinger. *Ann. chem.*, t. CCXL, p. 330 (1887).

(5) Etti. *Mon. f. chem.*, t. I, p. 262 (1880).

(6) Oser. *Sitzb. Ak. Viss. Wien.*, t. LXXII, p. 165 (1875).

(7) Læwe. *Zeitsch. analyt. chem.*, t. XXII, p. 208 (1881).

(8) Johanson. *Dissert. Dorpat* (1875).

Böttlinger et d'autres savants provient de la présence dans l'écorce de la lévuline (1).

Etti a également extrait du *Quercus pubescens* un autre acide quercitannique (2), auquel il attribue la formule $C^{20}H^{20}O^9$, présentant beaucoup d'analogies avec le tanin de l'écorce de *Quercus robur* ($C^{17}H^{16}O^9$).

Trimble (3) a montré que les différences que l'on observe entre les propriétés des tanins des diverses variétés d'écorce de chêne sont plutôt dues à une purification incomplète qu'à une différence de constitution.

L'analyse élémentaire d'un grand nombre de tanins provenant d'espèces différentes d'écorce de chêne lui a donné comme moyenne :

$$C = 59,79 \qquad H = 5,08 \qquad O = 33,13$$

Ces nombres correspondent à la formule attribuée par Etti à l'acide quercitannique du *Q. pubescens* ($C^{20}H^{20}O^9$).

Trimble a également reconnu la pyrocatéchine parmi les produits provenant de l'action de la chaleur sur ce tanin et l'acide protocatéchique dans ceux provenant de l'action de l'acide chlorhydrique dilué ou de la potasse fondue. Il résulte donc de là que l'acide quercitannique est un tanin catéchique.

66. Acide quebrachotannique. — Arata (4) a étudié, sous le nom d'acide quebrachotannique, un acide tannique qu'il a extrait du bois de *Quebracho colorado*.

C'est un corps amorphe, de couleur fauve et de saveur astringente, peu soluble dans l'eau froide, l'éther, mais soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther acétique. Par la distillation sèche, il fournit de la pyrocatéchine ; par la potasse fondante, il se dédouble en phloroglucine et en acide protocatéchique. Sous l'influence de l'acide sulfurique, il donne une substance rouge insoluble et une matière cristalline soluble dans l'éther qui se dédouble à son tour en phloroglucine et en acide protocatéchique.

L'acide quebrachotannique colore le perchlorure de fer en vert, coloration qui passe au rouge sombre très rapidement. C'est un réducteur énergétique ; il précipite l'émétique, la gélatine, l'albumine. Il répond à la formule $C^{26}H^{27}O^{10}$. Sa composition centésimale et ses réactions le rapprochent des acides cachoutannique et kinotannique. Il est associé à une

(1) Etti. *Ber.* XIV, p. 1826 (1881).

(2) Etti. *Mon. f. chem.*, t. IV, p. 512 (1883); Etti. *Ber.*, *loc. cit.*

(3) Trimble, *loc. cit.*

(4) P. Arata. *Ann. Soc. scientif. Argentinea*, Buenos-Ayros (1879) ou *Jahresb. Forts. chem.* (1879), p. 906.

catéchine spéciale, que l'auteur désigne sous le nom de *quebrachoïne* et dont il dériverait par déshydratation de la même manière que l'acide cachoutannique dérive de la catéchine. Ce n'est pas un tanin glucosidique.

Le tanin du quebracho est désigné par Villon (1) sous le nom d'acide aspidospermatannique, laissant entrevoir ainsi qu'il provenait de l'*Aspidosperma quebracho* ou *quebracho blanc*, ce qui n'est pas exact.

Notons que l'écorce de ce dernier végétal est très riche en alcaloïdes.

67. Tanin du sumac. — On désigne en tannerie sous le nom de sumacs, les feuilles de plusieurs espèces du genre *Rhus*. Le plus estimé est le sumac de Sicile (*Rhus coriaria*).

Stenhouse (2) admet l'identité entre les tanins du sumac et de la noix de galle, en se basant sur l'analogie des produits de dédoublement et de décomposition ignée.

Wagner (3) rejette cette opinion et prétend que les différents sumacs fournissent de la pyrocatechine à la distillation sèche, entrant par conséquent dans la classe des tanins physiologiques.

Bolley et Bøehr (4) ont obtenu au contraire du pyrogallol par l'action de la chaleur sur le sumac de Sicile.

Gunther (5) déclare que le tanin du sumac se comporte vis-à-vis des réactifs comme celui de la noix de galle et n'en diffère que par des caractères secondaires.

Løwe (6) regarde le tanin du sumac de Sicile comme identique à l'acide gallotannique, mais il admet que les autres espèces peuvent renfermer un acide tannique différent.

68. Tanin du bois de chêne. — D'après Bøettinger (7), le bois de chêne renferme un tanin particulier répondant à la formule $C^{15}H^{12}O^9 + 2H^2O$; il perd ces deux molécules d'eau à 135° et peut être considéré comme un éther méthylidigallique ($C^{14}H^{10}O^9, CH^3$). Il fournit, par déshydratation, un phlobaphène différent de celui de l'écorce.

(1) Villon. *Traité prat. de la fabric. des cuirs*, p. 41 et 69.

(2) Stenhouse. *Philosoph. Magazine* (3) t. XXII, p. 417 (1843).

(3) Wagner, *loc. cit.* (1866); *Dingler's*, t. CCV, p. 137 (1872).

(4) Bolley et Bøehr. *Bul. Soc. chim.*, X, p. 76 (1868).

(5) Gunther. *Dissert. Dorpat* (1871), ou *Zeitsch. analyt. chem.*, X, p. 359.

(6) Løwe. *Zeitsch. analyt. chem.*, XII, p. 126.

(7) Bøettinger. *Ber.*, XX, p. 761 ou *Bull. Soc. chim.*, XLVIII, p. 398 (1887); Bøettinger. *Ann. chem.*, CCXXXVIII, p. 368 ou *Bul. Soc. chim.*, XLIX, p. 539 (1887).

69. Tanin du bois de châtaignier (*Acide castanéotannique*).

— Il a été isolé par Nass (1) à partir de l'extrait de bois de châtaignier sous forme d'un produit peu coloré répondant à la formule $C^{17}H^{18}O^{10}$.

Chauffé avec l'acide sulfurique en tube scellé, il fournit un phlobaphène et des cristaux d'acide ellagique, mais pas de glucose.

Par la potasse fondante, il donne de l'acide protocatéchique.

Villon (2) assigne à l'acide castanéotannique la formule $C^{27}H^{18}O^{12}$.

§ 5

FERMENTATIONS DES JUS TANNANTS

70. Généralités. — Les jus tannants proviennent de l'épuisement à l'eau des matières tannantes, en vue de la préparation des extraits ou de l'alimentation des cuves de basserie.

En dehors du tanin qui constitue la partie principale des corps en dissolution, ces jus contiennent :

1° Des substances sucrées, des hydrates de carbone comme les dextrines, l'amidon, les gommes, etc., (voir chap. IV), des graisses et des matières albuminoïdes ;

2° Des substances provenant de modifications du tanin, comme les phlobaphènes, les matières colorantes, etc ;

3° Des matières minérales contenues dans les végétaux : phosphates, chlorures, etc.

D'après leur composition, nous voyons donc que ces jus constituent des milieux de culture dans lesquels vont se développer de nombreux micro-organismes (moisissures, levures, bactéries, etc.), qui vont provoquer des fermentations.

On peut distinguer dans l'ensemble du phénomène, les fermentations particulières suivantes :

1° Le tanin, sous l'influence d'un certain nombre de moisissures, peut donner naissance à de l'acide gallique (*fermentation gallique*) ou à des produits de dédoublement plus simples.

2° Les substances sucrées et certains hydrates de carbone, sous l'influence combinée de levures et de bactéries spéciales, vont subir toute

(1) Nass. *Dissert. Dorpat*, p. 40.

(2) Villon. *Traité de la fabric. des cuirs*, p. 44.

une série de transformations, qui aboutiront à la formation d'acides de la série grasse : acide acétique, acide lactique, etc. Dans les trains de basserie, la transformation des jus doux fraîchement préparés en jus acides est le résultat de ces *fermentations acides*.

Dans la pratique, ces phénomènes peuvent se compliquer par suite de l'introduction des peaux en tripe dans les jus tannants. Ces peaux modifient la nature des jus tannants, par suite de la présence de matières albuminoïdes d'origine animale et elles entraînent toujours avec elles des agents de la *fermentation putride*.

Parmi ces trois fermentations, les fermentations acides sont seules utiles puisqu'elles permettront, pendant le travail de basserie, de gonfler les peaux en tripe, de terminer leur purge de chaux (v. chap. V) et de les préparer ainsi à recevoir dans de bonnes conditions l'action du tannin. Quant à la fermentation gallique, elle peut déterminer des pertes très notables en tannin ; en outre, la multiplication rapide des moisissures qui la produisent empêchent le développement des bactéries acides.

Il est inutile d'insister sur les pertes en substance dermique que peut occasionner la fermentation putride.

Nous examinerons d'abord en particulier la fermentation gallique, qui a été étudiée sur le tannin de la noix de galle. Cette fermentation a été l'objet d'un certain nombre de travaux, parmi lesquels il faut retenir ceux de Van Tieghem et, plus récemment, ceux de Fernbach et de Pottevin, qui ont complètement élucidé le mécanisme de ce phénomène.

Nous exposerons ensuite les expériences d'Hænlein sur la fermentation acide des jus d'écorce de pin, puis nous insisterons principalement sur les remarquables travaux d'Andreasch, qui comprennent l'ensemble des fermentations des jus tannants.

71. Fermentation gallique. — Fréquemment, des moisissures se développent sur les solutions de tannin exposées à l'air ; elles affectent la forme de petites taches s'accroissant progressivement, ou bien encore présentent l'apparence d'un duvet filamenteux. Ces moisissures peuvent être cultivées dans une solution de tannin pur additionnée de 1/1000^e de nitrate d'ammonium ; dans ce cas, le tannin est décomposé, fournissant le C, l'H et l'O nécessaires au développement du champignon, tandis que l'Az est pris au nitrate. La décomposition du tannin, au lieu d'être totale, est quelquefois incomplète et peut s'arrêter à la formation d'acide gallique ; cette réduction du tannin en acide gallique par l'action de moisissures est désignée sous le nom de *fermentation gallique*.

Scheele a le premier montré, en 1786, que les noix de galle s'altéraient

avec le temps en donnant de l'acide gallique ; mais il croyait que cet acide existait tout formé dans les noix de galle et que la putréfaction le mettait simplement en évidence.

Pelouze, en 1833, prouva que l'acide gallique ne préexistait pas dans les noix et que sa production avait toujours lieu en présence de l'air ; il admettait, par suite, que le tanin se transformait en acide gallique par une simple oxydation.

En 1837, Robiquet observa, au contraire, que la transformation s'opérait en vase clos et provenait non pas d'une oxydation mais de l'action d'un ferment.

Van Tieghem, en 1868, a mis en évidence la cause et le mécanisme de cette fermentation.

Van Tieghem (1) démontra qu'en l'absence de moisissures il ne se forme aucune trace d'acide gallique dans les solutions de tanin. A l'abri de l'air ou dans l'air stérilisé, une solution de tanin se conserve indéfiniment. Si dans les solutions stérilisées on ensemence des moisissures, en même temps que celles-ci s'accroissent, il se produit de l'acide gallique. Dans toutes les solutions de tanin où il se forme de l'acide gal-

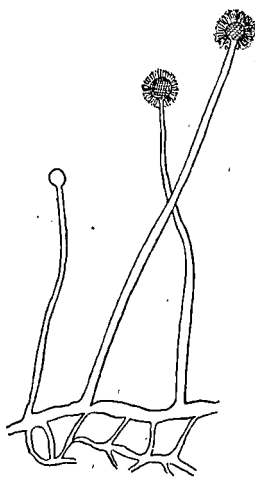


Fig. 67. — *Aspergillus niger*.

lique, on voit apparaître, soit ensemble, soit séparément, différentes espèces de moisissures. Parmi celles-ci, les plus fréquentes, sont : l'*Aspergillus niger* (fig. 67), (*Sterigmatocystis nigra*), rendu célèbre par les belles

(1) Van Tieghem, *Ann. sc. nat. Botanique* (1868) ; Duclaux, *Chimie biologique*, *Encycl. Frémy* ; Duclaux, *Traité de microbiologie*, t. IV, p. 540.

recherches de Raulin (1) et la moisissure verte ou *Penicillium glaucum* (fig. 68).

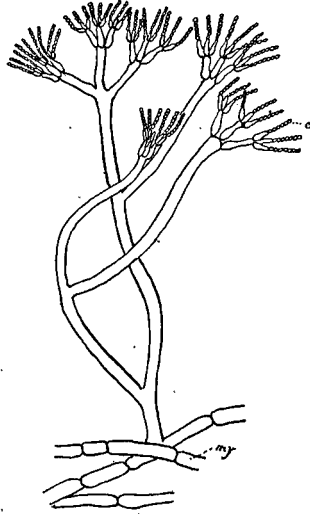


Fig. 68. — *Penicillium glaucum* : *my*, mycelium ; *c*, conidies.

L'air est nécessaire pour le développement de ces champignons, mais la quantité d'oxygène absorbée est très faible, elle est égale, d'après Van Tieghem, à la moitié du poids de mycélium produit et par suite à $1/2000^e$ du tannin transformé ; il ne peut donc être question ici d'une oxydation du tannin.

Les aliments minéraux sont aussi indispensables, mais dans le tannin commercial, les impuretés minérales suffisent pour le développement des moisissures. Les matières antiseptiques, comme l'acide phénique, la créosote, arrêtent la croissance du mycélium et par suite la formation d'acide gallique.

Van Tieghem ayant trouvé du glucose à côté de l'acide gallique, admettait que dans la fermentation gallique, le tannin se dédoublait et produisait du glucose et de l'acide gallique. Il semble plus exact d'admettre avec Duclaux, que le tannin de la noix de galle est un glucoside, dédoublable en glucose et en tannin pur.

La formation d'acide gallique étant le résultat d'une hydratation qui se produit d'ordinaire sous l'action des diastases, il était donc probable que si le mycélium agissait, c'était en sécrétant une diastase. Van Tieghem a recherché cette diastase et n'est pas arrivé à l'isoler, mais

(1) Raulin, *Thèse de Doctorat*, Paris (1870).

en 1900, Fernbach (1) a pu la caractériser et lui a donné le nom de *tannase*.

Cette diastase a été isolée en cultivant l'*Aspergillus niger* sur un liquide de Raulin (2), dans lequel le sucre était remplacé par le tanin.

La récolte est toujours inférieure à celle que l'on obtient sur le liquide Raulin normal ; elle est mise à macérer dans de l'eau pure, puis la macération est concentrée dans le vide à basse température, précipitée ensuite par l'alcool et traitée comme on le fait dans la préparation de l'amylase par le procédé de Lintner. On obtient ainsi une poudre grise soluble dans l'eau et qui, introduite dans une solution à 10 0/0 de tanin, y précipite à la température ordinaire une masse d'aiguilles cristallines d'acide gallique.

Pottevin (3) vérifia la découverte de Fernbach et il montra que la tannase agit le mieux aux environs de 67° ; non seulement cette diastase dédouble le tanin en acide gallique, mais encore elle est susceptible de dédoubler le salicylate de méthyle et de phényle. Ce même auteur (4) a pu établir la constitution de l'acide gallo-tannique. En faisant bouillir une solution de ce tanin à 6 0/0, avec de l'acide chlorhydrique dilué à 3 0/00, et en arrêtant l'opération au bout d'un temps assez court, on obtient de l'acide digallique ou tanin de Schiff, qui provient, comme nous l'avons vu, de la déshydratation de deux molécules d'acide gallique. Le gallo-tanin, d'après Pottevin, doit être considéré comme un glucoside de l'acide digallique qui est hydrolysé par la tannase en donnant du glucose et de l'acide gallique ; son dédoublement se fait en deux temps :

- 1° Séparation de l'acide digallique du glucose ;
- 2° Hydratation de l'acide digallique et formation d'acide gallique.

Cette tannase possède aussi à un haut degré :

- 1° La propriété de dédoubler les éthers sels des acides organiques ;
- 2° La propriété de dédoubler certains glucosides phénoliques, en particulier l'arbutine ; elle se rapproche donc à fois des lipases et des émulsines.

La fermentation du tanin s'arrête à l'acide gallique lorsqu'on évite avec soin la végétation superficielle des moisissures. Dans la pratique, on obtient ce résultat en remuant à fond tous les jours la masse des noix dont on veut retirer l'acide gallique, on immerge ainsi toutes les moi-

(1) Sur la Tannase : *Compt. Rend.*, t. XXXI, p. 1214 (1900) ;

(2) *Loc. cit.*

(3) *Compt. Rend.*, t. CXXXI, p. 1226.

(4) *Compt. Rend.*, t. CXXXII, p. 704.

moisissures. Si au contraire, on laisse les champignons s'étaler à la surface, le tanin est brûlé complètement, il n'y a plus formation d'acide gallique, mais il se forme de suite de grandes quantités d'acide carbonique. Le poids de moisissure formée est alors considérable, un quart du poids du tanin détruit; Villon a même recueilli 25 gr. d'aspergillus pour 80 gr. de matière.

Du fait du développement de ces moisissures à la surface des cuves de tannage résultent de grandes pertes en tanin.

Collin et Benoit (1) prétendent que dans le cas de fermentations rapides de solutions tanniques renfermant des sels minéraux, la décomposition du tanin n'est pas due aux espèces cryptogamiques si bien étudiées par Van Tieghem, mais aux bactéries; les produits résiduels de la fermentation sont l'acide butyrique et l'acide lactique.

Dans les trains de basserie et dans les fosses, en présence des sels minéraux assimilables par les organismes inférieurs, tels que phosphates, chlorures, nitrates, en présence également des substances azotées et hydrocarbonées, comme les albumines végétales, les graisses, les glucoses, les tartrates, la fermentation de la peau apporte un auxiliaire puissant à celle du milieu avec lequel elle est mise en contact; deux destructions concomitantes se poursuivent alors: celle de la peau et celle du tanin.

L'emploi du biiodure de mercure à 1/3000 ou 1/1000 empêche le développement des moisissures et le tanin, complètement utilisé, est absorbé plus rapidement que dans le tannage ordinaire. On évite ainsi la production d'acide gallique, qui, loin d'avoir des propriétés tannantes, s'oppose plus ou moins à la combinaison du tanin et de la fibre. Les bains de tanin, additionnés de biiodure de mercure, conservent indéfiniment leur titre en tanin.

Jean (2) préconise l'emploi d'huile de camphrier pour empêcher le développement des moisissures sur les cuves. Si l'emploi d'une couche d'huile mélangée d'huile de camphrier, recouvrant la surface du jus, soulevait des objections pratiques, on pourrait disposer sur les cuves une sorte de couvercle perforé sur lequel on placerait une couche de tannée imprégnée d'huile de camphrier.

72. Travaux d'Haenlein. — Déjà, en 1894, F. Haenlein (3) rechercha les agents de la fermentation des jus tannants d'écorce de pin et détermina les conditions les plus favorables pour leur développement.

(1) *Monit. Quesn.* (1888):

(2) *H. a. C.* (1900), p. 548.

(3) Dr F. Haenlein, Sur la cause de la fermentation acide des extraits de matières tannantes. *Dingler's* (1894), p. 186.

Un extrait d'écorce de pin, obtenu par macération à froid, est toujours un peu trouble et coloré en jauné ou brun rougeâtre; mais après filtration, il est parfaitement limpide et transparent. Après quelques jours, lorsque la fermentation s'est déclarée, l'extrait se trouble un peu et ce trouble augmente, en même temps que se produit un dégagement gazeux de plus en plus intense; il se rassemble ensuite au fond du récipient un précipité très léger qui, examiné au microscope, montre une culture pure d'un bacille qu'Haenlein désigne sous le nom de *Bacillus corticalis*.

D'après Haenlein, ce bacille se présente sous la forme de petits bâtonnets, dont la longueur dépasse rarement 2 fois le diamètre apparent, et varie de $0,7 \mu$ à 1μ . Ces bâtonnets sont en général isolés ou groupés par 2 ou par 3 au plus; dans le jus d'écorce de pin, ils sont groupés en chapelets, qui souvent sont disposés en groupes parallèles, formant comme un réseau. Ce bacille vit aussi bien dans les liqueurs aérées qu'à l'abri de l'air; il supporte la dessiccation et c'est entre 30 et 40° que son activité se manifeste avec le plus de vigueur. Il ne résiste pas à l'ébullition, mais exposé à la lumière, son activité n'est pas amoindrie. Le *Bacillus corticalis* fait fermenter le sucre de canne et d'autres hydrates de carbone analogues; agissant sur une solution à 20/0 de sucre de raisin, il donne une liqueur acide et un dégagement gazeux, contenant 87 vol. d'hydrogène et 13 vol. d'acide carbonique.

Ce bacille ensemencé dans un jus stérilisé d'écorce de pin, a fourni une fermentation acide avec dégagement gazeux et Haenlein a démontré que la perte a porté exclusivement sur les substances organiques non tannantes solubles et plus spécialement sur le sucre. Pour cela, il épuise 40 grammes d'écorce de pin par 2 litres d'eau et il divise le liquide filtré en deux portions. L'une d'elles a été analysée aussitôt; l'autre a été abandonnée à la fermentation pendant 8 jours et analysée. Elle avait fourni 34 cc. 5 de gaz.

100 centimètres cubes de l'extrait contenaient:	Avant la fermentation	Après la fermentation	Différence
Substance organique tannante.....	0,1655	0,1690	+ 0,0035
Substance organique non tannante.....	0,1670	0,1220	— 0,0450
Cendres de l'extrait.....	0,0125	0,0120	— 0,0005
Extrait total.....	0,3450	0,3030	— 0,0420
Sucre contenu dans la matière organique tannante.....	0,0412	0,0036	— 0,0376

Le dégagement gazeux dépend de la transformation du sucre de l'extrait d'écorce de pin en acide ; par suite, ces deux phénomènes doivent être rapportés à une cause commune, qui est le développement du bacille. C'est ce que montrent les expériences suivantes :

EXPÉRIENCE I

	Quantité de gaz dégagé	Teneur de 100 cc d'extrait.	
		en sucre	en acide (calculé en acide acétique)
Primitivement.....	»	0,0334	»
Après 7 jours.....	40 cc.	0,0060	0,0172
Après 23 jours.....	47 cc.	0,0023	0,0236

EXPÉRIENCE II

	Quantité de gaz dégagé	Teneur de 100 cc d'extrait	
		en sucre	en acide (calculé en acide acétique)
Primitivement.....	»	0,0354	»
Après 8 jours.....	40 cc.	0,0087	0,0193
Après 21 jours.....	47 cc.	0,0051	0,0204

Il en résulte nettement, que la formation d'acides dans les bains de tannage à l'écorce de pin, est le résultat d'une fermentation provoquée par le *Bacillus corticalis* qu'on trouve dans cette matière tannante. La substance qui subit la fermentation est un sucre réduisant la liqueur de Fehling. Les produits formés sont, d'une part, un acide qui reste dissous dans le liquide, et, d'autre part, un mélange de gaz hydrogène et d'acide carbonique où domine le premier. La fermentation est arrêtée lorsque la température de la liqueur tombe au-dessous de 6-7° C. Elle présente un maximum d'activité entre 30 et 40° C. pour des solutions contenant de 13 à 27 gr. d'écorce par litre. C'est ce que montrent les résultats suivants :

Quantité de gaz dégagé en centimètres cubes	Quantité d'écorce employée				
	2 gr.	5 gr.	10 gr.	20 gr.	50 gr.
Après 7 jours.....	0,2	1	2	12	4,5
Après 15 jours.....	0,5	22,5	38,5	39	6
Après 21 jours.....	»	31	54	46	»

73. Travaux d'Andreasch. — Andreasch (4) détermina par l'analyse chimique les produits de fermentation et par la recherche bactériologique, les espèces de ferments actifs ; il put ainsi dresser des tableaux identiques à celui de la page 239, indiquant les états successifs des fermentations des jus tannants. En établissant des cultures sur lait, sur bière de mars, sur gélatine peptonisée, il put avoir une idée tout à fait nette sur le nombre de germes existant dans les jus tanniques au moment de l'essai, et sur leur spécification. Les espèces de bactéries les plus importantes étaient, dans la plupart des cas, faciles à déterminer, en se basant soit sur leur morphologie, soit sur leurs propriétés physiologiques.

Ce n'est qu'en opérant conjointement l'analyse chimique et l'analyse bactériologique des jus, que l'on peut élucider : 1° si les conditions de fermentation sont normales ; 2° si les agents actifs des fermentations utiles se développent, et par suite, 3°, si l'ensemble des phénomènes progressent dans le sens désiré par le tanneur.

Andreasch groupe les microorganismes des jus tannants en trois catégories :

- 1° les bactéries de putréfaction ;
- 2° les bactéries de l'eau et de l'air ;
- 3° les agents de fermentation proprement dits.

BACTÉRIES DE PUTRÉFACTION. — Dans la catégorie des bactéries de putréfaction rentrent celles qui sont introduites dans les bains en même temps que la tripe. Bien qu'elles ne provoquent aucune fermentation aigre, elles sont importantes parce qu'elles solubilisent une partie des substances albuminoïdes de la peau et enrichissent les jus en matières azotées qui faciliteront le développement des agents de fermentation. Cette première catégorie de bactéries agit aussi bien dans les jus faibles que dans les

(4) Andreasch, Des phénomènes de fermentations qui se produisent dans les jus tanniques, *Gerb.* (1897). Andreasch, Fermentation in Tan liquors, *Leath. Trad. Rev.* (1898).

Nature des bains	Dans 100 ccm. du bain		Acide carbonique	Alcool	Analyse bactériologique	
	Acide acétique (en gr.)	Acide lactique (en gr.)				
Bain acide de chêne des provinces rhénanes : I. bain acide de 3 ^e , jus âgé de 5 mois.....	0,63	traces	démontré qualitativement	décolé dans le distillat.	Levure, bactérie acétique (Hansen), Mycoderma vini, deux spores coagulant le lait, Moisissures, Sarcina, Micrococcus plumosus.	
II. bain acide âgé de 9 mois.....	0,79	0,41	traces	traces	Levures alcooliques, bactéries acétiques, bactéries lactiques et levures en grande quantité. Mycoderma formant un voile épais.	
Bain acide d'écorce de tan, de sapin et de chêne : I bain.....	0,33	traces	0,021	Levure alcoolique, bactérie acétique, quelques spores de bactérie lactique. Mycoderma, sarcina et Micrococcus versicolor.	
II bain.....	0,242	traces	0,140	Bactéries acétiques diminuent ; spores lactiques se multiplient. Mycoderma prépondérant ; levures alcooliques et spores atmosphériques complètement développées.	
III bain.....	0,397	0,51	traces	on quantité	Levures alcooliques et bactéries lactiques en augmentation ; bactéries acétiques augmentent, mycoderma épars, moisissures, Coccus rouge (Maschek). — Micrococcus flavus liquefaciens (Flügge).	
Bain acide de sapin provenant de substances de deux ans.....	0,50	0,93	0,40	décelable	Levure alcoolique et mycoderma en grande quantité ; quelques spores de bactéries acétique et lactique ; sarcina ; moisissures.	
Ce même bain après 5 mois.....	0,47	0,59	traces	tanin 1 ^{er} 31 n/tanin 3 ^{er} 41	Mycoderma, en faible quantité ; bactérie lactique en accroissement, bactérie acétique non démontrée, sarcina se multipliant fortement.	
Bain de tan de sapin pour le cuir à semelle (établi d'après l'ancienne méthode).				tanin	n/tanin	Les bains ne montrent aucun caractère au point de vue des agents de fermentation acide ; ceux-ci sont fortement réunis aux bactéries de putréfaction qui s'établissent par suite du long usage et de l'accroissement des aliments azotés.
I plus fort bain.....	0,41	0,54	0,86		2,68	
II.....	0,43	0,63	0,74		2,58	
III.....	0,43	0,70	0,70		2,40	
IV.....	0,51	0,75	0,54		2,13	

jus forts, même en présence des acides. Toutes choses égales d'ailleurs, on remarque que la fermentation des jus tanniques se produit bien plus rapidement lorsqu'ils renferment des peaux que lorsqu'ils en sont dépourvus ; ce fait prouve que l'augmentation des matières albuminoïdes résultant de l'action des bactéries de putréfaction sur la peau, rend ce milieu de culture plus favorable pour le développement des agents de fermentation.

Les bactéries de putréfaction déterminées jusqu'ici dans ces jus sont :

<i>Bacillus fluoresceus liquefaciens</i> (Flüg-ge), » <i>megatherium</i> (de Bary), » <i>subtilis</i> (Ehrenberg), » <i>des pommes de terre</i> , » <i>mesentericus fuscus</i> (Flügge), » <i>mycoïdes</i> (Flügge), » <i>viscosus</i> (Frankland), » <i>butyricus</i> , » <i>liquidus</i> (Frankland),	<i>Bacillus formateur de gaz</i> (Ehrenberg), » <i>blanc</i> (Maschek), <i>Proteus vulgaris</i> (Hausser), » <i>mirabilis</i> (Hausser), <i>Coccus gris</i> (Maschek), <i>Streptococcus blanc</i> (Maschek), <i>Streptococcus en forme de ver</i> (Maschek).
---	--

Outre ces espèces connues depuis longtemps et étudiées exactement, on doit ajouter d'autres bactéries qui n'ont pas encore été complètement décrites jusqu'ici et dont l'action est parallèle à celle des espèces précédentes. Toutes ces bactéries se développent en très grande quantité et peuvent nuire à un bon tannage.

L'analyse bactériologique de l'eau douce des pelains, des bains de détrempe, etc., entreprise en même temps que celle des jus, montre que les bactéries de putréfaction sont entraînées et introduites dans les bains par la peau en tripe elle-même ; aussi, le plus souvent, c'est surtout dans les plus faibles, contenant peu de matière tannante, qu'elles sont plus abondantes. Dans les plus forts, à cause de la grande quantité de substance tannante et de la présence d'acide libre, un grand nombre de ces espèces s'effacent, surtout celles qui ne peuvent se développer que dans un milieu neutre ou légèrement alcalin.

Les peaux épilées à l'échauffe, malgré un reverdissage assez long, sont encore couvertes de bactéries de putréfaction lorsqu'elles sont mises dans les jus faibles, aussi les trains de basserie sont de véritables foyers de ferments putrides.

BACTÉRIES D'EAU ET D'AIR. — Ces bactéries existent en grande quantité dans les jus tannants, elles trouvent dans les jus des conditions de vie favorables, qui ne sont nullement amoindries par la substance tannante ; en effet, dans des extraits titrant 25 à 30 0/0 de matière tannante, des bactéries et des moisissures se développent encore activement.

Ordinairement, ces bactéries ne provoquent ni putréfaction, ni formation d'acides en quantités notables ; par contre, elles absorbent les matières azotées et hydrocarbonées des jus en fournissant des produits qui peuvent modifier le cours du tannage et par suite la qualité du cuir. Parfois, elles se multiplient si rapidement qu'elles empêchent le développement des ferments proprement dits.

Sur 120 prises d'échantillons de jus, dont les 3/4 ont été prélevés dans les trains de basserie et les fosses de tannerie en pleine exploitation, Andreasch a pu déterminer les bactéries suivantes :

<i>Bacterium aerogenes</i> (Miller),	<i>Micrococcus flavus tardigratus</i> (Flügge)
» <i>Zürnianum</i> (List),	» <i>aurantiacus</i> (Cohn),
» <i>luteum</i> (List),	» <i>fulvus</i> (Cohn),
<i>Bacillus ochraceus</i> ,	» <i>versicolor</i> (Flügge),
» <i>flavocoriaceus</i> (Adametz-Wick-	» <i>candicans</i> (Flügge),
mann),	» <i>fervitosus</i> (Adametz-Wick-
» <i>putridus</i> (Flügge),	mann),
» <i>rouge</i> (Eisenberg),	» <i>plumososus</i> (Braüsigam),
» <i>blanc</i> (Eisenberg),	» <i>flavus liquefaciens</i> (Flüg-
» <i>III formateur de gaz</i> ,	ge),
» <i>prodigiosus</i> ,	» <i>flavus desidens</i> (Flügge),
<i>Coccus rouge</i> (Maschek),	» <i>couleur de crème</i> (List),
<i>Diplococcus liquefaciens flavus tondus</i> ,	<i>Sarcina aurantiaca</i> (Nansen),
<i>Pediococcus acidi lactici</i> (Lintner),	» <i>lutea</i> (Nansen).
<i>Micrococcus luteus</i> (Cohn),	

Les *Pediococcus* et *Sarcina* sont en quantités assez minimes ; les *Sarcines* apparaissent très souvent avec le *Micrococcus flavus liquefaciens* et le *Diplococcus luteus*. On trouve assez rarement le *Crenothrix kühniana* et seulement dans les jus à froid ; cette espèce existe aussi dans l'eau employée dans les tanneries, surtout lorsque cette eau est amenée par des conduites en bois. Le *Bacillus III formateur de gaz* se rencontre presque régulièrement dans les premiers jus pour cuirs à empeignes, il provient des confits de son, de crotte de chien ou de fientes d'oiseaux et il développe une grande quantité de gaz dans tous les milieux de culture.

Pour trouver l'origine de ces différents organismes, Andreasch fit l'analyse bactériologique de l'air et de l'eau dans toutes les opérations préparatoires du tannage. Souvent, ces germes ont été introduits par les matières tannantes, surtout lorsque le jus est fabriqué à froid. Maintes espèces trouvent dans ce jus des conditions différentes, ainsi : l'abondance d'amidon dans les jus de canaigre, d'écorces de pin et d'hémlock, facilite le développement du *Bacillus prodigiosus*.

Les récipients des tanneries, après avoir été vidés pour le changement de jus, ne sont pas soumis à un nettoyage à fond, aussi le résidu atta-

ché aux parois occasionne l'ensemencement des jus nouvellement introduits ; à cette cause d'infection, il convient d'ajouter celle qui est due aux peaux. Dans certaines cuves de tannerie, on a pu constater, pendant des mois, la présence du *Coccus rouge* (Maschek) alors qu'on le chercha en vain dans l'eau ou dans les jus provenant d'autres récipients.

Différentes espèces de moisissures se développent dans les jus tannants et forment des feutrages sur les vieux jus ou dans les fosses ; parmi celles-ci nous devons citer la moisissure verte ou *Penicillium glaucum* très fréquente sur les jus aigres, le *Mucor mucedo*, que l'on trouve déjà sur le tan humide ; l'*Oidium lactis*, le compagnon assez fréquent de la fermentation lactique des jus. Ces moisissures ne participent pas directement à la fermentation ; elles ne se produisent le plus souvent qu'à la fin de la formation d'acide et elles ne servent que d'une manière insignifiante à la formation d'alcool et d'acide carbonique. Dans les vieux jus riches en acide lactique et dans le tan humide et aigre, la moisissure verte existe en masse ; elle décompose une partie de l'acide lactique et le transforme en composés beaucoup plus simples.

Les germes de ces différentes moisissures sont colportés par l'air et leur développement sur les jus tannants est un indice que ceux-ci ont subi des modifications énergiques dans leur composition primitive. Leurs conditions de culture sont faciles à réaliser : ainsi, sur le bois de quebracho, elles se développent très vigoureusement, bien que ce bois ne fermente que difficilement à cause du manque de substance nutritive convenable. Nous avons vu à propos de la fermentation gallique, que ces moisissures peuvent se multiplier dans une solution de tanin commercial.

AGENTS DE FERMENTATION PROPREMENT DITS. — La fermentation la plus importante des jus tannants est leur aigrissement, qui s'opère au bout d'un certain temps d'exposition à l'air.

Andreasch traite le problème d'une façon générale et complète. L'analyse bactériologique lui avait décelé toute une série de bactéries et de moisissures dans les jus aigres, alors que l'analyse chimique ne lui montrait qu'un nombre restreint de composés engendrés par ces microorganismes. Parmi ces dérivés, ceux qui se trouvent en plus grande quantité, sont : l'alcool éthylique, l'acide carbonique, l'acide acétique et l'acide lactique. Quoique au point de vue théorique, tous ces corps aient la même importance, au point de vue technique les deux derniers seuls sont utiles ; il est donc intéressant de connaître dans quelles conditions se forment ces deux acides.

Les formations d'acide acétique et d'acide lactique proviennent d'ac-

tions chimiques bien différentes, quoique au point de vue pratique, ces deux acides jouent le même rôle et contribuent tous deux à l'aigrissement des jus doux ; pourtant, même à ce point de vue, on devrait faire une différence entre ces deux composés, car bien qu'ils aient tous les deux la propriété de gonfler les fibres dermiques, l'acide lactique a une action bien plus énergique que l'acide acétique.

Ces deux acides ne proviennent pas de l'action des mêmes ferments sur les hydrates de carbone. L'acide lactique dépend du développement du ferment lactique (fig. 69), agissant sur les matières sucrées ; quant

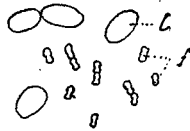


Fig. 69. — Levure de bière (*l*) et ferment lactique (*f*).

à l'acide acétique, il ne provient pas de l'action directe d'un ferment spécial sur ces mêmes substances.

La fermentation acétique, à partir des matières sucrées, comprend deux phases : 1° la formation d'alcool ; 2° la combustion de cet alcool. L'alcool provient de la décomposition des glucoses par les levures (fig. 69) ; quant à la combustion partielle de cet alcool, elle se produit par le *Mycoderma aceti* (fig. 70) qui opère sur cette solution alcoolique comme

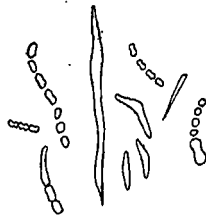


Fig. 70. — Ferment acétique (d'après Hansen).

sur le vin. L'acide acétique est donc le résultat d'au moins deux fermentations successives.

Les différents ferments acides proviennent surtout des matières tannantes fraîches, chaque substance tannante ayant des ferments appropriés ; aussi les jus tannants obtenus avec des écorces fraîches donnent assez rapidement des acides, tandis que ceux qui sont fabriqués avec des extraits concentrés dans le vide et par suite plus ou moins stérilisés, res-

tent très longtemps sans subir de fermentation. Pourtant, ces derniers sontensemencés à la longue par les germes contenus dans l'air de la tannerie, mais il est utile dans ce cas de s'assurer, par un examen bactériologique, que toutes les espèces de microorganismes nécessaires à la formation des acides lactique et acétique se trouvent dans les bains tannants.

Dans les jus nouvellement fabriqués se produit d'abord la fermentation alcoolique ; puis, sous l'influence du *mycoderma aceti*, la fermentation acétique. Ce n'est que plus tard, et lorsque les substances azotées provenant de la décomposition des matières albuminoïdes du derme se trouvent en assez grande quantité dans les jus, que le ferment lactique se développe à son tour. La fermentation lactique a besoin pour se produire d'un milieu riche en matières azotées. D'ailleurs, les recherches de Ch. Richet et de Kayser ont prouvé que l'addition de peptones à une fermentation lactique augmente la puissance du ferment et donne une acidité plus grande. Le gonflement maximum aura donc lieu surtout avec les vieux bains.

L'acide acétique des jus tannants n'est pas dû exclusivement aux bactéries acétifiantes ; car, dans d'autres fermentations des substances sucrées, l'acide acétique peut apparaître comme produit secondaire.

Le tanneur doit assurer le développement de ces ferments acides et il doit combattre tout ce qui nuit à leur marche régulière, en particulier, il doit éviter le développement des agents nuisibles comme le *mycoderma vini* et les moisissures, qui épuisent les substances nutritives des jus tannants. Le *mycoderma vini* est très résistant, il forme des voiles épais à la surface des solutions faiblement alcooliques, et, non seulement il empêche l'arrivée de l'oxygène nécessaire au développement des bactéries aérobies, mais encore il brûle complètement l'alcool formé en donnant de l'acide carbonique et de l'eau ; il empêche donc sa transformation en acide acétique.

CHAPITRE IV

FABRICATION DES EXTRAITS RECHERCHE QUALITATIVE DES MATIÈRES TANNANTES DOSAGE DU TANIN

§ 1

FABRICATION DES EXTRAITS

La fabrication des extraits a pour but de séparer le tanin des végétaux tannants sous forme d'une dissolution aqueuse qui est soumise à la concentration dans le vide. On peut ainsi obtenir, sous un petit volume, des produits commerciaux riches en tanin, permettant de réduire très sensiblement la durée de l'opération du tannage proprement dit.

74. Matières premières. — Les matières premières que l'on utilise dans cette fabrication sont :

1° Les écorces et principalement celles de mimosa, de hemlock, de chêne, de saule, de pin, etc. ;

2° Les bois parmi lesquels nous citerons en première ligne le bois de châtaignier, exploité presque exclusivement en France et en Corse ; puis le quebracho, le chêne, etc. ;

3° Les feuilles et en particulier celles de sumac ;

4° Les fruits (valonées, divi-divi, myrobolans, etc.) ;

5° Les excroissances pathologiques (noix de galle, galles de Chine).

TRITURATION ET BROYAGE. — Dans le but de faciliter l'épuisement des végétaux utilisés dans la fabrication des extraits, il est nécessaire de les soumettre au préalable à une trituration ou à un broyage.

Pour les écorces, on emploie dans ce but des hachoirs, des pilons, des

meules ou enfin des moulins. *Les hachoirs* ont pour but de réduire les écorces en *écossons*, c'est-à-dire en petits fragments d'une longueur de 1 à 3 cm. Le hachoir d'écorces (fig. 71) se compose essentiellement d'un

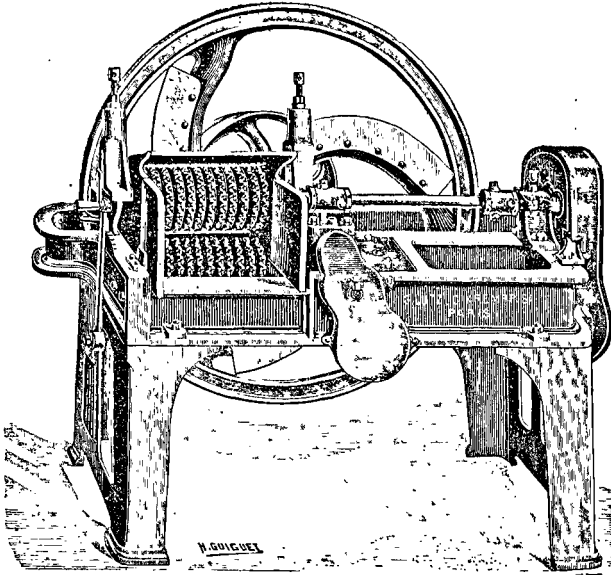


Fig. 71. — Hachoir d'écorces.

volant, animé d'un mouvement de rotation rapide, et dont les rayons sont constitués par des lames d'acier tranchantes, venant successivement former cisailles avec le bord d'une table inclinée, également pourvue d'une lame d'acier. Les écorces sont conduites sur cette table au moyen de deux cylindres cannelés, mis par un engrenage que l'ouvrier peut régler à volonté, suivant la longueur des écossons qu'il veut produire. *Les pilons* sont constitués par une auge en bois longitudinale, dans laquelle on place l'écorce qui se trouve battue par une série de pilons en bois garnis de couteaux à leur partie inférieure. Ces pilons sont alternativement soulevés par des cames fixées sur un arbre horizontal ; un rateau remue constamment le contenu de l'auge. Les pilons ne travaillent pas régulièrement, il en résulte que le tan produit par les pilons, bien que très fin, est granuleux et mélangé à des écossons ayant échappé à l'action des couteaux. *Les meules* peuvent être disposées soit horizontalement, soit verticalement. Les meules horizontales sont disposées comme celles qui servent à faire de la farine ; elles fournissent un tan très fin, mais elles produisent peu ; elles s'engorgent facilement, surtout

lorsque l'écorce est humide, et enfin elles peuvent échauffer le produit pulvérisé. Les meules verticales, qui sont généralement accouplées par paires, sont assujetties à tourner dans un auget circulaire en fonte percé de trous, par lesquels la poudre s'échappe au fur et à mesure de sa formation. Pour cela, ces meules tournent librement autour d'un arbre horizontal entraîné dans un mouvement circulaire par un arbre vertical sur lequel il est fixé. Un rateau ramène constamment les morceaux d'écorce sous les meules. *Les moulins* affectent généralement la forme de moulins à noix qui ne sont autre chose que des moulins à café de grandes dimensions.

Pour les bois, on fait usage de *découpeuses* (fig. 72). Celles-ci se com-

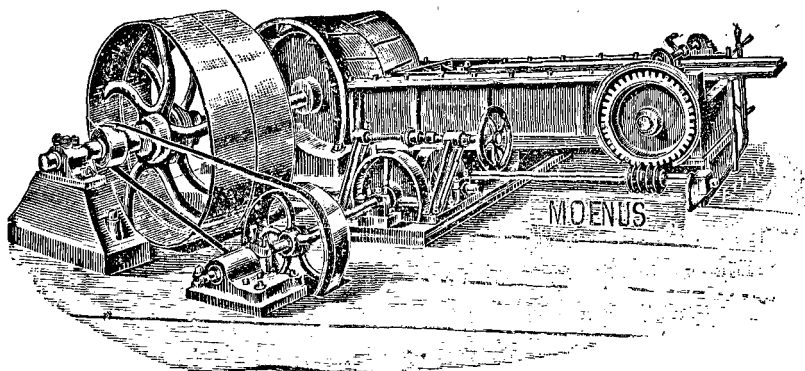


Fig. 72. — Découpeuse.

posent essentiellement d'un tambour formé de deux troncs de cône, portant des couteaux implantés à sa surface. Le bois est placé dans une auge et il est constamment pressé contre le tambour qui le découpe perpendiculairement à la direction des fibres (1).

Les feuilles sont pulvérisées à l'aide de meules verticales, et les *fruits* ou *excroissances*, à l'aide de moulins à noix ou de broyeurs spéciaux.

75. Epuisement des matières tannantes. — La préparation des jus tanniques destinés à la fabrication des extraits est *théoriquement* des plus simples, puisque, le tanin étant soluble dans l'eau, il suffit de faire macérer dans ce liquide les matières à épuiser en opérant par lessivage méthodique.

(1) Une découpeuse nécessitant 60 chevaux de force peut découper jusqu'à 3.000 k. de bois à l'heure.

Les résultats obtenus pour une même substance dépendent d'un certain nombre de facteurs, parmi lesquels il convient de citer :

- 1° La température ;
- 2° La durée de l'épuisement ;
- 3° La pression sous laquelle s'effectue cet épuisement ;
- 4° La composition de l'eau employée ou la nature des substances dont elle est additionnée.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — L'influence de la température dans la fabrication des extraits a été étudiée par Parker et Procter (1). Ces savants ont soumis à l'extraction *complète* les matériaux tannants les plus usuels, à des températures variant de 10 en 10 degrés entre 15 et 100 degrés ; ils ont étudié les extraits obtenus au point de vue de leur teneur en tanin et de leur coloration. *Ils ont constaté que la plupart des matériaux tanniques peuvent être épuisés à des températures inférieures à 100°, et que les températures supérieures à ce point de complète extraction détruisent des proportions de plus en plus fortes de tanin.*

Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats trouvés ; pour l'établir, on a posé conventionnellement comme étant égal à 100, le *maximum* trouvé pour l'extraction à une température convenable, et les chiffres figurant en face des autres températures représentent, en 0/0 de ce maximum, les quantités de tanins extraites à ces températures.

Température de l'extraction	Ecorce de chêne	Myrobolans	Valonées (Trillo)	Valonées (fruits entiers)	Mimosa de Natal	Sumac	Quebracho	Ecorce de Mangrove
15°	61,5	79,2	70,5	64,4	66,3	70,0	35,2	61,6
15 à 30°	70,8	83,6	74,4	72,4	90,6	86,7	46,5	76,3
30 à 40°	83,3	89,7	85,9	84,4	94,1	91,1	54,4	82,5
40 à 50°	85,4	93,1	90,8	94,0	94,4	99,0	69,6	87,7
50 à 60°	88,5	96,4	100,0	99,2	95,0	100,0	76,0	96,2
60 à 70°	94,8	96,7	98,7	100,0	98,4	93,6	80,2	94,7
70 à 80°	93,8	96,9	92,2	98,4	100,0	88,7	88,0	96,7
80 à 90°	100,0	97,5	94,4	96,0	96,3	83,3	100,0	100,0
90 à 100°	100,0	100,0	93,6	94,4	94,1	81,8	89,9	65,7
Ebullition d'une demi-heure	94,8	98,3	90,5	90,4	91,9	74,9	—	—

(1) Parker et Procter, *Journ. Soc. chem. Ind.* (1895), p. 635.

De l'examen de ce tableau, il résulte que pour les valonées, le mimosa et le sumac, l'ébullition de la liqueur est non seulement inutile, mais encore elle détermine une transformation importante de tanins en non-tanins.

Pæssler (1) a répété et complété les expériences de Procter et Parker et il en a confirmé les résultats d'ensemble. Il a trouvé, en outre, que la transformation des tanins en non-tanins porte surtout sur ceux qui se dissolvaient en premier lieu en raison de leur plus grande solubilité. Il en résulte que si l'on extrait ces tanins dans le sumac, la valonée et le mimosa, à froid ou à une température peu élevée, le résidu pourra ensuite être épuisé à l'ébullition sans qu'il se produise de déchet sensible. Les solutions obtenues par Procter et Parker ont été examinées au teintomètre Lovibond, on a trouvé que la nuance des extraits croît généralement avec la température à laquelle ils ont été obtenus ; il y a cependant quelques exceptions. D'après Pæssler (2), il ne convient pas d'attribuer une valeur trop absolue à ces dernières expériences, car, d'une part, les résultats donnés par le teintomètre sont toujours plus ou moins sujets à caution, d'autre part, il suffit de traces de certaines impuretés (sels métalliques par exemple) pour modifier très sensiblement la nuance des extraits tanniques.

INFLUENCE DE LA DURÉE DE L'ÉPUISEMENT. — L'influence de la durée de l'épuisement par l'eau d'une substance tannante a été étudiée par le Dr Schröder et A. Bartel (3). Ces auteurs ont conduit leurs essais de la manière suivante :

Un poids déterminé (10 à 30 gr.) de la matière sèche, finement pulvérisée, a été épuisé pendant 2 heures dans un appareil à extraction par 1 litre d'eau à l'ébullition. Après filtration, on a procédé à un second épuisement, en maintenant l'ébullition pendant 48 heures, puis à un troisième, également de 48 heures, en opérant toujours avec 1 litre d'eau.

De cette première série d'essais, les auteurs ont conclu, qu'en employant une quantité d'eau suffisante, on arrive, après une ébullition de quelques heures, à enlever la majeure partie des substances tannantes ; l'épuisement ultérieur n'enlève plus au résidu que des traces de tanin. Par une ébullition prolongée, un certain nombre de substances primitivement insolubles deviennent solubles, et plus l'ébullition est prolongée, plus l'eau se charge en non-tanins. Dès lors, dans une

(1) Dr Johannes Pæssler. *Dingler's* (1897), t. X, p. 235.

(2) Pæssler. *loc. cit.*

(3) Dr V. Schröder et A. Bartel. *Dingler's* (1894), p. 259.

fabrication d'extraits, si on soumet les substances tannantes à l'action prolongée de l'eau bouillante, on obtient un peu plus de tanin, mais la qualité du produit peut être considérablement diminuée par suite de la formation d'une forte proportion de non-tanins. Ces conclusions ont été confirmées par une seconde série d'essais, dans lesquels la première extraction de 2 heures à l'ébullition avec 1 litre d'eau, a été suivie de 2 extractions effectuées également avec 1 litre d'eau et durant chacune deux heures.

En comparant les analyses des extraits de la première série (98 heures d'extraction en tout), avec celles des extraits de la deuxième série (6 heures en tout), on constate, en supposant égal à 100 le total des non-tanins entrés en dissolution après deux heures d'ébullition, que ce total est devenu :

	Après 6 heures	Après 98 heures
Pour l'écorce de chêne	109	243
» l'écorce de pin.....	112	228
» les valonées.....	102	206
» les myrobolans.....	101	136
» le sumac.....	103	165
» le quebracho.....	103	268
» le bois de chêne.....	105	420

INFLUENCE DE LA PRESSION (1). — Eitner a étudié quelle était l'influence de la pression sur l'extraction des différentes matières tannantes par l'eau ; il a déterminé le poids de l'extrait sec obtenu à chaque pression, la température correspondante et la teneur de cet extrait en tanin et non-tanins. Les substances mises en expérience ont été placées dans un autoclave et soumises pendant deux heures à des températures de :

100°	correspondant à une pression de 1 atmosphère.
120°,5	» » » 2 »
143°	» » » 4 »
158°	» » » 6 »

Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau suivant,

(1) Eitner, *Gerb.* (1895), p. 145 ou *Dingler's* (1897), p. 235.

Substances tannantes	A Extrait 0/0						B Tanin						C Non-tanins					
	Pression en atmosphères						Pression en atmosphères						Pression en atmosphères					
	1	2	4	6	1	2	4	6	1	2	4	6	1	2	4	6		
Ecorce de jeunes pins.....	29.06	32.76	31.54	30.72	16.24	12.92	8.58	6.49	12.82	19.82	22.96	24.23						
» de chêne.....	22.14	23.79	23.88	24.04	11.07	7.99	5.62	3.22	13.07	15.80	13.26	20.82						
» » cajota.....	40.54	41.41	33.14	26.38	21.45	21.45	11.41	2.27	18.79	20.00	21.73	24.11						
» » mimosa.....	42.10	45.00	43.52	41.33	31.61	30.75	29.98	26.60	10.49	13.54	14.25	14.73						
» » d'Hemlock.....	13.70	14.07	13.73	12.70	9.30	8.34	4.50	2.13	4.40	5.73	8.20	11.60						
» » de Saule.....	9.16	14.35	17.49	19.39	4.80	3.16	1.59	1.59	6.00	10.15	15.90	17.80						
Myrobolans.....	41.73	44.19	45.88	44.12	25.02	23.02	14.52	12.49	16.72	21.17	31.46	31.63						
Algarobilles.....	68.62	63.06	49.25	48.85	36.44	24.04	8.37	8.47	32.18	39.04	40.88	40.38						
Divi-divi.....	69.40	64.72	55.90	46.56	45.12	33.14	18.08	14.93	24.28	31.58	37.26	31.63						
Valonées.....	49.23	50.70	47.79	41.45	29.97	27.28	24.78	18.92	19.26	23.42	23.41	22.53						
Galles.....	45.24	43.87	41.43	39.90	29.32	27.08	23.78	17.73	15.92	16.78	17.05	18.25						
Sumac.....	43.38	52.83	51.40	47.48	22.85	22.70	11.27	8.87	20.53	29.63	39.83	39.61						
Bois de chêne.....	9.76	10.96	23.60	24.81	6.44	6.50	5.52	2.57	3.32	4.46	18.08	22.34						
» » quebracho.....	23.91	24.38	25.39	26.23	21.05	21.50	18.42	13.60	2.86	2.88	6.96	12.63						
Tanin.....	100.12	100.59	100.16	92.79	94.76	85.55	63.49	39.14	5.46	15.04	36.67	53.05						

qui indique : en A, la quantité d'extrait sec pour 100 parties de substance tannante examinée ; en B, la proportion de tanin que renferme cet extrait sec ; enfin en C, la proportion de non-tanins dans le même résidu.

De l'examen de ce tableau, il résulte que :

1° Les richesses en extrait qui croissent de 0 à 2 atmosphères, à deux exceptions près, décroissent ensuite pour la plupart ou se maintiennent entre 2 et 4, pour tomber beaucoup en général entre 4 et 6 atmosphères.

2° Dans tous les cas, le tanin, pour 100 parties de matières traitées, baisse rapidement quand l'on passe de 1 à 6 atmosphères.

3° Entre une et deux atmosphères et par conséquent entre 100 et 121°, la diminution en tanin est généralement assez faible, surtout dans le cas des écorces de cajota, de mimosa, des bois de chêne et de quebracho ; au contraire, pour l'algarobille, le divi-divi, les myrobolans, la perte en tanin est considérable.

4° Les non-tanins de la colonne C augmentent toujours avec la pression, grâce à la transformation des tanins en non-tanins d'une part, et à la solubilisation de substances par suite de leur hydratation, d'autre part.

INFLUENCE DE L'EAU. — L'influence de l'eau sur l'extraction des matières tannantes a été étudiée par MM. Nihoul et Martinez (1), qui ont communiqué leurs premiers résultats au Congrès de Liège en 1901. Nous examinerons plus loin avec détails les conclusions auxquelles ils ont été conduits (2). Nous pouvons cependant, dès maintenant, faire remarquer que l'acide tannique étant un acide faible, il sera susceptible de décomposer les bicarbonates de chaux et de magnésie contenus dans les eaux d'épuisement pour donner des tannates des mêmes bases.

Les tannates de chaux et de magnésie étant insolubles, il en résulte que si l'on emploie des eaux riches en bicarbonates pour l'extraction des matières tannantes, une partie de l'acide tannique est insolubilisée et par suite perdue.

Pour remédier à cet inconvénient, on peut soumettre l'eau à une purification préalable, effectuée par l'un des procédés que nous indiquerons ultérieurement (3). On a proposé également un certain nombre de méthodes ayant pour but d'éviter les pertes occasionnées par la dureté de l'eau.

(1) *Rapport sur les travaux présentés au V^e Congrès*, p. 110 ou *Collegium* (1902), p. 80.

(2) Voir *Compléments*.

(3) Voir *Compléments*.

Gondolo (1) prépare ses extraits tanniques par macération de la substance végétale avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique en proportions variables, suivant la composition plus ou moins calcaire de cette eau. La décoction acide ainsi obtenue est alors traitée par un alcali libre ou carbonaté, de manière à neutraliser exactement l'acide resté libre. Dans ces conditions, les bicarbonates contenus dans l'eau sont transformés en sulfates par l'acide sulfurique et ces sulfates sont indécomposables par l'acide tannique (2).

Gondolo (3) modifia dans la suite ce premier procédé : au lieu d'eau acidulée, il emploie pour l'épuisement une solution d'un sulfite ou d'un bisulfite. Supposons par exemple que l'on fasse usage de sulfite de soude : sous l'influence de la chaleur, et en présence du tanin, il se forme du tannate de soude et de l'acide sulfureux. Le tannate de soude étant soluble reste en dissolution ; quant à l'acide sulfureux, il détruit une partie des matières colorantes en les réduisant et en se transformant lui-même en acide sulfurique qui agit comme précédemment. L'infusion obtenue contient donc du tannate de soude et du sulfite de soude en excès ; on détruit ces deux corps en ajoutant à la liqueur une quantité juste suffisante d'acide sulfurique.

L'emploi de l'acide sulfureux, des sulfites, bisulfites et des hydrosulfites pour l'épuisement des bois tannants a servi de base à un certain nombre de brevets, parmi lesquels nous citerons :

1° *Le procédé Raoul Pictet et Brelaz* (4), dans lequel les bois, préalablement débités en morceaux, sont soumis, dans des autoclaves à garniture intérieure de plomb, à l'action d'une solution d'acide sulfureux à une température de 70 à 80°. La pression ainsi développée varie de 2 1/2 à 6 atmosphères, suivant la concentration de la solution d'acide sulfureux. Le tanin se dissout dans le liquide avec les matières extractives et incrustantes du bois. Quant au bois sortant de l'autoclave, il est traité pour la fabrication de la pâte à papier.

2° *Le procédé de MM. Lepetit, Dollfus et Gansser* (5), consistant à traiter les bois avec ou sans pression par des solutions de bisulfite ou de sulfite de soude à raison de 12 à 15 kg. pour 100 kg. de bois.

3° *Le procédé du Dr Lorenzo-Dufour* (6), relatif à l'emploi des sulfites,

(1) *Brev. n° 130625* (1879).

(2) Voir également pour l'emploi des acides : *Brev. fr. 161958* (1884) ; *Brev. fr. 165140* (1884).

(3) *Brev. fr. 136046* (1880).

(4) *Brev. d'addition* du 22 août 1884 au *Brev. fr. 155026* (1883).

(5) *Brev. fr. 255698* (1896) ou *Brev. angl. 2603* (1898) ou *Brev. all. 103725* (1897).

(6) *Brev. fr. 269024* (1897).

bisulfites, hydrosulfites, des métaux alcalins, alcalino-terreux, d'alumine et de zinc.

En dehors des procédés utilisant les acides chlorhydrique, sulfurique et sulfureux, ainsi que les dérivés de ce dernier, dans le but de faciliter l'épuisement ou d'en améliorer les résultats, nous pouvons encore citer, sans en discuter la valeur :

Le procédé David (1), consistant à traiter les bois en copeaux à une température modérée par une dissolution d'un chlorure quelconque, de préférence le chlorure de baryum.

Le procédé Roy (2), dans lequel on fait usage de solutions de carbonate de soude (10 parties de ce sel pour 100 parties de tanin dosé dans le bois).

Le procédé Deininger (3), consistant à faire macérer les substances tannantes dans l'eau chargée d'acide carbonique. On chauffe pendant un certain temps et on fait tomber subitement la pression. Dans ces conditions, les cellules végétales sont brisées par le dégagement subit du gaz qui y avait pénétré par endosmose.

Le procédé de la « Vaughan Machine Company » (4), dans lequel la substance à épuiser est placée dans un tambour tournant. La liqueur d'extraction circule d'une manière continue dans l'appareil, entrant et ressortant par des orifices ménagés dans l'axe creux du tambour. L'appareil est chauffé à la vapeur.

76. Appareils d'extraction. — L'épuisement des matières tannantes s'effectue par un lessivage méthodique, conduit de telle sorte que les jus viennent en contact de substances de moins en moins épuisées, au fur et à mesure qu'ils s'enrichissent. Les dispositifs mis en jeu sont de deux sortes :

1° Les appareils permettant d'opérer en vase ouvert sous la pression atmosphérique ;

2° Les autoclaves, qui sont utilisés pour les extractions qui doivent être faites sous des pressions supérieures à une atmosphère.

Nous avons vu précédemment qu'il y avait lieu de ne faire usage de la pression que pour un certain nombre de matières tannantes (voir tableau d'Eitner), en limitant convenablement la valeur maxima qu'elle peut atteindre.

(1) *Brev. fr.* 163521 (1884).

(2) *Brev. fr.* 217774 (1892).

(3) *Brev. all.* 6371 (1895).

(4) *Brev. fr.* 287510 (1899) et *Brev. all.* 108818 (1899).

D'une manière générale, on peut dire que les extraits obtenus sous pression sont plus riches en non-tanins que ceux préparés en vase ouvert, et l'on peut présumer que si la vente des extraits était toujours faite d'après l'analyse, au lieu d'être faite d'après le degré Beaumé, on opérerait de préférence sous la pression atmosphérique. Ce dernier mode opératoire peut donc être avantageusement employé par les industriels qui consomment eux-mêmes leur production ; l'installation d'une batterie d'autoclaves est d'ailleurs assez onéreuse.

A. EXTRACTION SANS PRESSION. — Nous décrirons, comme type des appareils employés dans ce cas, le dispositif de *Gondolo* (1).

Il se compose essentiellement (fig. 73) d'une série de cinq cuves A, B, C, D, E, pourvues chacune d'un robinet numéroté 1, servant à la décharge des jus.

M est un réservoir dans lequel se déchargent les cuves A, B, C, D, E, au moyen du tuyau n° 2 communiquant avec les robinets n° 1. Les robinets n° 3 mettent chacune des cuves en communication avec un tube de vapeur n° 4. Des tiges à bécquilles n° 6 servent à la manœuvre des robinets 1 et 3.

Un tuyau *a* met en communication un réservoir N avec chacun des bacs A, B, C, D, E, à l'aide d'une baïonnette *c* et de tuyaux mobiles de distribution, permettant de déverser le contenu de N dans chacune des cuves.

Un tuyau n° 7, également à baïonnette, amène l'eau froide dans les bacs.

Une pompe P sert à aspirer les jus dans le réservoir M et à les refouler ensuite dans le réservoir N.

Les réservoirs R et R' sont destinés à recevoir à volonté les liquides provenant du bac N, ils sont en communication avec un bac H (fig. 74) de même dimension que A, B, C, D, E, mais contenant à l'intérieur un serpentín S à eau froide et un réchauffeur à vapeur S'. Le serpentín S est alimenté par le tuyau n° 10.

Le bac H porte un flotteur décanteur *z* destiné à aspirer la surface du liquide et à l'envoyer dans un filtre *t* disposé en contre-bas et constitué par un tonnelet rempli de copeaux de bois ayant déjà servi.

L'opération est conduite de la manière suivante :

On charge la cuve A de bois en copeaux, on la remplit d'eau, on introduit la vapeur et on maintient le bain à l'ébullition pendant une heure, puis le jus est envoyé dans le réservoir M.

(1) *Gondolo*, *Brev. d'addition* (2 juin 1880). On peut consulter également comme modèle d'épuisement méthodique le *Brev. français* de Morand, n° 174792 (1886).

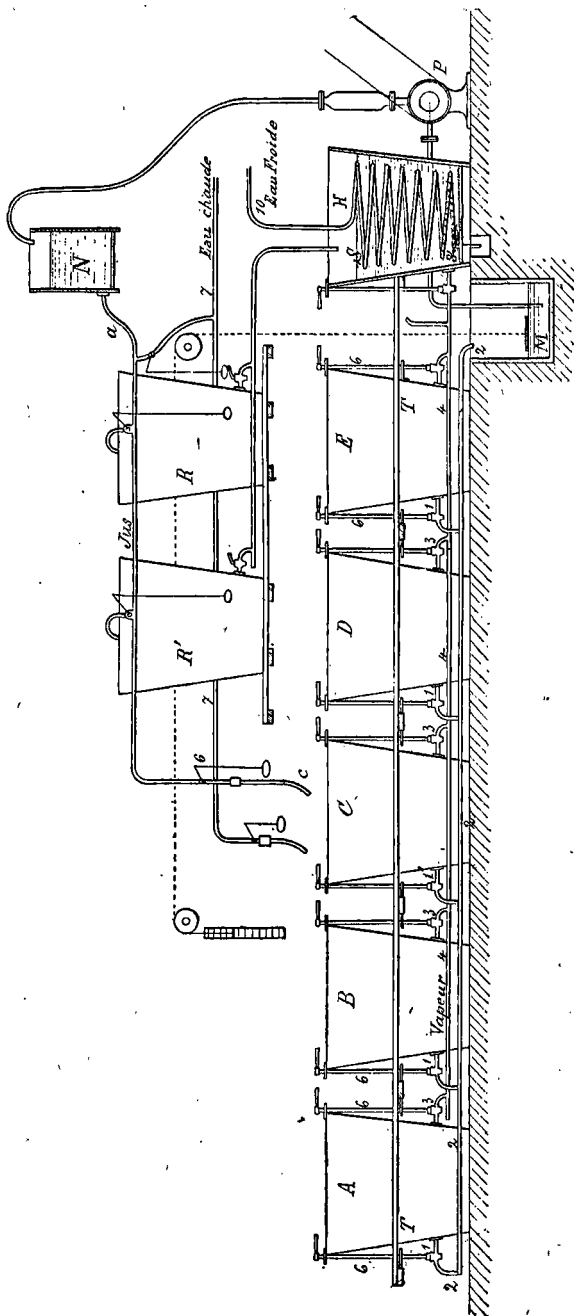


Fig. 73. — Dispositif pour épaissement méthodique (Gondolo).

La pompe P l'aspire et le monte au réservoir N, d'où il va s'emmagasiner dans les réservoirs R et R' destinés à recevoir les jus suffisamment riches.

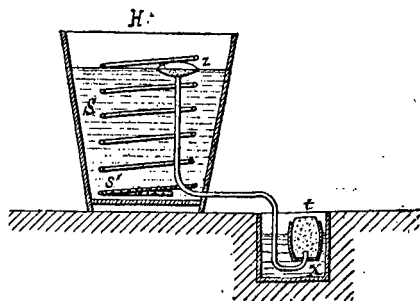


Fig. 74.

Après l'avoir à nouveau remplie d'eau à l'aide du tuyau 7, on recommence dans la cuve A une nouvelle opération, sur le même chargement de bois, et on envoie encore le jus, de la même manière, dans les cuves R et R'.

La troisième opération, analogue aux deux premières, se pratique encore dans la cuve A, mais au lieu d'envoyer directement le jus aux récipients R et R', on le fait passer du réservoir N dans la cuve B préalablement garnie de copeaux ; et au sortir de celle-ci le jus va enfin s'emmagasiner en R ou en R'.

La quatrième opération est identique à la troisième.

La cinquième se distingue de la quatrième en ce que le liquide, avant d'être envoyé dans les récipients R ou R', passe au préalable dans la cuve C.

La sixième opération est identique à la précédente et ainsi de suite.

Chaque cuve intervient donc dans douze opérations, après quoi elle est vidée et remplie à nouveau de bois frais et les jus passent sur des bois de moins en moins épuisés au fur et à mesure qu'ils deviennent plus riches.

Le jus est alors envoyé des récipients R et R' dans le bac H, où le serpentinite S abaisse sa température à 40° C, afin qu'il puisse subir l'action de l'agent de clarification qui, dans le cas du procédé Gondolo, est constitué par de l'albumine ; on introduit alors cette substance, et, à l'aide du serpentinite à vapeur S', on remonte la température jusqu'à ce qu'elle atteigne le point de coagulation de l'albumine ; celle-ci, en se précipitant, entraîne avec elle les matières colorantes.

Lorsque le dépôt est effectué, on décante le liquide au moyen du flot-

teur décanteur x et on le filtre dans le tonnelet t , d'où il sort pour se rendre dans la citerne X.

Villon a proposé une disposition simple des cuves destinées au lessivage des substances à tanin.

La cuve à reflux système Villon (fig. 75) est divisée en trois compar-

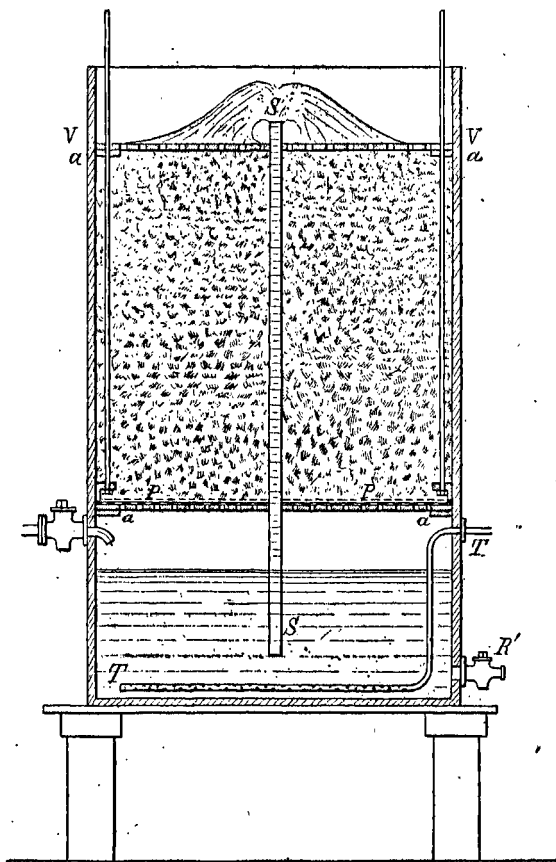


Fig. 75. — Cuve d'épuisement d'après Villon.

timents par deux faux-fonds percés de trous et traversés par un tube de cuivre SS.

L'un des faux-fonds est situé au $1/3$ de la hauteur à partir de la base, c'est sur lui que vient reposer la charge de bois directement supportée par une plaque PP recouverte d'une toile de cuivre et perforée comme le faux-fond lui-même.

Après avoir rempli de bois le compartiment médian, on place le faux-

fond supérieur VV, qui a pour but de maintenir le bois, et de répartir uniformément sur toute sa surface le liquide qu'il reçoit.

On conduit l'opération de la manière suivante : le compartiment inférieur étant presque rempli d'eau et le compartiment central garni de

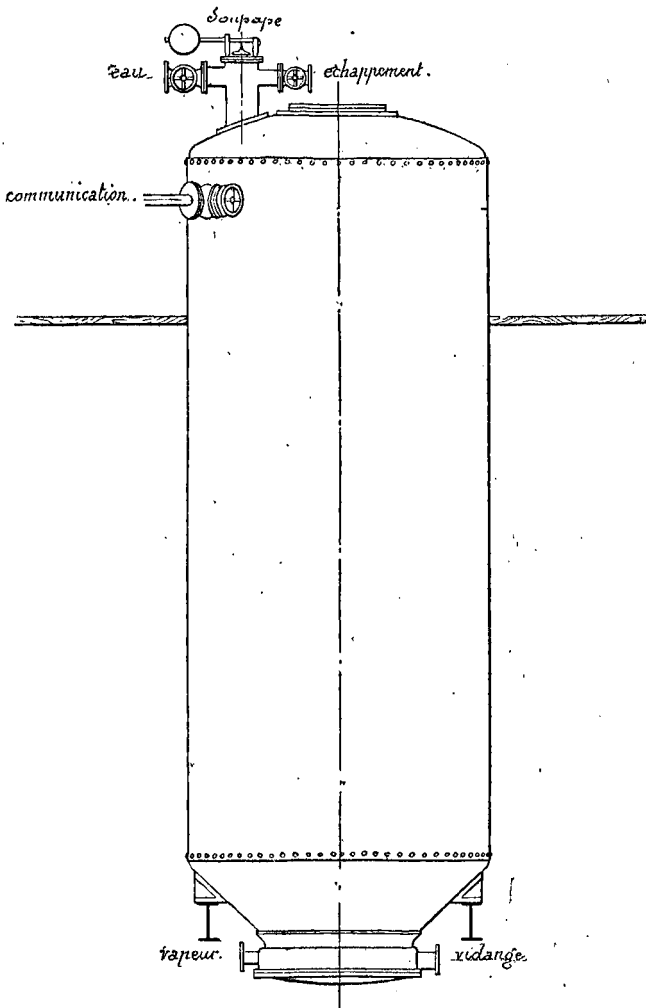


Fig 76. — Autoclave.

bois, on injecte dans le liquide de la vapeur arrivant d'un générateur par le tuyau T.

L'eau rapidement portée à l'ébullition est alors pressée par la vapeur qui ne peut s'échapper, et le liquide, refoulé dans le tube SS, vient se

déverser sur le faux-fond VV, et par suite, sur la substance à lessiver. L'eau retombe ensuite dans le compartiment inférieur, remonte à nouveau par le tube SS et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on arrête la vapeur.

On peut opérer méthodiquement avec cinq ou six cuves reliées entre elles et en conduisant l'opération comme dans le système précédent (1).

B. EXTRACTION SOUS PRESSION. — On fait usage dans ce cas d'autoclaves (fig. 76) constitués par des cylindres de cuivre timbrés à plusieurs kilogrammes et d'une capacité variant généralement de 60 à 100 hectolitres.

Ils sont pourvus d'un tube d'arrivée d'eau à la partie supérieure et d'un tube d'arrivée de vapeur à la partie inférieure. L'échappement de la vapeur se produit par l'intermédiaire d'un tube placé à la partie supérieure.

Le bois est chargé par le haut de l'autoclave et se décharge par le bas; pour cela, l'autoclave peut être ouvert à la partie supérieure et à la partie inférieure au moyen de dispositifs spéciaux, à manœuvre facile et à fermeture hermétique.

Ces appareils sont disposés en batteries de 4. 5. 6. suivant les usines et surtout suivant la température à laquelle se fait l'extraction. On opère par traitement méthodique comme pour l'extraction sans pression.

77. Clarification et décoloration des jus. — En sortant des autoclaves ou des cuves d'extraction, et avant d'être concentrés, les jus tanniques qui marquent 2. 3. 4. 5 degrés Beaumé, suivant les conditions de l'extraction, sont soumis à un certain nombre d'opérations, ayant pour but de déterminer le dépôt des matières en suspension. Ils sont ensuite traités en vue d'une décoloration aussi avancée que possible.

Dans un grand nombre d'usines, la clarification est obtenue par un simple repos après refroidissement. Pour cela, les bouillons circulent dans des serpentins refroidis ou dans des échangeurs de température. Ces derniers sont constitués par des caisses cylindriques, pourvues de 200 à 300 tubes dans lesquels circule un courant d'eau froide; après refroidissement, les jus sont conduits dans de grandes cuves en bois ou en ciment dans lesquelles on les abandonne au repos jusqu'à clarification.

La Société civile des études sur la fabrication perfectionnée des extraits tanniques, fit breveter en 1884, un procédé (2) dans lequel la clarifica-

(1) Voir également l'appareil d'extraction de MM. Jean et Berendorff. *Monit. Quesn.* (1891), p. 913.

(2) *Brev. fr.* 161958 (1884) et 165140 (1884).

tion était obtenue d'abord par un passage des jus au filtre-pressé ; puis on séparait les matières extrêmement ténues, restées en suspension malgré ce filtrage, à l'aide d'une turbine spéciale, dans laquelle la plus grande partie de ces matières, viennent, sous l'action de la force centrifuge, se plaquer contre les parois intérieures de la turbine, en y formant une couche de plus en plus épaisse à mesure que la quantité de liquide sur lequel on opère augmente.

Lorsque les jus tanniques doivent être traités en vue de leur décoloration, on supprime généralement la clarification préalable, attendu que, dans la plupart des procédés qui sont employés, la décoloration entraîne en même temps la clarification.

Nous décrivons ci-dessous les principaux procédés qui ont été brevetés dans ce but.

Gondolo, (1) après avoir refroidi les jus, les additionne de substances susceptibles de se coaguler sous l'influence de la chaleur (sang, albumine, colle, gluten). Il emploie par exemple 20 gr. de sang par kilogr. de substance végétale en traitement. Il élève ensuite la température suffisamment pour déterminer la coagulation. Dans ces conditions, les matières en suspension et les matières colorantes sont fixées ; il suffit alors de laisser le liquide au repos pendant une heure puis de le filtrer.

Dans le même ordre d'idées nous signalerons :

Le procédé de *Simon et C^{ie}* (2) consistant à clarifier les jus au moyen d'une solution de sang additionnée de carbonate de soude.

Le procédé de *Fontenilles et Deformeaux* (3) dans lequel les jus sont traités par l'acide oxalique (15 à 20 0/0 du poids de tanin), et clarifiés ensuite par du blanc d'œuf ou de l'albumine.

Le procédé *Morand* (4) qui utilise comme agent de clarification, la caséine additionnée de carbonate de soude. Cette caséine est obtenue en traitant du lait écrémé par de l'eau bouillante et en lavant le coagulum. Pour chaque 50 gr. de caséine pure, on emploie environ 4 gr. de carbonate de soude dissous dans l'eau. Le mélange de ces deux substances constitue l'agent clarifiant.

MM. Gillard, P. Monnet et Cartier (5) (actuellement *Société chimique des Usines du Rhône*) ont remarqué que l'enveloppe des grains de céréales (blé, orge, maïs, riz, etc.) entièrement débarrassée d'amidon, jouit de

(1) *Brev. fr.* 430625 (1879) et 436046 (1880).

(2) *Brev. fr.* 223551 (1892).

(3) *Brev. all.* F: 6458 (1893).

(4) *Brev. fr.* 174972 (1886).

(5) Voir également: Sandford, *Brev. fr.* 269628 (1897).

la propriété de fixer les matières colorantes des extraits et ils ont fondé sur cette observation un procédé de décoloration consistant à traiter les jus chauffés à 80-100° par du son ou des drèches. L'opération dure environ 2 heures ; après quoi, la liqueur est refroidie aussi rapidement que possible et filtrée.

Le procédé de la *Société anonyme de moutures et de produits chimiques* (1) ainsi que les procédés de *Sinan* (2) et de *Rainard* (3) sont identiques au précédent, mais ils remplacent le son par des graines oléagineuses, ou par les résidus de leur pression.

L'emploi des sulfites, bisulfites, hydrosulfites et des hyposulfites pour la décoloration des extraits a fait l'objet d'un certain nombre de brevets parmi lesquels nous citerons ceux de *Doutreleau* (4) ; de *Lepetit, Dolfus et Gansser* (5), du *D^r Lorenzo Dufour* (6). (Ces deux derniers ont déjà été cités pour l'épuisement).

Nous signalerons également l'emploi :

du protochlorure d'étain, breveté par *Serrieres* (7) et par *Roy* (8) ;

du noir animal, breveté par *Vourloud* (9) ;

de l'alumine, breveté par *Coez* (10) ;

du sulfate de zinc, préconisé par *Villon* (11) ;

des sels de Strontiane, breveté par *Delvaux* (12) et par *Huillard* (13) ;

de sels de baryte, breveté par *Schenk* (14) ;

du ferrocyanure de potassium, breveté par *Roy* (15) ;

de l'amidonate de baryum, breveté par *Roy* (16) ;

des chromates alcalins, breveté par *Ricbourg* (17) ;

des bases, breveté par *David* (18) ;

des amines en présence d'aldéhydes, breveté par *Trillat* (19) ;

(1) *Brev. fr.* 267995 (1897).

(2) *Brev. fr.* 242041 (1895).

(3) *Brev. fr.* 275578 (1898) et *Brev. d'addition. Brev. angl.* 20680 (1898).

(4) *Brev. fr.* 163189 (1884).

(5) *Loc. cit.*

(6) *Loc. cit.*

(7) *Brev. fr.* 164984 (1884).

(8) *Brev. fr.* 253891 (1896).

(9) *Brev. fr.* 157173 (1883).

(10) *Brev. fr.* 155842 (1883).

(11) *Bul. Soc. Chim.*, 3^e série, t. III, p. 785 ou *Monit. Quesn.* (1890), p. 1266.

(12) *Brev. fr.* 210204 (1890).

(13) *Brev. all. H.* 10799 (1891).

(14) *Brev. all. Sch.* 7996 (1893).

(15) *Brev. fr.* 225257 (1893) ; *Brev. all. R.* 7824 (1893).

(16) *Brev. fr.* 217774 (1892).

(17) *Brev. fr.* 254877 (1896).

(18) *Brev. fr.* 219798 (1892).

(19) *Brev. fr.* 223442 (1892).

du nitrate de plomb, breveté par *Landini* (1)
 de l'acétate de plomb, breveté par *Combret* (2);
 de l'acide lactique, breveté par *Sinan* (3);
 du borate de chaux, breveté par *Fouassier* (4);

Citons enfin en dernier lieu, deux procédés électrolytiques dus à *Fælsing* et à *Cerych*.

Dans le procédé de *Fælsing* (5), on soumet à l'électrolyse à 60° une solution formée de :

Sel marin.....	2.000 gr.
Acide oxalique.....	500 gr.
Extrait à 4° Bé.....	1.000 litres

On fait usage d'électrodes en charbon.

Dans le procédé de *Cerych* (6), on électrolyse les jus tanniques soit dans le compartiment de l'anode, soit dans un compartiment central placé entre les deux électrodes. On fait usage d'une cathode en cuivre, d'une anode en charbon et d'un diaphragme en parchemin.

78. Concentration des jus. — Les appareils employés pour la concentration dans le vide des jus sont identiques à ceux que l'on utilise en sucrerie.

Ils se composent essentiellement (fig. 77) d'un faisceau tubulaire, de deux cents tubes en cuivre de 5 centimètres de diamètre *cc* et d'un tube central *B* de même métal, de 30 centimètres de diamètre, renfermés dans un cylindre *MM* reposant sur des supports *ZZ*.

La vapeur pénètre dans ce cylindre en *F*, elle circule entre les tubes du faisceau et s'échappe par le robinet *J*.

Le cylindre *MM* est terminé à sa partie inférieure par un fond *Q*, pourvu d'un robinet de vidange *I*, et à sa partie supérieure par un cylindre *A*, surmonté d'un dôme *P* divisé en deux parties par une plaque perforée *y* servant de support à un tube *D*.

Le dôme *P* porte une tubulure *E*, par laquelle on le relie avec l'appareil de sûreté, qui lui-même communique avec une pompe à faire le vide.

Un robinet d'alimentation permet de remplir complètement l'appa-

(1) *Brev. all.* 56304.

(2) *Brev. fr.* 258305 (1896); *Brev. all. G.* 6256 (1897).

(3) *Brev. fr.* 290159 (1899).

(4) *Brev. fr.* 289925 (1899).

(5) *Brev. all.* 5514.

(6) *Brev. fr.* 262890 (1897).

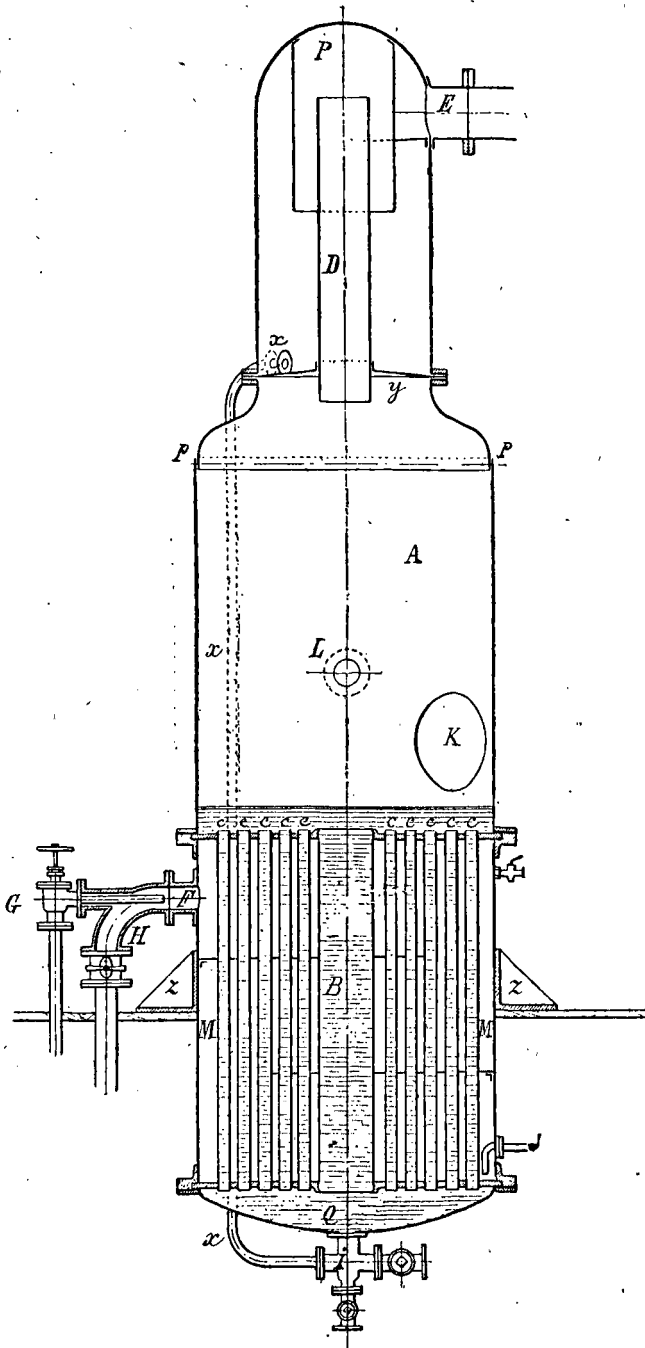


Fig. 77. — Appareil de concentration.

reil du jus à concentrer jusqu'à une certaine hauteur dans le cylindre A.

On fait arriver la vapeur et on met en marche la pompe à air.

Le liquide entre en ébullition et il se produit des mousses qui viennent d'abord se briser contre la plaque perforée *y*, montent dans le tube D et retombent dans l'intervalle compris entre celui-ci et les parois du dôme, d'où elles sont ramenées à la partie inférieure du cylindre A par le tuyau de retour *xx*.

La vapeur d'eau se dégage par la tubulure E et pénètre dans un vase de sûreté destiné à retenir le liquide qui pourrait être entraîné accidentellement du dôme P.

L'appareil de concentration est également pourvu d'un trou d'homme K et d'une glace ronde L faisant jour avec trois glaces rectangulaires qui lui sont opposées, ce qui permet de voir dans l'intérieur du cylindre.

Un robinet non figuré sert à introduire du suif fondu ou du dégras dans le cylindre A, pour faire tomber les mousses du liquide en ébullition lorsqu'elles deviennent trop abondantes.

Des robinets permettent de faire entrer directement l'air, soit dans le cylindre A, soit dans l'enveloppe M.

Le dôme P est enfin muni d'un indicateur de vide et d'une éprouvette pour prises d'essai.

Lorsque la concentration est terminée, on soutire l'extrait par le robinet I.

Les extraits destinés à la tannerie titrent généralement de 25 à 30° à l'aéromètre Beaumé.

79. Fabrication de l'extrait de châtaignier. — La fabrication des extraits de châtaignier ayant pris depuis quelques années un très grand développement en France, en Corse, en Italie et en Espagne, nous allons indiquer le schéma général d'une installation (fig. 78), d'après les données de *MM. Bonnet-Spazin*, de Lyon-Vaise, qui se sont acquis une juste réputation comme constructeurs dans cette industrie.

Les bois de châtaignier, préalablement débités au moyen des machines découpeuses, sont élevés par une noria B sur un plancher Q établi au-dessus des cuves de macération C. Ce plancher est percé d'ouvertures disposées en regard de chacun des autoclaves, avec lesquels elles sont reliées par l'intermédiaire de cylindres de toile; ceux-ci sont utilisés pour la charge des cuves chaque fois que cela est nécessaire.

Chaque autoclave reçoit sa charge de bois et, par l'intermédiaire du

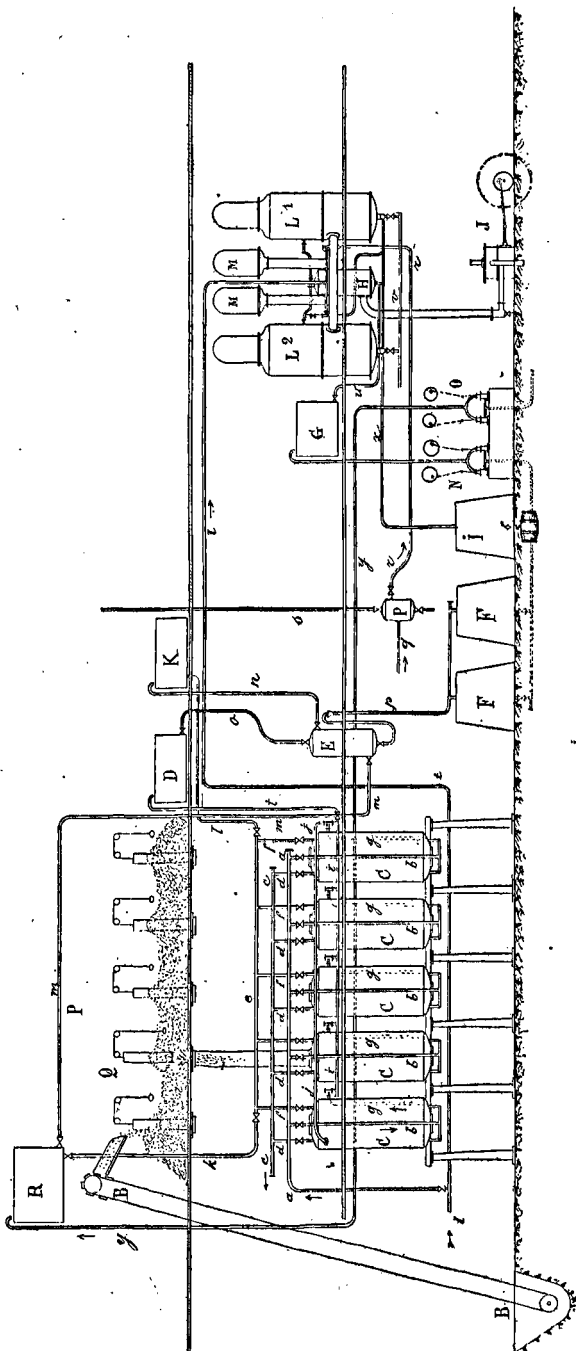


Fig. 78. — Schéma d'une fabrique d'extract de châtaignier (Bonnet-Spazin).

tube *c*, une quantité d'eau égale à une fois et demie le poids du bois. L'extraction se fait à la température de 115°; il suffit pour cela d'envoyer dans la cuve de la vapeur amenée au moyen du tube de distribution *a*; la durée de chaque contact entre un jus et un bois neuf ou épuisé varie d'une demi-heure à trois quarts d'heure.

L'épuisement est conduit d'une manière méthodique, c'est-à-dire que, la fabrication étant amorcée, les jus passent successivement sur des bois de plus en plus riches, pour finir par une cuve contenant du bois neuf. Le passage des jus d'une cuve dans l'autre se fait par l'intermédiaire des tubes de vidange *g* et du collecteur de vidange *ii*, qui sont pourvus de robinets convenablement disposés; on détermine le mouvement des jus par différence de pression. Lorsque le passage doit s'effectuer de la dernière à la première cuve, on utilise le tube de retour *j*.

Après épuisement complet du bois, les cuves sont déchargées par le tampon inférieur, et les résidus conduits aux générateurs de vapeur par des chaînes à godets, ils sont alors brûlés dans des foyers spéciaux.

Les jus suffisamment enrichis sont alors conduits par l'intermédiaire du tube *t* dans le réservoir D, puis par l'intermédiaire du tube *o* dans un échangeur de température E, où ils se refroidissent, en échauffant l'eau qui sera utilisée pour l'alimentation des cuves à macération. L'échangeur de température se compose essentiellement d'une caisse cylindrique, renfermant deux cents tubes environ dans lesquels circule l'eau froide et autour desquels passe le bouillon dont la température s'abaisse jusqu'à 40°.

L'eau qui a été ainsi échauffée se déverse dans un réservoir à eau chaude K, d'où elle sera ensuite distribuée dans les cuves de macération par le tube *l*.

L'eau froide nécessaire au fonctionnement de l'échangeur de température provient du réservoir R, alimenté par le tube *y* qui le réunit à la pompe O.

Les jus refroidis sont alors conduits par le tube *p* dans les cuves F, dites cuves de décantation, où on les laisse séjourner 5 ou 6 jours, de manière à permettre le dépôt des substances en suspension. Ils subissent ensuite la décoloration par des procédés variables suivant les usines.

Les bouillons sont alors soutirés au moyen de flotteurs en communication avec la pompe N et envoyés dans une cuve d'alimentation G.

Avant de pénétrer dans les appareils de concentration, les jus sont conduits par le tube *u* dans un condenseur réchauffeur H, contenant environ 50 tubes, dans lesquels ils circulent en s'échauffant, grâce à la

vapeur provenant de l'évaporation dans les caisses de concentration L ; cette vapeur circule autour des tubes, elle est ensuite aspirée par la pompe à air J.

En sortant du condenseur réchauffeur, les jus passent dans les appareils d'évaporation, qui sont généralement accouplés au nombre de deux, quelquefois au nombre de trois ; ils sont pourvus chacun d'un vase de sûreté M.

La première caisse L¹ est chauffée avec de la vapeur d'échappement à une pression d'environ 0 k. 500, qui est amenée par le tube *t* ; le vide est d'environ 35. Les vapeurs résultant de l'évaporation dans la première caisse, vont chauffer le faisceau tubulaire de la deuxième, L², dans laquelle le vide est d'environ 60 à 65. Les vapeurs provenant de l'évaporation dans la deuxième caisse passent ensuite dans le condenseur réchauffeur II, et sont enfin aspirées par la pompe à air J.

Les extraits concentrés par leur passage dans les deux appareils L² et L¹ sont conduits par le tube *x* dans la cuve à dépôt I, puis ils sont mis en fût pour l'expédition.

Avec un pareil dispositif, le traitement des bois de châtaignier français de l'Ardèche, de l'Isère, de la Savoie, fournissent environ 18 à 20 kg. d'extrait à 25° B^é pour 100 kg. de bois traités. Les châtaigniers de la Corse, travaillés dans les mêmes conditions, peuvent donner jusqu'à 24 kg. d'extrait.

§ 2

RECHERCHE QUALITATIVE DES MATIÈRES TANNANTES

Etant donné que la valeur d'un cuir dépend beaucoup de la nature de la matière tannante qui a servi à le préparer, il en résulte évidemment que la valeur commerciale d'un extrait dépend non seulement de la quantité de tanin qu'il contient, mais encore de la nature de celui-ci. En raison du peu de connaissances que nous possédons sur la nature et la constitution des différents tanins, on ne peut songer à les séparer les uns des autres dans des extraits provenant, soit d'un même végétal, soit de plusieurs végétaux ; on a été obligé d'avoir recours à un certain nombre de réactions colorimétriques, la plupart empiriques, pour déterminer l'origine d'un extrait.

Ces réactions donnent des résultats assez concluants lorsque l'extrait

provient de l'épuisement d'une seule substance, mais dans le cas où il est constitué par un mélange, comme cela se rencontre souvent, il faudra essayer de reconstituer par des mélanges, un extrait qui donne des résultats identiques sous l'action des réactifs mis en jeu.

Nous allons indiquer deux séries de tableaux synoptiques décrits les premiers par Procter (1), les seconds par Andreasch (2).

Les tableaux de Procter seront employés plus spécialement pour la détermination des végétaux tannants et de leurs extraits aqueux. Les tableaux d'Andreasch seront utilisés surtout pour étudier la nature du tannage d'un cuir ; ils s'appliquent à la liqueur que l'on obtient en épuisant ce cuir à l'alcool.

Nous signalerons enfin en dernier lieu un tableau établi par Trimble (3) et permettant de distinguer les uns des autres les tanins des différentes variétés d'écorce de chêne.

80. Tableaux synoptiques de Procter. — La concentration de la liqueur qui doit être employée pour la pratique de l'essai doit être telle qu'elle donne environ 0 gr. 6 de résidu par 100 centimètres cubes. Il faut évidemment ne pas trop s'éloigner de ce nombre car il pourrait arriver qu'une réaction, peu sensible par elle-même, ne se produise pas du tout lorsque la solution est trop étendue ; de même, une solution trop concentrée donnera quelquefois un précipité, alors que la solution étendue ne donnera qu'une simple coloration.

RÉACTIFS. — Les réactifs nécessaires sont :

- 1° L'eau de brome ;
- 2° L'acide nitreux ;
- 3° Le sulfate double de fer et d'ammoniaque ;
- 4° Le sulfate de cuivre en présence d'ammoniaque ;
- 5° Le chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique ;
- 6° Les copeaux de bois de sapin en présence d'acide chlorhydrique ;
- 7° Le sulfite de sodium ;
- 8° L'acide sulfurique concentré ;
- 9° L'eau de chaux.

Réaction à l'eau de brome. — On opère sur 2 à 3 centimètres cubes de l'infusion et on ajoute le réactif goutte à goutte, jusqu'à ce que le mélange sente fortement le brome. Dans certains cas, le précipité est faible ou se forme lentement. Parfois, encore, il est cristallin et ne se

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1896) ou *Monit. Quesn.* (1896), p. 696.

(2) *Gerb.* (1894), p. 195.

(3) *A monograph of the Tannins*, vol. II, p. 88.

voit que difficilement. Mais, en général, il est floconneux et sa teinte varie du jaune au brun. L'eau de brome précipite les tanins qui donnent avec l'alun de fer un précipité vert foncé. Elle précipite également ceux qui donnent avec l'alun de fer un précipité bleu foncé et qui sont considérés comme renfermant de la pyrocatechine. *On peut donc considérer le brome comme un réactif des tanins appartenant au groupe de la pyrocatechine.*

Réaction à l'acide nitreux. — Cette réaction, qui est de découverte récente, s'obtient en plaçant quelques centimètres cubes de l'infusion dans une capsule de porcelaine, on ajoute alors un excès de nitrite de potasse ou de soude et 3 à 5 gouttes d'acide sulfurique ou chlorhydrique décinormal. Dans certains cas, la solution devient immédiatement rose ou vermillon ; puis la teinte devient rouge pourpre pour passer au bleu indigo foncé. Dans d'autres cas, et particulièrement dans le cas du sumac, où la réaction est faible et peut être masquée par d'autres transformations, la coloration est verte ou même brune. Il arrive parfois que l'acide nitreux produit immédiatement une coloration ou un précipité jaune ou brun ; mais, dans les tables que nous donnons ici, le mot « réaction » sous-entend une série de transformations colorées analogues à celles décrites plus haut. La réaction à l'acide nitreux est caractéristique de toutes les matières tannantes contenant de l'acide ellagique, mais non de l'acide ellagique lui-même ni de l'acide gallo-tannique pur. Elle peut donc être considérée comme caractérisant l'acide ellagotannique.

Sulfate double de fer et d'ammoniaque. — On se sert d'une solution d'alun de fer à peu près pur à 1 0/0. L'alun de fer est préférable au chlorure ferrique qui est presque toujours acide, et présente l'inconvénient d'avoir toujours par lui-même une teinte jaune. Le perchlore de fer acide employé en excès donne une réaction vert foncé avec l'acide gallo-tannique, tandis que l'on a une réaction bleu foncé avec l'alun de fer employé dans les conditions indiquées. Les résultats que l'on obtient sont d'ailleurs assez variables. L'acétate de fer, que l'on a également proposé, donne des précipités lourds avec la plupart des matières tannantes. Ce sel est par lui-même fortement coloré ; il présente donc, à tous les points de vue, moins d'avantages que l'alun de fer.

Les colorations que l'on obtient sont en général très intenses ; il est donc préférable d'étendre la solution à essayer et de verser le réactif avec précaution. Dans beaucoup de cas, la coloration que l'on observe au début et qui doit être considérée comme la vraie caractéristique de la

substance essayée, passe rapidement à l'olive foncé ou au brun en présence d'un excès de fer, probablement par suite d'une oxydation et d'une décomposition du tanin.

Sulfate de cuivre et ammoniacque. — Lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de cuivre à une infusion de matière tannante, on obtient quelquefois un précipité. Cette particularité peut servir d'indication dans certains cas ; mais on ne doit y attacher qu'une importance secondaire, car si la substance contient un sel organique à acide faible, l'acide sulfurique du sulfate de cuivre se trouve neutralisé, et il se forme un précipité. En général, l'acétate de cuivre donne un précipité avec tous les tanins, et il est intéressant de noter que, dans ce cas comme dans beaucoup d'autres analogues, le tanin se combine avec l'acétate de cuivre et ce sel est précipité en totalité. Si l'on ajoute du carbonate d'ammoniacque, il y a dégagement d'acide carbonique ; le précipité fonce en couleur et se transforme en un véritable tannate.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniacque à un mélange de tanin et de sulfate de cuivre, il se produit d'abord un précipité composé de tannate de cuivre et d'une quantité variable d'hydrate bleu d'oxyde de cuivre. Si l'on ajoute un excès d'ammoniacque, le précipité se dissout généralement en totalité ; dans certains cas, il reste un tannate insoluble. Ce dernier cas se présente pour tous les tanins dérivés de l'acide gallotannique et pour un grand nombre de substances renfermant de l'acide protocatéchique. Il y a donc là un moyen de classification assez intéressant. Le hémlock et autres écorces de pin, ainsi que le gambier, donnent des tannates de cuivre solubles dans l'ammoniacque et cette propriété sert de base à plusieurs méthodes de dosage du tanin. Lorsque le précipité se redissout, la solution se colore généralement en brun verdâtre ou brun rougâtre. En présence d'un petit excès de sulfate de cuivre ammoniacal qui est bleu, la coloration finale peut être verte ou rouge violacé. Dans tous les cas, pour que la réaction soit bien nette, il est indispensable que l'excès de sel de cuivre soit aussi faible que possible. Le réactif que l'on emploie ne doit pas contenir plus de 1 0/0 de sulfate de cuivre.

Chlorure stanneux et acide chlorhydrique. — Ce réactif consiste en une solution concentrée de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique. On ajoute 10 cmc. de ce réactif à 1 cm. de la solution de matière tannante dans une capsule de porcelaine et on attend 10 minutes. Dans ces conditions, les écorces de conifères, les mimosas et quelques autres substances, donnent une coloration rose très nette. La réaction est très sensible dans le cas de l'écorce de mélèze. Si l'on plonge dans le réactif un petit fragment de cuir tanné au mélèze, la coloration paraît instantanément.

Copeau de bois de sapin et acide chlorhydrique. — On imbibe un copeau ou un fragment de bois de sapin avec la solution tannante à essayer et on le plonge ensuite dans l'acide chlorhydrique. Avec le cachou, le gambier et quelques autres substances, le bois devient immédiatement rouge clair ou violet; mais dans un grand nombre de cas, la réaction est faible et ne se produit qu'au bout de quelques heures. Il est probable que cette réaction indique la présence de la phloroglucine.

Sulfite de soude. — On place un cristal de sulfite de sodium dans une soucoupe et on l'imbibe avec quelques gouttes de la solution tannante. Avec les valonées, on a une coloration rouge vif. D'autres substances donnent également cette réaction, mais à un degré moindre que les valonées.

Acide sulfurique concentré. — On rince un tube à essai avec la solution tannante, et on laisse écouler tout le liquide de telle sorte que la paroi du tube soit simplement humectée. On verse alors avec précaution de l'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'incliner le tube pour que l'acide forme une couche au-dessus de la solution. Il reste à noter la coloration que prend la surface de séparation des deux liquides. On agite alors le mélange et on étend d'eau. La moitié environ des matières tannantes les plus usuelles donnent dans ces conditions une teinte variant du rouge cramoisi au rouge pourpre et que nous avons toujours notée sous le nom de « cramoisi » dans les tables ci-jointes. Dans beaucoup de cas, la coloration de la liqueur diluée est rose; dans d'autres cas, cette teinte est altérée par des produits bruns dus à l'action de la chaleur. Un grand nombre d'autres substances donnent simplement des teintes jaunes ou brunes.

Eau de chaux. — Ce réactif est un des plus utiles en raison des colorations très variées qu'il donne avec les différents produits. La réaction se fait le mieux dans une capsule de porcelaine.

TABLEAU I

CLASSIFICATION QUALITATIVE DES MATIÈRES TANNANTES

L'EAU DE BROME DONNE UN PRÉCIPITÉ (Tanins catéchiques purs ou mélangés)				L'EAU DE BROME NE DONNE PAS DE PRÉCIPITÉ (Tanins pyrogalliques)			
L'acide nitreux ne donne pas de réaction ou bien la teinte foncée simplement		L'acide nitreux donne une coloration rouge qui passe au violet, puis au bleu ou au vert		L'acide nitreux ne donne pas de réaction ou bien la teinte foncée simplement		L'acide nitreux donne une coloration rouge qui passe au violet, puis au bleu ou au vert	
noir verdâtre avec l'alun de fer (tan. cat. purs)	noir bleuâtre avec l'alun de fer (tan. cat. mélangés)	noir verdâtre avec l'alun de fer (tan. cat. purs)	noir bleuâtre avec l'alun de fer (tan. cat. mélangés)	noir verdâtre avec l'alun de fer	noir bleuâtre avec l'alun de fer	noir verdâtre avec l'alun de fer	noir bleuâtre avec l'alun de fer
Sulfate de cuivre, puis ammoniacale en excès :	GRUPE B (Tabl. V)	GRUPE C (Tabl. VI)	GRUPE D (Tabl. VII)	GRUPE E Ce groupe ne comprend que la catéchine et l'acide proto-catéchique qui ne sont pas des tanins. (voir Tableau X)	GRUPE F (Tabl. VIII)	GRUPE G Aucun terme de ce groupe n'est connu.	GRUPE H (Tabl. IX)
GRUPE A							
Précipité soluble dans un excès d'ammoniacale en rouge violacé (Tableau II).							
Précipité soluble dans un excès d'ammoniacale en vert ou brun olive (Tableau III).							
Précipité insoluble dans un excès d'ammoniacale (Tableau IV).							

TABLEAU II

GRUPE A1	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	CuSO ⁴ + AzH ³ OH	NaCl ³ + HCl	COPEAU de sapin + HCl	SO ³ Na ²	SO ⁴ H ²	EAU de chaux
Bois de cachou (<i>Acacia catechu</i>).	noir-verdâtre	précipité	rien : la couleur fonce	préc. soluble en rouge-violet	rien	rouge-violet foncé	rougit légèrement	coloration brun-rougeâtre	préc. rouge lent à se former
Extrait de « Thann leaf » (succédané du cachou).	précipité noir-olive	précipité	rien : la couleur fonce	préc. soluble en brun	rien	rien	rien	rose en solution étendue	pas de précipité
Ecorce de « Turwar » (<i>cassia auriculata</i>).	noir-verdâtre	précipité	rien : la couleur fonce	préc. soluble en violet-rouge	rien	simples traces	coloration rose	cramoisi	précipité rougeâtre
Extrait « Gambene » (succédané du Gambier).	coloration noir-verdâtre	précipité	rien : la couleur fonce	préc. soluble en rouge-violet	rien	rien	légère coloration rose	rose en solution étendue	précipité rougeâtre
Ecorce de « Tengai » (<i>Cerriops Candolleana</i>).	coloration noir-verdâtre	précipité	rien : la couleur fonce	préc. soluble en rouge-violet	coloration rose	rien	coloration rose	cramoisi	précipité rouge-clair
Ecorce de l' <i>Acacia leucophloea</i> .	coloration noir-verdâtre	précipité	rien	préc. soluble en rouge-violet	coloration rose	réaction violette (lente)	coloration rose	rose en solution étendue	précipité brun foncé

TABLEAU III

GRUPE A ₂	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	SO ⁺ Cu + AzH ⁺ OH	SnCl ² + HCl	COPEAU de sapin + HCl	SO ⁺ Na ²	SOH ²	EAU de chaux
Gambier (Extrait des feuilles du <i>Nauclaea gambir</i>).	coloration vert foncé	précipité	rien : la couleur leur foncé	préc. soluble en vert-olive	jaune	rouge-violet foncé	jaune	cramoisi-brun en solution étendue	pas de précipité
<i>Prunum Basti</i> (Feuilles du <i>Colpoon</i> ou <i>Osyris compressa</i>) (1).	noir-verdâtre	précipité	rien	préc. soluble en vert	rien	rose	jaune	cramoisi-brun en solution étendue	précipité jaune-clair
« Koko » (Feuilles du <i>Celastrus buxifolia</i>) (2).	noir-verdâtre	précipité	rien	préc. soluble en vert	rien	rien	jaune	brun foncé	précipité jaune-brillant
Ecorce de mélèze (<i>Larix Euro-pea</i>).	Coloration noir-verdâtre	précipité	rien : la couleur leur foncé	préc. soluble en vert-olive	coloration rose	rien	rien : la couleur leur foncé	brun-rouge foncé	préc. couleur de rouille
Ecorce de <i>hemlock</i> (<i>Tsuga</i> ou <i>Abies Canadensis</i>).	précip. vert-olive-rougâtre	précipité	rien : rose avec AzO ⁺ Na	préc. soluble en teinte neutre	coloration rose	rien	la solution rougit	cramoisi-rose en solution étendue	précipité rouge-brun
Extrait de mélèze (<i>Abies excelsa</i>) (3).	noir-verdâtre ou brun	précipité	rien	préc. soluble en vert-olive	coloration rose	rien	la couleur foncé	brun-rouge foncé	précipité brun

(1) Employé comme sumac au cap de Bonne-Espérance. (2) Employé comme sumac au Natal. (3) Pin commun de Norvège. *L. Abies pectinata* donne un précipité noir blenté avec l'alun de fer.

TABLEAU IV

GROUPE A3	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	SO ⁴ Cu puis AzH ³ OH	SnCl ₂ + HCl	COPEAU de sapin + HCl	SO ³ Na ²	SO ³ H ²	EAU de chaux
Ecorce de saute (saule de Russie non classé).	noir-verdâtre	précipité	rien	précip. faible précip. dense	rien	violet pâle	coloration rose	brun-rouge	précipité gris faible
Ecorce d'Acacia Angica ou Pip-tadenta macrocarpa.	noir-verdâtre	précipité	rien	précip. faible précip. cho- colat dense	coloration rose ou violette	violet pâle	rougit légèrement	cramoisi-rose en solution étendue	précipité rougeâtre
Ecorce d'Acacia catechu.	noir-verdâtre	précipité	rien	pas de préc. pr. noir vio- lacé dense	traces de coloration	traces de coloration	coloration rose	brun-rouge	précipité couleur chair
Ecorce d'« arbre de Thorn » (Acacia horrida; Cap de Bonne-Espérance).	noir-verdâtre	précipité	rien : la con- leur foncé	pas de préc. précip. dense	rien	?	coloration rose	cramoisi sombre	pas de précipité
Extrait d'écorce de manglier (Rhi-zoptora mangte).	noir-verdâtre	précipité	rien	pas de préc. noir- rougeâtre	rougit légèrement	rien	rougit légèrement	brun-rouge	précip. rouge (brunit par excès d'eau de chaux)
Extrait de bois de quebracho (Loxopterygium Loretzii).	coloration noir-verdâtre	précipité	rien	précip. faible précip. dense	précipité rosé	traces de coloration	?	cramoisi-rose en solution étendue	précipité brun léger
Ecorce de « Sugar brush » (Pro-tea mellifera; Cap de Bonne-Espérance).	noir-verdâtre	précipité	rien : la con- leur foncé	précip. faible précip. dense	rien	traces de coloration	?	rouge	précipité jaune-brun
« Vaagenboom » (Protea grandi-flora; Cap de Bonne-Espérance).	noir-verdâtre	précipité	rien : la con- leur foncé	précip. faible précip. dense	rien	traces de coloration	coloration rose	cramoisi-rose en solution étendue	précipité jaune-brun
« Kruppelboom » (Leucospermum conocarpum; Cap de Bonne-Espérance).	noir-verdâtre	précipité	rien : la con- leur foncé	précip. faible précip. dense	rien	violet franc	coloration rose	cramoisi-rose en solution étendue	précipité grisâtre faible
« Arbre d'argent » (Leucoden-dron argentea; Cap de Bonne-Espérance).	noir-verdâtre	précipité	rien : la con- leur foncé	précip. faible précip. dense	rien	rien	coloration rose	cramoisi-rose en solution étendue	précipité couleur chair

TABLEAU V

GROUPE B	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	SO ⁺ Cu puis Δ H ₂ O	SnCl ₂ + HCl	COPEAU de sapin + HCl	SO ₃ N ₂	SO ₃ H ₂	EAU de chaux
<i>Pistacia lentiscus</i> (stems, schin, stinco).	précipité noir-bleuâtre	précipité	rien	précip. faible précip. foncé	- rien	rien	jaune	brun-jaunâtre	précipité jaune brunit peu à peu
Ktiphaut (écorce) (<i>Rhus Thurbergi</i> ; Cap de Bonne-Espérance).	noir-bleuâtre	précipité	rien	pas de préc. précip. faible dense	rien	rien	rose	cramoisi-orangé en solution étendue	précipité rose
Canaiigre (Racine du <i>Rumex hymerosepalus</i>).	précipité noir-bleuâtre	précipité	rien	précip. faible précip. foncé dense	trouble	trace de violet	foncé légèrement	brun-jaunâtre	coloration rose et précipité gris
« Tabwaan » ou « Elandsboortjes » (Racine de l' <i>Etephantorrhiza Burchellii</i>).	précipité noir-bleuâtre	précipité	rien : la couleur leur fonce	précip. faible précip. foncé dense	rien	trace de violet	rose	rouge	précipité brun-rougeâtre
Ecorce de <i>mimosa</i> (Divers acacias d'Australie).	précipité violet sale	précipité	rien	précip. faible ou rien préc. pourpre dense	rougit légèrement	quelquefois trace de coloration	rougit	cramoisi-rose en solution étendue	précipité rougeâtre ou brun-jaunâtre
Ecorce du <i>Bablah</i> (<i>Acacia Arabica</i> ; Inde).	précipité violet sale	précipité	rien	précip. faible ou rien précipité foncé dense	trace de coloration	trace de coloration	foncé légèrement	cramoisi-orangé en solution étendue	précipité brun-rougeâtre foncé
Ecorce rouge sombre d'Australie (probablement un acacia).	précipité violet sale	précipité de cristaux actuels	rien	précip. faible violet foncé	rien	trace de coloration	rose orangé	cramoisi-rose en solution étendue	précipité violet brillant
« Ecorce blanche » d'Amérique du Sud (<i>Algaroba blanca</i>).	précipité violet sale	précipité	rien	pas de préc. précip. noir-rougeâtre	rien	violet	rougit fortement	cramoisi-rose en solution étendue	précipité rouge tournant au violet

TABLEAU VI

GROUPE C	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	SO ₄ Cu puis AzH ₃ OH	SnCl ₂ + HCl	COPEAU de sapin + HCl	SO ₃ Na ₂	SO ₃ H ²	EAU de chaux
Ecorce de liège (<i>Quercus suber</i>).	coloration noir-verdâtre	précipité	réaction faible	précip. faible coloration brune	rien	rien	rougit	cramoisi-rose en solution étendue	précipité brun-rougeâtre
Chêne vert (Italie) (<i>Quercus Ilex</i>).	coloration noir-verdâtre	précipité	réaction faible ou rien	précip. faible coloration brune	rien	rien	rougit	cramoisi-rose en solution étendue	précipité brun-rougeâtre
Garouille (écorce de la racine de chêne Kermès, <i>Quercus coccifera</i>).	coloration noir-verdâtre	précipité	réaction	précip. faible coloration brune	rien	rien	rougit	cramoisi-rose en solution étendue	précipité brun-rougeâtre
Ecorce de quercitron (<i>Quercus tinctoria</i>) (1).	coloration noir-verdâtre	précipité	réaction faible	précip. faible coloration brune	rien	rien	?	cramoisi-rose en solution étendue	précipité brun-rougeâtre
Chêne châtainier (<i>Quercus castanea</i>).	coloration vert-olive	précipité	réaction nette	précipité net insol. dans excès	rien	rien	rougit	cramoisi-rose en solution étendue	précipité brun-rougeâtre

(1) Colore en jaune les mordants d'alumine et d'étain.

TABLEAU VII

GROUPE D	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	SO ₄ Cu puis AzH ₃ OH	SnCl ₂ + HCl	COPEAU de sapin + HCl	SO ₃ Na ₂	SO ₃ H ²	EAU de chaux
Chêne anglais (<i>Quercus robur</i>).	noir-bleuâtre (vert avec excès d'alun de fer)	précipité	réaction faible	précip. faible précipité brun foncé	rien	réaction faible	rougit	cramoisi-rose en solution étendue	précipité brun-rougeâtre
Jaft ou <i>Dchift</i> (probablement extrait de chêne).	précipité noir-bleuâtre	précipité	réaction bien-rougeâtre	précip. brun précipité brun foncé	rien	réaction faible	brunit faiblement	cramoisi-rose en solution étendue	précipité brun-rougeâtre

TABLEAU VIII

GRUPE F	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	SO ⁺ Cu puis AzH ⁺ OH	SnCl ² + HCl	COPEAU de sabin + HCl	SO ⁺ Na ⁺	SO ⁺ H ⁺	EAU de chaux
Galles d'Alep du <i>Quercus infectoria</i> .	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration passant du rouge au bleu	pr. verdâtre précipité brun foncé	précipité jaune clair	rien	rien	coloration variant du vert au jaune sale	précipité pâle tournant au vert-bleuâtre
Sumac (feuille du <i>Rhus coriaria</i>).	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration faible	pr. verdâtre brun foncé	rien	rien	rien	jaune	précipité jaune tournant au vert clair
<i>Mýrobolans</i> (<i>Terminalia chebulaj</i>).	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration passant du rouge au bleu	précip. jaune précipité brun foncé	rien	rien	jaune	jaune	précipité jaune tournant au verdâtre
Ecorce de grenadier (<i>Punica granatum</i>).	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration passant du rouge au bleu	précip. brun précipité brun foncé	rien	rien	rien	brun orangé	précipité jaune clair tournant au rouge par excès de réactif
<i>Algarobille</i> (Ecales du <i>Cesalpinia brevipolia</i>).	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration passant du rouge au bleu	pr. verdâtre précip. brun	rien	rien	jaune foncé	brun jaune	précipité jaune clair tournant au jaune brun
<i>Dividivi</i> (Ecale du <i>Cesalpinia coriaria</i>) (1).	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration passant du rouge au bleu	pr. verdâtre précipités brun	rien	rien	rien	cramoisi	précipité jaune tournant au rouge pourpre
<i>Algarobo</i> (probablement écale du <i>Prosopis dulcis</i>).	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration passant du rouge au vert olive	pr. verdâtre précipité brun	rien	rien	jaune	coloration variant du jaune au vert olive	précipité jaune tournant au noir
<i>Valonea</i> (Enveloppe du gland du <i>Quercus Aëgiops</i>).	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration passant du rouge au bleu	pas de préc. précipité rougeâtre	rien	rien	rose pourpre	jaune foncé	précipité jaune tournant au rouge pourpre
Extrait de « bois de chêne » (bois de chêne ou de châtaignier) (2).	précipité noir-bienâtre	pas de précipité	coloration passant du rouge au bleu	précip. pâle précipité brun-rouge	rien	rien	rougit	jaune brun	précipité jaune tournant au rouge pourpre

(1) Les solutions modérément concentrées de nitrite de potassium précipitent le dividivi et ne précipitent pas les solutions diluées d'extrait de bois de chêne ; le précipité est soluble dans l'eau chaude ou dans un grand excès d'eau froide.

(2) L'extrait de bois de châtaignier peut être différencié de l'extrait de bois de chêne par la réaction violette qu'il donne avec le sulfiydrate d'ammoniaque (voy. Gerber, no CCLXI, p. 157). - Voir également F. Jean. H. a. C. (1909), p. 643.

TABLEAU IX

GRUPE H	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	SO ⁴ Cu — puis AzH ⁴ OH	SnCl ² + HCl	COPEAU de sapin + HCl	SO ³ Na ⁺	SO ⁴ H ²	EAU de chaux
<i>Acide gallo-tannique pur.</i>	précipité noir-bleuâtre	pas de précipité	rien	pas de préc. — préc. brun	rien	rien	rien	jaune	précipité pâle tournant au bleu
<i>Ecales de bablah (Acacia Arabica).</i>	précipité noir-bleuâtre	pas de précipité	rien : la couleur foncée	précip. faible coloration vert foncé	rien	violet pâle	rien	violet-rougeâtre	coloration rose pas de précip.

TABLEAU X

	ALUN de fer	EAU de brome	ACIDE nitreux	SO ⁴ Cu — puis AzH ⁴ OH	SnCl ² + HCl	COPEAU de sapin + HCl	SO ³ Na ²	SO ⁴ H ²	EAU de chaux
<i>Catéchine.</i>	coloration vert foncé	pas de précipité	tourne au jaune	pas de préc. — coloration verte	rien	rien	rien	coloration verte	pas de précipité
<i>Acide protocatéchtique.</i>	coloration vert foncé	pas de précipité	tourne au brun	pas de préc. — pas de préc.	rien	rien	rien	rien	pas de précipité
<i>Phloroglucine.</i>	rien	précipité blanc volumineux	tourne au vert-olive	pas de préc. — pas de préc.	rien	coloration rouge violacé	rien	jaune faible	pas de précipité
<i>Pyrogallol.</i>	noir-bleuâtre tournant au vert puis au brun	pas de précipité	tourne au jaune	pas de préc. — coloration brune	rien	rien	rien	coloration brune	coloration violette tournant rapidement au brun
<i>Acide galique.</i>	coloration noir-bleuâtre	pas de précipité	tourne au brun	pas de préc. — coloration brune	rien	rien	rien	rien	précip. blanc tournant rapidement au bleu

10

90. — Tableaux

Les réactifs doivent toujours être ajoutés en excès

RÉACTIFS	Ecorce de sapin	Ecorce de chêne	Ecorce de saule	Ecorce de mimosa	Ecorce de Hemlock	Bois de chêne
<i>Eau.</i>	Trouble orangé	précipité jaune clair partiellement soluble	trouble verdâtre	précipité jaune-blanc, solution brune	précipité rouge-brun sombre	léger trouble jaune
<i>Eau oxygénée.</i>	id.	id.	précipité vert-pomme	id.	précipité et solution légèrement bruns	précipité floconneux blanc-jaunâtre
<i>Acide chlorhydrique.</i>	Solution rouge-brun	précipité jaune brun, solution brune	précipité jaune clair, zone rose-rouge	id.	précipité et solution brun sombre	précipité floconneux couleur chamois
<i>Acide sulfurique.</i>	précipité et solution de couleur rouille	précipité jaune clair, solution brune	précipité jaune-brun, zone rouge-cerise	faible précipité brun-rouille, solution sombre	solution brun-rouille sombre	précipité et solution bruns
<i>Acide acétique.</i>	précipité blanc-jaunâtre	»	»	»	»	»
<i>Acide nitrique.</i>	précipité jaune-brun, solution brun foncé	précipité jaune clair, solution brune	précipité et solution jaunes	faible précipité brun-rouille	précipité et solution rouge-brun	précipité floconneux jaune
<i>Ammoniaque.</i>	préc. brun, en partie soluble dans un excès de réactif	précipité jaune sombre, soluble dans un excès de réactif	trouble	précipité violet-rouge, soluble dans un excès	précipité brun foncé insoluble dans un excès	précipité soluble en rouge dans un excès
<i>Chloroforme.</i>	précip. floconneux, jaune-rougeâtre, solution brune	précipité jaune clair, solution jaunâtre	trouble blanchâtre	»	»	dépôt brun foncé
<i>Ether.</i>	précipité brun clair	précipité faible jaune	»	précipité violet-gris	précipité brun	faible précipité blanc-jaunâtre
<i>Ether acétique.</i>	Trouble	»	»	»	»	»
<i>Benzine.</i>	dépôt brun-rougeâtre	précipité floconneux brun	»	dépôt noir-rougeâtre	dépôt brun	faible précipité rouge-brun
<i>Ether de pétrole.</i>	l'éther n'est pas coloré	éther coloré en jaune pâle	»	»	l'éther devient rouge	»
<i>Sulfure de carbone.</i>	le sulfure de carbone est coloré en jaune	le sulfure de carbone est coloré en jaune	le sulfure de carbone est coloré en vert	le sulfure de carbone est coloré en jaune pâle	»	»
<i>Naphtol.</i>	solution et précipité bruns	solution et précipité bruns	précipité jaune-brun, solution rouge-brun sombre	précipité et solution bruns	»	précipité jaune-brun, solution sombre
<i>Glycérine.</i>	précipité floconneux jaune	»	précipité floconneux blanc-verdâtre	»	précipité floconneux rouge	léger trouble
<i>Acide tartrique.</i>	trouble blanc-jaunâtre	léger précipité blanc-jaunâtre	flocons jaune-verdâtre	précipité jaune-brun	précipité rouge-brun	précipité floconneux jaune-blanchâtre
<i>Acide citrique.</i>	id.	id.	id.	id.	id.	id.
<i>Acide oxalique.</i>	id.	id.	id.	id.	précipité rouge-brun volumineux	id.
<i>Acide picrique.</i>	précipité et solution jaunes	»	»	»	précipité jaune-brun	»

(1) Gerb. (1894), p. 195. — Ces tableaux s'appliquent aux solutions obtenues par l'épaissement des cuirs au moyen de

d'Andreasch (4)

et le mélange abandonné au repos pendant la nuit.

Quebracho	Valonées	Myrobolans	Divi-divi	Sumac	Knopperrn	Ecorce de bouleau
trouble	trouble jaune sale au-dessus d'une zone sombre	trouble jaune sale	trouble jaune-brun bien accusé	précipité vert sale	précipité jaune-blanchâtre	trouble jaune-brun
précipité floconneux jaune-brun	id.	précipité jaunâtre	précipité jaunâtre	précipité vert	id.	précipité rouille
id.	léger trouble brun	léger trouble brun	précipité jaune-blanchâtre	précipité vert sombre	id.	précipité jaune-brun
solution rouge sombre	léger précipité jaune, solution pâle	léger trouble jaune-brun	précipité rougeâtre sale	léger précipité vert, solution verte	précipité jaunegris	précipité rouge-brun dense, solution foncée
»	trouble jaunâtre	trouble jaune foncé	léger trouble brun	précipité vert sombre lourd	précipité brun-jaune	»
léger précipité, solution rouge-brun	léger précipité pâle, solution sombre	coloration rouge	trouble brun sale	précipité vert foncé	précipité jaune foncé	précipité et solution rouge-brun
précipité rouge-brun foncé	précipité jaunâtre partiellement soluble en rouge	précipité jaunâtre virant au brun, soluble dans un excès	préc. jaune pâle partiellement soluble dans un excès, vire au brun	précipité vert pâle s'assombrissant	précipité blanc-grisâtre dense, rougissant	précipité rouge-chair foncé soluble dans un excès
solution jaune pâle, rouge-brun à la partie supérieure	Flocons gris-jaunâtre	Flocons jaunes	flocons jaunes-brun	léger dépôt vert	précipité dense, blanc-jaunâtre	précipité léger brun
»	»	»	»	»	précipité gris-brun	faible précipité couleur chair
»	»	»	»	»	»	»
»	précipité blanc sale tournant au brun sombre	flocons jaune pâle	précipité couleur rouille	faible précipité jaune se déposant à la longue	flocons jaune-rougeâtre	»
»	»	»	»	»	l'éther se colore en jaune-vert	»
»	épais flocons jaunes, et zone également	sulfure de carbone légèrement coloré, flocons et zone jaunes	sulfure de carbone légèrement coloré, flocons et zone jaunes	sulfure de carbone coloré en vert	sulfure de carbone coloré en jaune-verdâtre	»
précipité jaune-brun, solution sombre	faible précipité jaune-brun	faible précipité jaune brun	faible précipité jaune-brun	précipité vert-brun	faible précipité gris se déposant à la longue	précipité jaune-brun solution rouge sombre
»	précipité jaunâtre se déposant à la longue	flocons jaunes se déposant à la longue	léger trouble se produisant à la longue	précipité vert sombre se produisant à la longue	léger trouble	trouble
précipité floconneux jaune-brun, solution rouge sombre	précipité jaunegris	précipité jaunâtre	précipité jaunâtre	précipité verdâtre	précipité jaune-verdâtre	faible précipité brun-rouille
id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.
id.	précipité jaunegris	id.	précipité jaune-brun	id.	id.	id.
»	précipité jaune-brun tournant au jaune citron	précipité jaune-brun tournant au jaune	trouble d'abord rougeâtre puis jaune	précipité vert-pomme	»	»

l'alcool. Les guillemets indiquent des réactions nulles.

Tableaux

RÉACTIFS	Ecorce de sapin	Ecorce de chêne	Ecorce de saule	Ecorce de mimosa	Ecorce de Hemlock	Bois de chêne
Acide salicylique.	précipité brun clair	précipité floconneux jaune-blanchâtre	précipité jaune-verdâtre	faible précipité brun	précipité rouge-brun abondant	précipité blanc-jaunâtre
Emétique.	précipité couleur faon	précipité jaune-grisâtre	précipité blanc-verdâtre, couche vert foncé à la surface	précipité rouge violacé	précipité brun sale	id.
Ferrocyanure de potassium.	précipité blanc-jaunâtre	précipité blanc-jaunâtre	précipité blanc-verdâtre	précipité rouge chair	précipité rouge-brun	faible précipité blanc
Sulfocyanure de potassium.	précipité floconneux jaune brun soluble à chaud	précipité floconneux jaune-brun	précipité vert-feuille	précipité chocolat	précipité rouge-brun soluble à chaud	précipité blanc-jaunâtre solution jaune pâle
Cyanure de potassium.	Trouble brun pâle	Trouble brun-pâle	précipité vert-feuille solution jaunâtre	»	id.	précipité brun à la partie inférieure, blanc-jaunâtre au-dessus
Chaux.	précipité jaune brun brillant à la surface	précipité jaune brun à la partie inférieure et chocolat à la partie supérieure, solution jaune	précipité jaune-soufre sale	précipité violet bleu, brun à la surface	précipité violet-brun, brun terne et brillant à la surface	précipité blanc au fond, bleu au-dessus enfin brun
Baryte.	précipité jaune sale solution blanc-jaunâtre	id.	id.	précipité bleu-verdâtre brun au-dessus	id.	précipité bleu tournant au brun, rouge-brun brillant à la surface
Strontiane.	id.	id.	id.	précipité bleu sale	id.	précipité blanc au fond, bleu à la surface, tournant au brun
Magnésie.	précipité brun clair	précipité blanc sale	précipité violet-rouge solution verte	précipité gris	précipité rouge	précipité jaune-blanc
Chromate de potasse.	précipité brun terne	précipité jaune-brun	précipité jaune-brillant	précipité brun	précipité brun	précipité gris-brun tournant au brun
Chlorure mercurique.	précipité rouge-brun vif	Trouble jaune-blanc	précipité blanc	précipité bleu-rougeâtre vif	précipité rouge sang	précipité floconneux jaune-blanc
Nitrate mercurieux.	précipité gris-brun sale	précipité jaune-rougeâtre tournant au brun	précipité jaune sale se déposant à la longue	précipité brun sale	précipité rouge-brun tournant au brun sombre	précipité rouge-brique tournant au rouge-brun ou au jaune-gris

(1) Gerb. (1894), p. 207.

d'Andreasch (suite) (1).

Quebracho	Valonées	Myrobolans	Divi-divi	Sumac	Knopperrn	Écorce de houleau
précipité jaune-brunâtre solution rouge-brun sombre.	précipité jaune-grisâtre	précipité jaunâtre	précipité jaune-brun	précipité vert	précipité jaune-grisâtre	précipité rouille pâle
précipité couleur faon	précipité jaune-gris pâle	précipité couleur crème	précipité gélatineux jaune d'ocre	précipité gélatineux jaune-verdâtre	précipité gélatineux blanc sale	précipité abondant rouille pâle
précipité rouge-brun pâle	précipité jaune pâle	id.	précipité orangé	précipité vert pâle	précipité jaune-verdâtre	id.
»	précipité jaune-gris	précipité jaune	précipité jaune sombre	précipité vert	précipité jaune-orangé	Trouble
faible précipité solution rouge-amarante	id.	id.	id.	id.	précipité caillé hôté blanc-rougeâtre, devenant foncé avec le temps	précipité blanc-jaunâtre, brun terne et brillant à la surface
précipité violet brun, brun sombre à la surface	précipité chocolat pâle	précipité jauno brillant, solution moins colorée	précipité couleur crème, s'assombri-sant	précipité vert tournant au jaune	précipité brun-olive	précipité écarlate ou rouge-chair
précipité blanc-grisâtre, chocolat-brun brillant à la surface	id.	id.	id.	précipité vert tournant au jaune soufre	précipité vert tournant au gris-brun pendant la nuit	précipité gris-blanc, brun à la surface
id.	précipité chocolat tournant au noir	précipité vert sale tournant au brun	précipité rouge pâle, gris sale à la surface	id.	id.	précipité blanc-grisâtre, vermillon à la surface
précipité violet, solution sombre	précipité jaunâtre	précipité jaunâtre	précipité gris-brun	masse gris sale	précipité jaune-blanc	précipité couleur chair pâle
précipité brun sombre	précipité jaune-brun	précipité brun sale	précipité brun sombre	précipité brun sale	précipité rouge violacé foncé, tournant au chocolat	précipité brun-noisette
trouble sombre	précipité jaune sale partiellement soluble	précipité jaune-brun soluble dans un excès	précipité brun en grande partie soluble dans un excès	précipité vert sale, partiellement soluble dans un excès tourne au jaune	précipité jaune-vert	précipité jaune-rougeâtre
précipité chocolat se déposant à la longue	précipité jaune-orangé tournant au gris sale	précipité jaune-orangé tournant au jaune sale	précipité jaune orangé tournant au jaune sale	précipité vert-gazon	précipité orangé tournant au gris	précipité gris

91. — Réaction des tanins des écorces de chêne (d'après le professeur Trimble) (1).

TANINS	Alun de fer	Eau de brome	Acide nitreux	Sulfate de cuivre et ammoniac	Protochlorure d'étain et acide chlorhydrique	Copeaux de sapin et acide chlorhydrique	Sulfite neutre de soude	Eau de chaux
Chêne noir ou quercitron (<i>Quercus tinctoria</i>).	Coloration et précipité verts	précipité jaune	précipité jaun-brun	précipité, coloration verte	jaune avec un peu de rose	coloration violette	coloration jaune	précip. tournant au rose puis au rouge
Chêne pin (<i>Quercus palustris</i>).	id.	id.	couleur rosée, se transformant en un précip. brun	précipité couleur vert-brun	coloration rose	id.	coloration rose	id.
Chêne rouge (<i>Quercus coccinea</i>).	coloration vert-brunâtre, précipité vert	id.	précipité brun	précipité couleur verte	coloration rosée	id.	coloration jaune rosée	précipité tournant au rouge
Chêne espagnol (<i>Quercus falcata</i>).	coloration et précipité verts	id.	id.	précipité rouge-brun	coloration jaune un peu rosée	id.	jaune avec stries roses	id.
Chêne blanc (<i>Quercus alba</i>).	id.	id.	id.	précipité couleur gris-brun	coloration rosée	id.	coloration rosée	précipité tournant au rose
Chêne saule (<i>Quercus phellos</i>).	id.	id.	id.	précipité rouge-brun	coloration jaune vif	id.	jaune avec stries roses	précip. tournant au vert, liquide rougeâtre
Chêne noisette (<i>Quercus prinus</i>).	id.	id.	id.	pas de précipité coloration brun-verdâtre	id.	id.	id.	précipité tournant au rose
Chêne blanc de marais (<i>Quercus bicolor</i>).	id.	id.	id.	..	id.	id.	id.	id.
Chêne anglais (<i>Quercus robur</i>).	coloration vert-bleu, précipité vert	id.	couleur rose, se transformant en un précipité brun	précipité rouge-brun	coloration rose vif	id.	couleur rose	id.
Chêne indien (<i>Quercus semicarpifolia</i>).	coloration et précipité verts	id.	précipité jaun-brunâtre	..	coloration rose	id.	couleur jaune	id.

(1) A monograph of the Tannins, vol. II, p. 88.

§ 3

DOSAGE DU TANIN

92. Généralités. — Le dosage du tanin dans les végétaux et les extraits qu'ils ont servi à préparer est un problème que les chimistes n'ont pu résoudre jusqu'à présent d'une manière satisfaisante, en raison de sa complexité. Nous avons vu en effet dans un des chapitres précédents que la nature et la constitution chimique de presque tous les acides tanniques est encore inconnue ; en outre, dans un même végétal et conséquemment dans un même extrait, on rencontre des tanins de formule différente, ne réagissant pas uniformément sur les réactifs employés pour leur estimation.

Nous avons vu également que les végétaux renfermaient un certain nombre de substances, solubles dans l'eau ou rendues solubles par l'action prolongée de ce dissolvant, qui sont susceptibles d'être titrées en même temps que le tanin.

Dans le cas des extraits, les difficultés peuvent encore être augmentées par suite de la présence de produits ajoutés pendant la fabrication, soit pour faciliter l'épuisement de la matière tannante, soit pour décolorer partiellement l'extrait et augmenter sa solubilité, soit enfin pour en élever frauduleusement la densité.

Il est bon de remarquer dès maintenant, que la valeur commerciale d'une substance tannante ou d'un extrait ne doit pas être étudiée et envisagée de la même manière suivant que ces produits sont destinés à la teinture ou à la tannerie. Nous savons en effet que le tanin de la noix de galle de chêne, celui de la noix de galle de Chine et d'une manière générale les tanins pathologiques de Wagner, ne conviennent pas au travail du tannage, tandis qu'ils sont employés de préférence en teinture. Il est démontré en outre, que la proportion de tanins et de non-tanins susceptibles d'être assimilés dans une même liqueur par une fibre textile, d'une part, et par le tissu conjonctif du derme de la peau, d'autre part, ne sont pas du tout identiques.

Dans le but d'éliminer une partie des causes d'erreur que nous venons de signaler, on a décrit et proposé un nombre considérable de méthodes de dosage. Il serait fastidieux de les décrire en détail ; mais on peut les ramener à l'un des types suivants :

PREMIER GROUPE : MÉTHODES BASÉES SUR L'ABSORPTION DU TANIN PAR LA COLLE DE POISSON, LA GÉLATINE, LES CORDES A VIOLON, LE PARCHEMIN, LA PEAU FRAICHE, LA POUDRE DE PEAU. — Parmi ces procédés, nous citerons :

a) *La méthode de Davy* (1), qui consistait à précipiter le tanin de ses solutions à l'aide de la colle de poisson. Le précipité était filtré, lavé et séché ; on comptait comme tanin les $\frac{4}{10}$ de son poids. *Lipowitz* (2) emploie également une solution de colle de poisson. D'après lui, 1 gr. de cette substance desséchée sur l'acide sulfurique précipite exactement 0 gr. 65 de tanin ; une solution de 1 gr. 333 de colle de poisson suffit par conséquent pour séparer 2 gr. de tanin.

b) *La méthode de Fehling* (3), identique à la précédente, mais dans laquelle on remplace la colle de poisson par la gélatine. Elle est d'ailleurs antérieure à la méthode de Lipowitz.

Le procédé de Fehling a été modifié par *Müller* (4), qui additionne d'alun la solution de gélatine, dans le but de rendre plus prompte la précipitation du tannate insoluble. *Schulze* (5) a proposé d'ajouter la solution de gélatine de chlorure d'ammonium afin de permettre le dépôt plus rapide du précipité. Le mode opératoire de Schulze a été étudié et modifié par *Salzer* (6) et par *Lehmann* (7). *Grenet* (8) dose également le tanin par la gélatine, mais il emploie, pour faciliter la séparation du précipité, une solution de chlorure de sodium. *MM. Collin et Benoist* (9) font usage d'une solution de gélatine clarifiée par ébullition en présence d'un peu de blanc d'œuf. Cette liqueur est additionnée d'un peu de biiodure de mercure dissous dans l'iode de potassium pour éviter toute altération. Le rassemblement du précipité est facilité par l'addition d'acétate de calcium pendant le dosage. On reconnaît la fin de la précipitation de la gélatine par l'addition de bleu méthylène ou de bleu Nicholson. Lorsque la gélatine contenue dans la liqueur est complètement précipitée par la solution de tanin, cette liqueur devient incolore.

c) *Le procédé d'Aimé Girard* (10), destiné au dosage du tanin dans les vins et consistant à extraire le tanin à l'aide d'une corde de violon

(1) *Phil. Trans.*, t. XCIII, p. 233.

(2) *Jahresb. Forts. Chem.* (1861), p. 624.

(3) *Jahresb. Forts. Chem.* (1853), p. 683.

(4) *Dingler's*, t. I, p. 51.

(5) *Dingler's*, t. LXXXII, p. 155.

(6) *Zeitsch. analyt. chem.* (1868), p. 70.

(7) *Pharm. Zeitschrift für Russland* (1881), p. 381.

(8) *Grenet, Le Dosage du Tanin*. Arras (1881).

(9) *Monit. Quesn.* (1888), p. 364.

(10) *Compt. Rend.*, t. XCV, p. 185 (1882).

n'ayant pas subi le polissage à l'huile. L'augmentation de poids de cette corde donnait le poids de tanin contenu dans le vin ; ce procédé a été étudié à nouveau il y a quelques années par *Manceau* (1).

d) La méthode de *Muntz et Ramsbacher* (2), consistant à filtrer la solution tannique à travers une peau épilée fraîche, tendue sur un petit tambour en zinc d'environ 6 cm. de diamètre auquel on l'attache fortement. On évaporait d'une part 25 cmc. de la liqueur avant filtration, puis 25 cmc. du liquide filtré. La différence entre les poids des résidus secs, rapportée ensuite à 100 parties de la matière tannante ou de l'extrait, fournissait la richesse en tanin.

e) La méthode de *Hammer* (3) consistant à extraire le tanin par de la peau séchée et rapée (poudre de peau) et à déterminer, au moyen d'un pycnomètre ou d'un aréomètre, la densité de la solution avant et après l'action de la peau. Une table spéciale construite par *Hammer* permettait de déterminer la richesse en tanin en fonction de la différence de densité des deux solutions. La méthode initiale de *Hammer* a subi un grand nombre de modifications. Elle est appliquée actuellement pour la détermination du tanin dans les substances tannantes et les extraits destinés à la tannerie. Les principaux modes opératoires actuellement employés sont :

1° La méthode adoptée par l'association internationale des chimistes de l'industrie du cuir, ou méthode au filtre *Procter* ;

2° La méthode de *Palmer* ;

3° La méthode américaine encore appelée méthode par agitation ou méthode de *Yocum*.

Nous décrirons ces trois méthodes plus loin.

DEUXIÈME GROUPE : MÉTHODES BASÉES SUR LA PRÉCIPITATION DU TANIN A L'AIDE DE SELS MÉTALLIQUES OU DES ALCALOÏDES. — Dans ce groupe nous pouvons faire rentrer :

a) Les méthodes de *Pedroni*, de *Gerland* (4) et de *Bodeker* (5), consistant à précipiter le tanin par une solution titrée d'émétique. Ces méthodes ont été soumises à un examen critique par *Hallwachs* (6) et *Koller* (7) qui concluent à leur inexactitude.

b) La méthode de *Hautke*, dans laquelle on dose l'acide tannique à

(1) *Compt. Rend.* (nov. 1895) ; *Thèse de doctorat* (1896).

(2) *Compt. Rend.*, t. LXXIX, p. 380.

(3) *Journ. f. prakt. chem.*, t. LXXXI, p. 156.

(4) *Zeitschr. analyt. chem.* (1863), p. 419.

(5) *Jahresb. Forts. Chem.* (1859), p. 703.

(6) *Dingler's*, t. CLXXX, p. 50.

(7) *Neues Jahrbuch f. Pharm.*, t. XXV, p. 206.

l'aide d'une solution titrée d'acétate de fer additionnée d'acide acétique et d'acétate de soude.

c) *Le procédé de Fleck et Wolf* (1). Dans ce procédé, les solutions tanniques sont précipitées par l'acétate de cuivre à l'état de tannate de cuivre insoluble qu'on recueille, lave, sèche et incinère. 100 parties d'oxyde de cuivre ainsi obtenu correspondent à 130,4 parties de tanin d'après Wolf et à 145 parties d'après *Pavesi et Rotondi* (2).

d) *Le procédé de Pribram* (3), dans lequel le tanin est précipité à l'aide d'une solution d'acétate neutre de plomb. Cette méthode est très inexacte.

e) *Le procédé de Persoz* (4), dans lequel, après avoir précipité le tanin par une solution de protochlorure d'étain, on déduit la teneur en acide tannique en mesurant la hauteur du précipité.

f) *La méthode de Dreaper* (5), qui consiste dans la précipitation du tanin par le sulfate de cuivre, en présence de carbonate de baryte qui facilite la précipitation. Dreaper emploie comme indicateur de fin de réaction, le ferrocyanure de potassium.

g) *La méthode de W. H. Krug* (6). Ce procédé consiste à agiter pendant 4 heures la liqueur à analyser avec de l'oxyde jaune de mercure, à abandonner au repos pendant une quinzaine d'heures et à filtrer. On évapore ensuite à siccité 35 cmc. de la liqueur primitive et 35 cmc. de la liqueur filtrée. La différence des résidus secs, ramenée à 100, donne la richesse en tanin de la solution.

Cette méthode n'est qu'une modification de celle de *M. Kerr* (7) qui consistait à faire traverser à la solution de tanin une colonne d'amiante mélangée intimement à de l'oxyde jaune de mercure.

h) *La méthode de Wagner* (8), basée sur la précipitation du tanin par le sulfate de cinchonine, avec emploi comme indicateur coloré de l'acétate de rosaniline. Wagner rechercha d'abord la relation qui existait entre le sulfate de cinchonine et le tanin de l'écorce de chêne ; il trouva qu'en préparant une liqueur renfermant 4 gr. 523 de cet alcaloïde par litre, on obtenait une solution dont 1 cmc. correspondait à 0,1 gr. de tanin d'écorce de chêne. Pour le dosage, il ajoute 0,08 gr. à 0,10 d'acétate de rosaniline à la liqueur titrée précédente qu'il verse dans la solu-

(1) *Jahresb. Forts. Chem.* (1861), p. 625.

(2) *Ber.* (1873), p. 590.

(3) *Zeitsch. analyt. chem.* (1866), p. 456.

(4) *Risler-Beunat, Zeitsch. analyt. chem.* (1863), p. 287.

(5) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1893) ou *Monit. Quesn.* (1894), p. 111.

(6) *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1895) ou *Monit. Quesn.* (1896), p. 703.

(7) *Kerr, Bull. Assoc. of offic. agric. chemists* (1895).

(8) *Dingler's*, t. CLXXXIII, p. 227.

tion à analyser, jusqu'à ce que la liqueur surnageant le précipité reste coloré en rouge. Le dépôt du précipité est facilité par l'addition de 0,50 gr. d'acide sulfurique avant l'expérience. Cette méthode a été critiquée par *Büchner* (1) et par *Neubauer*. *Büchner* a remarqué que la manière dont on agite le liquide pour savoir si la réaction finale est proche, exerce une grande influence sur le résultat de l'analyse. *Neubauer* prétend que la correspondance indiquée par *Wagner* entre le sulfate de cinchonine et le tanin de l'écorce de chêne est inexacte.

i) *La méthode de MM. L. Specht et F. Lorenz* (2), qui repose sur la précipitation de la safranine sous forme de laque antimonio-tannique et sur l'action réductrice qu'exercent les hyposulfites alcalins sur la safranine. Le tanin est précipité par l'émétique et la safranine dont l'excès est titré à l'hyposulfite.

TROISIÈME GROUPE : MÉTHODES BASÉES SUR L'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE LIBRE PAR LE TANIN. — Dans ce groupe nous pouvons citer :

a) *La méthode de Mittenzwei* (3). D'après cet auteur, 1 gr. d'acide tannique, en présence d'une solution de potasse à 3 ou 5 0/0, est susceptible d'absorber 175 cmc. d'oxygène (mesurés à 0° et sous la pression de 760 mm.) après une agitation fréquente.

b) *La méthode de Terreil* (4), qui est identique à la précédente, mais dans laquelle on fait usage d'une lessive de potasse à 30 0/0. D'après *Terreil* (5), 1 gr. d'acide tannique absorbe au bout de 24 heures et en agitant fréquemment, 200 cmc. d'oxygène mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

QUATRIÈME GROUPE : MÉTHODES BASÉES SUR LES PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DES TANINS. — Ce groupe comprend :

a) *La méthode de Commaille* (1865), dans laquelle le tanin est oxydé par l'acide iodique.

b) *La méthode de Prudhomme* à l'hypochlorite de chaux en présence d'un peu de vert de méthyle.

c) *La méthode de Monier* (6). *Monier* a employé le premier une solution étendue de permanganate de potassium pour le titrage du tanin. Il ajoute la solution de ce sel jusqu'à ce que le liquide soit coloré en rouge par un léger excès.

(1) *Dingler's*, t. CLXXXIV, p. 334.

(2) *Chem. Zeit.* (1900), p. 170.

(3) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXXI, p. 61.

(4) *Compt. Rend.*, t. LXXVIII, p. 790.

(5) *Compt. Rend.*, t. LXXVIII, p. 990.

(6) *Compt. Rend.*, t. XLVI, p. 44.

d) Le procédé de Pouchet (1), qui consiste à oxyder le tanin par le permanganate de potassium à froid dans une solution alcaline. Dans ces conditions, l'oxydation est très rapide et la fin de la réaction très facile à saisir, par suite de la coloration rose que conserve la liqueur surnageant le précipité d'hydrate manganoso-manganique.

e) La méthode primitive de Löwenthal (2). Cette importante méthode était toujours basée, comme celle de Monier, sur l'oxydation du tanin par le permanganate ; mais on employait comme indice de fin de réaction le carmin d'indigo, lequel était décoloré par le caméléon à partir du moment où le tanin était complètement oxydé. Au début, les chimistes admettaient avec Löwenthal que, de toutes les substances contenues dans les matières tannantes, l'acide tannique seul s'oxydait (3) ; mais on ne tarda pas à reconnaître qu'une partie des non-tanins en dissolution s'oxydait au même titre que l'acide tannique et absorbait par conséquent une certaine quantité de permanganate (4).

CINQUIÈME GROUPE : MÉTHODES MIXTES (COMBINAISON DES MÉTHODES APPARTENANT AUX GROUPES PRÉCÉDENTS). — Dans cette classe sont compris :

a) Le procédé de Grassi (5), dans lequel on précipite le tanin par l'hydrate de baryte sous forme de tannate de baryum. On sépare le baryum de cette combinaison par l'acide sulfurique et on dose l'acide tannique à l'aide du permanganate.

b) Le procédé de Carpeni modifié par Barbieri (6) puis par Sisley (7), dans lequel on a recours à une solution d'acétate de zinc ammoniacal, qui précipite exclusivement le tanin à l'état de tannate de zinc qu'on dissout dans l'acide sulfurique et que l'on titre ensuite à l'aide du permanganate. Nous décrivons plus loin en détail le mode opératoire indiqué par Sisley.

c) Le procédé de Neubauer (8) qui est une modification du procédé primitif de Löwenthal ; il consiste à titrer d'abord la somme des tanins et des non-tanins à l'aide du permanganate, puis à éliminer le tanin par le noir animal. On évalue alors les non-tanins toujours au moyen du caméléon et on obtient l'acide tannique par différence des deux titrages.

(1) *Monit. Quesn.* (1876), p. 1137.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.* (1860), III, p. 150.

(3) *Journ. f. prakt. Chem.* (1850), p. 160 ; *Zeitsch. analyt. Chem.*, III, p. 122.

(4) *Zeitsch. analyt. Chem.*, III, p. 125.

(5) *Ber.* (1875), p. 254.

(6) *Monit. Quesn.* (1875), p. 561 ; Bolley, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2^e éd. française, p. 1000 ; *Agenda Wurtz* (1887).

(7) *Bull. Soc. Chim.* (1893), p. 755 ou *Monit. Quesn.* (1894), p. 116.

(8) *Zeitsch. analyt. Chem.*, X, p. 1.

d) *La deuxième méthode de Löwenthal* (1). Dans un nouveau travail, Löwenthal conserve le principe et la méthode de Neubauer relatifs à l'évaluation des non-tanins; mais il remplaça, pour précipiter l'acide tannique, le noir animal par une dissolution de gélatine contenant une forte proportion de chlorure de sodium ou bien par de la poudre de peau comme dans la méthode de Hammer.

Siemand (2) trouva que cette méthode conduisait à des résultats différents si l'on faisait varier les concentrations des liqueurs tanniques et cela en raison d'une certaine solubilité du tannate de gélatine dans les solutions salées et acides. Il montra qu'on pouvait la modifier en mesurant la proportion de tannate de gélatine dissous et en retranchant la quantité de permanganate correspondante de celle qui exprime le titre en tanin. En raison de la complication introduite par cette correction, Siemand revint ensuite à substituer à la gélatine, l'osséine ou encore la substance constituant la partie médullaire des cornes, ou enfin de la poudre de peau. Il donnait la préférence aux deux premières substances qui, d'après lui, présentaient l'avantage de contenir une plus faible proportion de substances solubles dans l'eau.

Procter (3) essaya d'empêcher la solubilité du tannate de gélatine signalée par Siemand, en saturant de sel marin la liqueur tannique après l'addition de la gélatine. Dans ces conditions, le tanin est intégralement précipité avec la presque totalité de la gélatine. Procter préconisa également l'emploi du kaolin pour faciliter la précipitation et permettre l'obtention d'une liqueur filtrée parfaitement claire.

Hunt (4) démontra que dans ces conditions, une certaine quantité d'acide gallique était précipité lorsque ce corps accompagnait le tanin dans la solution à titrer; aussi il revient à une proportion de sel inférieure à celle qui avait été primitivement indiquée par Löwenthal et il conseille l'emploi du kaolin ou du sulfate de baryte préconisé par Procter.

(Voir plus loin le mode opératoire adopté actuellement pour l'application des méthodes de Löwenthal et de Hunt).

e) *La méthode de F. Jean* (5). Jean a reconnu, qu'en présence du bicarbonate de soude, une solution d'iode dans l'iodure de potassium

(1) *Zeitsch. analyt. Chem.*, XVI, p. 33 et 201; *Zeitsch. analyt. Chem.*, XX, p. 91.

(2) *Zeitsch. analyt. Chem.*, XXII, p. 593.

(3) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1884), p. 42.

(4) Hunt, *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1885), p. 263.

(5) Jean, *Revue des Industries et des Sciences chimiques et agricoles* (1879), t. I, p. 610 et 683.

est absorbée proportionnellement à la quantité de tanin mise en expérience. Il a basé sur ce principe un procédé de dosage du tanin dans lequel l'évaluation des non-tanins est effectuée par l'intermédiaire de la poudre de peau, en opérant comme dans les méthodes précédentes.

Voir page 317, la description de cette méthode).

f) *Le procédé Léo Vignon* (1). Ce procédé est identique à celui de Löwenthal (deuxième procédé); il en diffère par la substitution de la soie décreusée à la gélatine et à la poudre de peau. Ce procédé convient plutôt pour l'examen des tanins et des extraits destinés à la teinture.

Signalons enfin en dernier lieu, en dehors des cinq groupes que nous venons de décrire, la *méthode colorimétrique de Widdenstein* (2) qui repose sur la coloration que prennent les bandes de papier imprégnées de citrate de fer, lorsqu'on les plonge dans un liquide contenant du tanin en dissolution.

CAUSES D'ERREUR. — Si nous passons en revue les nombreuses méthodes de dosage du tanin que nous venons d'indiquer, nous voyons que l'on peut y relever généralement une au moins des deux causes d'erreur suivantes :

1° Prenons par exemple les procédés dans lesquels intervient le titrage du tanin au moyen d'une liqueur de permanganate de potassé (procédés Löwenthal, procédé Carpeni, etc.); il est indispensable de déterminer au préalable la correspondance qui existe entre le permanganate et le tanin, autrement dit, il est nécessaire de savoir à quel poids de tanin correspond 1 cc. de la liqueur de caméléon. Il est bien évident que ce poids n'est pas le même quel que soit le tanin mis en jeu, puisque, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, la constitution et le poids moléculaire des différents tanins ne sont certainement pas les mêmes. Dès lors, si le titrage de la liqueur de caméléon est fait, par exemple, en fonction de l'acide gallo-tannique, ce titre ne convient pas pour un dosage d'acide quercitanique. Il serait donc nécessaire, pour éliminer cette cause d'erreur, de titrer le permanganate une fois pour toutes, en fonction de tous les tanins que l'on peut avoir à évaluer dans la pratique; ces tanins étant préalablement extraits à l'état de pureté des végétaux qui les renferment, sans qu'il soit nécessaire de les séparer les uns des autres si un même végétal contient plusieurs types chimiques différents d'acides tanniques.

2° Dans la plupart des méthodes mettant à profit la précipitation du

(1) Léo Vignon, *Compt. Rend.* (1898).

(2) *Zeitsch. analyt. Chem.* (1883), p. 137.

tanin par les sels métalliques, la gélatine, la poudre de peau, etc., les non-tanins, et en particulier l'acide gallique, sont partiellement absorbés ou précipités, ce qui augmente l'évaluation de l'acide tannique et diminue d'autant le chiffre des non-tanins dans le cas où l'on veut les déterminer.

Nous devons rappeler à ce sujet ce que nous indiquions au début de ce chapitre relativement à la valeur commerciale d'une substance tannante ou d'un extrait. Supposons ces derniers destinés à la tannerie ; il est parfaitement démontré qu'une partie des non-tanins est absorbée par la peau et joue un certain rôle pour la transformer en cuir ; il en résulte donc que la méthode de dosage à la poudre de peau conviendra particulièrement dans ce cas, malgré la deuxième cause d'erreur que nous venons de signaler. Il faut cependant remarquer que les conditions du tannage, d'une part, et du dosage, d'autre part, diffèrent par un facteur important. Nous verrons en effet plus loin, que dans les différentes méthodes d'estimation du tanin par la poudre de peau, on met en présence une solution relativement étendue de tanin et un excès de poudre de peau ; dans une opération de tannage, au contraire, la peau se trouve en présence d'un excès considérable de tanin en solution concentrée. D'après les expériences récentes de MM. John Youl et R. W. Griffith (1), il résulte que la méthode à la poudre de peau (2) est une représentation exacte de l'aptitude d'une manière tannante à former du cuir, malgré les différences de concentrations et de proportions dans lesquelles sont effectués d'une part le tannage, d'autre part le dosage. D'après les mêmes auteurs, les non-tanins contribuent largement à donner du poids au cuir, par suite de leur fixation mécanique dans les interstices des fibres du tissu conjonctif, mais ils ne se combinent pas avec la fibre et peuvent être enlevés par le lavage.

Nous allons décrire successivement :

1° Les trois méthodes actuelles à la poudre de peau, parmi lesquelles, la première, adoptée par l'association internationale des chimistes des industries du cuir, doit être mise en usage pour l'examen des substances destinées à la tannerie ;

2° La nouvelle méthode de Löwenthal qui est très souvent employée dans le même but ;

3° La méthode de Carpeni, avec le mode opératoire de Sisley, qui

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1904), p. 426 ou *Bulletin de la Société d'encouragement* (1904), t. CI, p. 106.

(2) Les auteurs entendent parler de la méthode de l'Association internationale des chimistes des industries du cuir.

nous semble plutôt convenir pour l'examen des tanins utilisés en teinture ;

4° La méthode de F. Jean.

93. Méthode d'analyse des substances tannantes établie par l'Association des chimistes de l'Industrie du cuir (Conférence de Londres, septembre 1897). — I. PRISE D'ÉCHANTILLON.

— a) *Extraits liquides.* — Les prises d'échantillons doivent être effectuées au moins sur 5 0/0 des tonneaux et doivent être faites sur des numéros aussi éloignés que possible les uns des autres.

Auparavant, il faut avoir soin de défoncer les fûts choisis et de mélanger parfaitement le dépôt qui se trouve au fond des tonneaux au moyen d'un agitateur convenable ; il faut également veiller à ce que les dépôts adhérents, soit aux parois, soit au fond du tonneau, soient parfaitement mélangés (1). Tous les échantillons doivent être prélevés en présence d'une personne responsable.

b) *Gambier et extraits pâteux.* — L'échantillonnage doit être effectué sur 5 0/0 au moins des blocs, au moyen d'un outil tubulaire, en traversant complètement chaque bloc en sept endroits différents.

Les extraits solides doivent être brisés et les prises effectuées à l'intérieur et à la surface, de manière à obtenir un bon échantillon moyen. Dans tous les cas, les échantillons doivent être rapidement mélangés et placés immédiatement dans une bouteille ou une boîte à fermeture hermétique qui est scellée et étiquetée.

c) *Valonées, algarobilles et autres végétaux tannants.* — Il faut, dans ce cas, étendre au moins 5 0/0 des sacs en couches superposées sur une surface unie et prendre plusieurs échantillons perpendiculairement à la surface.

S'il n'est pas possible d'opérer comme nous venons de l'indiquer, on peut simplement prélever des échantillons de la partie centrale d'un nombre suffisant de sacs.

Tandis que la valonée et la plupart des substances tannantes peuvent être envoyées moulues au chimiste, il est préférable que l'algarobille et le divi-divi ne le soient pas.

L'écorce et les autres substances en bottes devront être échantillonnées en coupant une petite portion au milieu, sur 3 0/0 environ des bottes, avec une scie ou un autre outil tranchant.

Remarque. — Si les échantillons doivent être soumis à plusieurs chi-

(1) Le Dr Parker a montré que des erreurs de 2 0/0 pouvaient être commises en négligeant cette précaution.

mistes, on doit préparer d'abord un échantillon unique bien homogène et le diviser ensuite en un nombre suffisant de portions (au moins trois). Chaque portion est alors enfermée dans des vases convenables, scellés et numérotés.

II. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS POUR L'ANALYSE. — a) *Extraits liquides*. — Les extraits liquides doivent être mélangés et agités énergiquement avant la pesée. Celle-ci doit être rapidement faite pour éviter la perte d'eau.

Les extraits épais, difficiles à mélanger, peuvent être chauffés à 50° centigrades puis agités et rapidement refroidis avant pesée. Le bulletin d'analyse doit relater ce chauffage lorsqu'il a été effectué.

b) *Extraits solides*. — Les extraits solides seront grossièrement pulvérisés puis mélangés.

Les extraits pâteux seront rapidement malaxés dans un mortier et la quantité nécessaire à l'analyse sera pesée aussi vite que possible, pour éviter les pertes d'eau par évaporation. Dans le cas d'extraits non homogènes à moitié secs et à moitié pâteux, l'échantillon entier doit être pesé puis séché à la température ordinaire jusqu'à ce qu'il puisse être pulvérisé. On le pèse alors à nouveau et la perte de poids sera reportée dans le calcul des résultats comme humidité.

c) *Gambier*. — Dans le cas du gambier ou d'autres substances analogues, il n'est pas possible de broyer l'échantillon ou de le rendre parfaitement homogène par des moyens mécaniques ; aussi, dans ce cas, est-il permis de dissoudre la totalité ou une forte proportion de l'échantillon dans une petite quantité d'eau chaude, d'agiter pour mélanger parfaitement et de peser une portion de la solution pour l'analyse.

d) *Ecorces et autres substances tannantes solides*. — L'échantillon tout entier, ou au moins 250 gr. de celui-ci, sera pulvérisé dans un moulin jusqu'à ce qu'il passe complètement dans un tamis de 5 fils par centimètre. Dans le cas des substances contenant des parties fibreuses qui ne peuvent pas être réduites en poudre, on commence par tamiser l'échantillon, puis l'on pèse la portion qui ne passe pas à travers le tamis ainsi que celle qui l'a traversé.

La prise d'essai sur laquelle on effectuera l'analyse devra être constituée par des poids des deux portions proportionnels aux précédents.

III. PRÉPARATION DE L'INFUSION. — La concentration de la solution de tanin soumise à l'analyse devait, d'après la conférence de 1897, être telle qu'en évaporant 100 cmc. le résidu fut d'environ 0,6 à 0,8 gr.

Au congrès de Paris (1900), il a été décidé que l'on prendrait comme base de la prise d'essai, non plus le poids du résidu sec, mais la teneur en

matières fixables par la peau, savoir : *une solution contenant de 0,35 à 0,45 de matières assimilables par la peau par 100 cm.*

Pour atteindre ce but il faut employer environ :

- 30 à 50 gr. d'écorce de chêne,
- 20 à 25 gr. de sumac,
- 15 à 20 gr. de valonées, myrobolans, écorces de mimosa,
- 13 à 17 gr. de divi-divi et d'algarobilles,
- 12 à 20 gr. d'extrait liquide,
- 8 à 12 gr. d'extrait solido.

a) Préparation de la solution d'extraits liquides. On pèse une quantité suffisante de l'échantillon d'extrait dans une capsule couverte ou dans un gobelet. On fait tomber l'extrait dans un vase jaugé de 1 litre avec 500 cm³ d'eau bouillante environ. Pour cela, il suffit de placer le vase qui le contient au-dessus d'un grand entonnoir engagé dans le col du ballon jaugé. On complète avec de l'eau froide jusqu'aux environs du trait de jauge, on refroidit rapidement sous un courant d'eau froide jusqu'à 15 ou 20° C. et l'on complète exactement à un litre.

On procède alors à la filtration. D'après les résolutions prises aux conférences de Londres en 1897 et de Paris en 1900, celle-ci doit être effectuée à l'aide du papier filtre extra-fort de Schleicher et Schull de 17 cm. de diamètre, plissé, n° 605. On rejette les 200 premiers centimètres cubes du filtratum (1).

Lorsqu'il est impossible d'obtenir par ce procédé un liquide clair, on peut faire usage d'une petite quantité de kaolin préalablement lavée avec une portion de la solution de tanin.

Les extraits solides sont dissous par agitation dans un Erlenmeyer avec de l'eau bouillante. On laisse reposer, on décante dans un vase jaugé et on épuise à nouveau à l'eau bouillante jusqu'à complète dissolution des substances solubles contenues dans l'extrait. On opère ensuite comme nous venons de l'indiquer pour les extraits liquides.

(1) Il était important de bien déterminer les conditions dans lesquelles on devait effectuer la filtration ; il est en effet démontré que toutes les matières filtrantes telles que le papier, le kaolin, le sable même, absorbent des proportions variables de tanin. Voir Searle, Influence des substances employées dans la détermination du total des matières solubles, *H. a. C.* (1900), p. 731 et 747. D'autre part, certaines solutions de tanin restent troubles pendant très longtemps et il est impossible de les clarifier par le repos.

Au Congrès de Liège (1901), le Dr Paessler donna les résultats d'expériences montrant que le papier n° 605 n'était pas toujours uniforme, malgré cela, l'emploi de ce papier doit être continué jusqu'au Congrès de Leeds (1902) où il sera statué sur cette difficulté. Le Dr Paessler a étudié comparativement l'emploi des papiers Schleicher et Schull n° 602 et n° 597 et il a trouvé des différences très notables dans les résultats obtenus suivant que l'on faisait usage de l'un ou l'autre numéro. *Zeitsch. f. ang. chem.* (1900), p. 318 ou *Monit. Quesn.* (1901), p. 395,

b) Préparation de la solution dans le cas des substances à tanin solides.

— On pèse une quantité de substance telle qu'elle soit capable de fournir une solution dont la richesse soit comprise dans les limites indiquées précédemment.

L'épuisement devra être effectué d'abord à une température inférieure à 50° C. de manière à fournir une solution d'au moins 500 cm³, puis on continue en chauffant à 100° jusqu'à ce que le liquide d'épuisement ne contienne plus de tanin, on réunit toutes les liqueurs et on complète à un litre. Si l'ensemble des solutions dépasse ce volume, il suffit de concentrer les dernières liqueurs d'épuisement.

Nous indiquerons plus loin les dispositifs qui peuvent être employés pour effectuer la préparation de la solution.

IV. DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES. — *a) Total des matières solubles.* — 100 cm³ de la solution claire de tanin (1) filtrée sont évaporés au bain-marie dans une capsule de platine tarée ou simplement dans une capsule de porcelaine ou de nickel. La capsule est ensuite séchée vers 100-105° à l'étuve (2) ou bien à une température inférieure à 100° dans le vide jusqu'à poids constant, en ayant soin d'éviter les pertes par suite du fendillement du résidu.

Le résidu pesé est rapporté à 100 gr. de l'échantillon.

b) Détermination des non-tanins. — La conférence de Londres de 1897 avait décidé que la méthode à la poudre de peau avec filtre Procter serait mise en pratique à cet usage, cette décision a été renouvelée au congrès de Paris en 1900.

Le dispositif adopté pour effectuer cette détermination se compose d'une petite cloche (fig. 79), présentant un col rétréci et fermé par un bouchon de caoutchouc dans lequel passe un tube fin de 30 cm. de longueur et recourbé en forme de siphon. La cloche possède un diamètre de 3 cm. et mesure environ 10 cm³; l'extrémité du tube qui débouche à l'intérieur est pourvue d'un petit tampon de coton ou de laine de verre.

La cloche est remplie uniformément de poudre de peau peu tassée et duveteuse.

(1) Si l'on emploie une balance pesant au 1/10^e de milligramme, il est plus pratique d'opérer sur 25 cm³ de liquide seulement.

(2) En général, trois heures suffisent pour obtenir une dessiccation complète. On pèse au bout de ce temps, puis on replace la capsule à l'étuve pendant une heure et demie; il ne doit pas y avoir une différence supérieure à 0 gr. 002 entre les deux pesées. Il est bien évident qu'avant de peser on doit laisser la capsule refroidir dans un exsiccateur. Si on laisse le résidu sécher trop longtemps à l'étuve, à partir d'un moment donné il augmente de poids, grâce à une oxydation qui commence à se produire même avant que la dessiccation soit complète.

Le remplissage de la cloche, pour donner de bons résultats, demande quelque pratique ; en effet, si la poudre de peau est trop tassée, comme

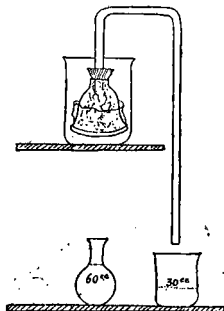


Fig. 79. — Filtre à poudre de peau.

elle se gonfle au contact du liquide, l'écoulement est insuffisant. Si, au contraire, elle est trop peu serrée, le liquide coule à flots et n'abandonne pas régulièrement son tannin.

Etant donné d'autre part la tendance que possède le liquide à passer le long des parois de la cloche, il est préférable de tasser assez fortement la poudre de peau contre celles-ci et de la laisser beaucoup moins serrée dans la partie centrale (1). Lorsque la cloche est remplie, on maintient la poudre de peau à l'aide d'un morceau de mousseline fixé au moyen d'un caoutchouc.

La conférence de 1897 spécifie que la cloche doit contenir au moins 5 grammes de poudre de peau, il faudra donc calculer les dimensions de celle-ci en conséquence.

La poudre de peau doit posséder un pouvoir absorbant suffisant et elle doit être telle qu'en faisant une expérience à blanc avec de l'eau distillée, en opérant de même que pour une analyse, le résidu sec obtenu par évaporation de 50 cc. de filtratum ne dépasse pas 5 milligrammes. Le filtre est placé dans un vase de Bohême et la solution de tannin à analyser (100 cmc.) est ajoutée petit à petit dans ce vase, de manière à ce que la poudre de peau se mouille peu à peu par capillarité, ce qui demande environ une heure. Lorsque le filtre et le vase sont remplis de liquide, le siphon est amorcé par aspiration à l'aide d'un petit tube de caoutchouc.

(1) En 1895, pour obvier à cet inconvénient, Cerych (*Gerb.*, 1895, p. 241) avait proposé de préparer la couche filtrante avec un mélange de poudre de peau et de pulpe de papier à filtre. Il évitait ainsi que la liqueur tannante suive par capillarité les parois du vase au lieu de traverser la poudre de peau. Voir Paessler, *Zeitsch. f. ang. chem.* (1900), p. 318 ou *Monit. Quesn.*, p. 398 (1901).

On recueille le liquide qui s'écoule dans un vase jaugé et on le met à part tant qu'il donne un trouble avec une solution claire de tanin, puis le liquide est recueilli jusqu'à ce qu'il ne donne plus de réaction avec la première portion du liquide filtré (1).

En général, la première portion du liquide filtré mesure environ 30 cm³ et la deuxième 60 cm³ (2).

Dans le cas où le filtratum contiendrait encore du tanin, il est préférable de recommencer complètement l'opération. On peut cependant corriger approximativement l'analyse en ajoutant une petite pincée de poudre de peau et un peu de kaolin au liquide filtré, qui devra dans ce cas présenter un volume de plus de 60 cmc.; on agite à différentes reprises, on abandonne au repos pendant une heure dans un endroit frais et on filtre sur le papier.

Lorsque la filtration est terminée, on prélève un volume déterminé du liquide de la deuxième portion (50 cmc. ou un peu moins), on l'évapore dans une capsule tarée au bain-marie et on sèche jusqu'à poids constant à l'étuve Wiesnegg à une température de 100 à 105° C. ou dans le vide, au-dessous de 100°.

Le poids obtenu, rapporté d'abord au volume du liquide soumis à la filtration, puis à 100 gr. de la substance ayant servi à préparer la liqueur d'analyse, donne le 0/0 des non-tanins.

c) *Détermination de l'humidité.* — L'humidité sera déterminée, sur une petite partie de la prise d'échantillon, par dessiccation à l'étuve Wiesnegg à la température de 100-105° C. ou dans le vide à une température inférieure à 100°.

Le résultat est rapporté à 100 gr. de substance.

V. ÉTABLISSEMENT DES RÉSULTATS. — Les résultats d'une analyse complète doivent être établis comme il suit :

1° *Matières tannantes absorbées par la peau.* — On obtient leur poids en retranchant le poids des non-tanins solubles du poids total des matières solubles (3).

(1) Les substances solubles de la poudre de peau, qui sont contenues dans la première portion du liquide filtré, constituent un réactif du tanin plus sensible que la gélatine.

(2) Le temps nécessaire à la filtration, après que la poudre de peau a été bien humectée, doit être d'environ une heure. Lorsque la filtration est très lente et qu'elle dure plus de deux ou trois heures, la proportion de substances solubles abandonnées par la poudre de peau est augmentée et, par suite, il en est de même de la proportion des non-tanins. Si la température du laboratoire est trop élevée, le poids des non-tanins est également augmenté ; il faut opérer aux environs de 18 à 20° C.

(3) Il est bien évident que le poids ainsi obtenu ne représente pas d'une manière absolue le tanin absorbé par la peau ; nous avons vu, en effet, que celle-ci

2° *Matières non tannantes solubles ou non-tanins.* — Nous avons indiqué précédemment leur détermination.

3° *Matières insolubles.* — On obtient leur poids en retranchant le total des matières solubles du poids sec de 100 gr. de l'échantillon.

4° *Humidité.* — Elle est calculée comme nous l'avons indiqué plus haut.

Remarque. — Dans le cas où l'on a effectué d'autres déterminations, les résultats doivent être portés sur un bulletin additionnel (1).

94. Notes complémentaires sur la méthode précédente.

— I. APPAREILS EMPLOYÉS POUR L'ÉPUISEMENT DES SUBSTANCES TANNANTES SOLIDES. — a) *Appareil du D^r Koch* (fig. 80). — Cet appareil consiste

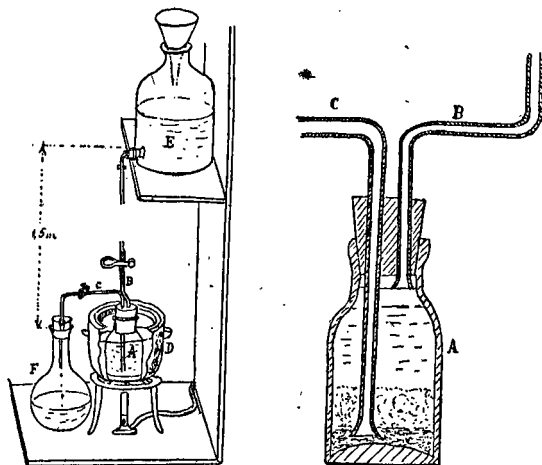


Fig. 80. — Appareil d'épuisement de Koch.

en une fiole A de 200 cmc., à large col, qui doit être en verre mince et bien recuit afin de pouvoir supporter la chaleur du bain-marie. Cette fiole est fermée par un bouchon en caoutchouc traversé par deux tubes

absorbe les matières colorantes qui accompagnent le tanin, ainsi que l'acide gallique ; ce dernier acide existe en assez grandes proportions dans certains végétaux à tanin comme le sumac par exemple. L'acide acétique et l'acide lactique sont également absorbés lorsqu'ils existent dans les liqueurs soumises à l'analyse.

(1) Dans certains cas spéciaux et, en particulier, pour l'analyse des extraits à réaction alcaline, il est souvent nécessaire de modifier sur certains points la méthode officielle. Dans ce cas, le bulletin d'analyse doit mentionner le mode opératoire employé. Voir : *Rapport sur les travaux présentés au 5^e Congrès tenu à Liège, D^r Nihoul, (1904) p. 70.*

de verre, un premier tube B pénétrant légèrement à l'intérieur de la fiole, un deuxième tube C pénétrant jusqu'au fond et s'élargissant légèrement en forme d'entonnoir. Les extrémités de ces tubes sont pourvues d'un morceau de gaze de soie afin d'empêcher l'entraînement des produits solides. Le flacon A peut être plongé dans un bain-marie D, le tube B peut être mis en communication, à l'aide d'un tube pourvu d'un caoutchouc et d'une pince, avec un réservoir à eau E situé à 1 m. 50 environ au-dessus de lui.

Le second tube C, également pourvu d'un caoutchouc et d'une pince, plonge dans un flacon jaugé d'un litre F.

On introduit d'abord dans le flacon A une couche d'environ 2 cm. de sable fin lavé aux acides, puis on ajoute la quantité pesée de substance tannante pulvérisée ; on adapte alors le bouchon et ses tubes. Il n'y a pas lieu de s'inquiéter du dérangement des couches qui se produit à ce moment car, en raison de sa densité, le sable reprendra sa place dès que l'on introduira de l'eau dans la fiole. D'ailleurs, dans le cas de substances fibreuses, il est préférable de placer d'abord le tube C après avoir remonté le bouchon en le faisant glisser le long du tube ; on introduit alors successivement le sable, puis la substance à épuiser.

Lorsque le remplissage est terminé, on enfonce le bouchon et on l'assujettit solidement soit à l'aide d'une ficelle soit à l'aide d'un dispositif spécial comme celui de la fig. 81. Lorsque l'eau a réagi suffisamment,

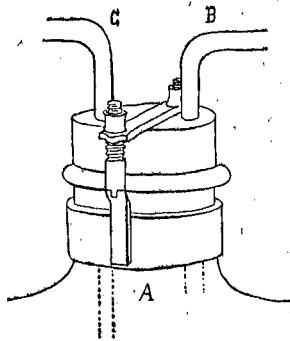


Fig. 81. — Bouchon de l'appareil d'épuisement de Koch.

on ouvre les pinces, la liqueur tannique du vase A est chassée dans la fiole F et est remplacée par de l'eau pure ; on referme les pinces et on continue l'épuisement. Il est même préférable, pour faciliter le passage de la liqueur du vase A dans le vase F, d'adjoindre un troisième tube fermé par une pince et par lequel on souffle, après avoir fermé le

tube B. On peut ainsi vider complètement le vase A avant de le remplir à nouveau d'eau pure.

c) *Appareil de Procter.* — Cet appareil, plus simple que le précédent, se compose essentiellement (fig. 82) d'un vase de Bohême B qui peut

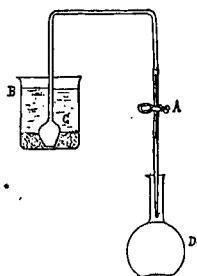


Fig. 82. — Appareil d'épuisement de Procter.

être chauffé au bain-marie; dans ce vase plonge un entonnoir C, dont le tube est courbé deux fois à angle droit pour former siphon.

L'ouverture de l'entonnoir est fermée à l'aide d'un morceau de gaze de soie et repose sur le fond du vase B. A l'extrémité du tube on adapte un tube en caoutchouc pourvu d'une pince A et terminé par un tube de verre mince.

Le fond du vase B est garni de sable lavé aux acides et au-dessus on dispose les substances tannantes à épuiser. On ajoute de l'eau, on chauffe à la température voulue à l'aide du bain-marie, et, lorsque le premier épuisement est jugé suffisant, on fait passer le liquide dans le vase D par aspiration.

c) *Appareil de Soxhlet.* — Quelques chimistes emploient pour l'épuisement des substances tannantes l'appareil bien connu de Soxhlet. Il est évident que cet appareil ne peut être utilisé pour l'application de la méthode officielle précédemment décrite. En effet, dans le Soxhlet, l'épuisement se fait à 100°, tandis que d'après les indications précédentes, la majeure partie du tanin doit être entraînée d'abord à une température inférieure à 50° C. On ne doit atteindre 100° qu'à la fin du traitement et maintenir cette température pendant un laps de temps aussi court que possible.

II. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE D'EXTRACTION SUR LES RÉSULTATS EN TANIN ASSIMILABLE. — Nous avons vu à propos de la fabrication des extraits :

1° Qu'il existait pour chaque substance tannante une température à laquelle l'extraction donnait le maximum de tanin, toutes choses égales d'ailleurs.

2° Si on opère à des températures croissantes, supérieures à celles que nous venons de citer, on détruit des proportions de plus en plus fortes de tanin, en outre, ce sont les tanins les plus solubles et par conséquent ceux qui se dissolvent en premier lieu, qui se transforment en composés inactifs.

3° Par une ébullition prolongée, les matières extractives non tannantes contenues dans les végétaux et qui primitivement sont insolubles, deviennent solubles, et plus l'ébullition est prolongée, plus l'eau se charge de ces substances. Il résulte donc évidemment de là, que la proportion en substances solubles non tannantes (non-tanins) est fonction de la durée et du nombre des épuisements à l'eau.

Des trois remarques qui précèdent, nous pouvons donc conclure que les résultats obtenus pour l'analyse d'une même substance tannante dépendent beaucoup des conditions dans lesquelles on a effectué son épuisement. C'est pour cela qu'il a été bien établi à la Conférence de Londres en 1897, que l'épuisement devait être effectué à une température inférieure à 50° C., de manière à entraîner la majeure partie du tanin à une température assez basse et éviter, d'une part, la dissolution des substances insolubles, d'autre part, la transformation du tanin assimilable en non-tanin soluble. Après ce premier traitement, qui enlève les tanins les plus solubles, on peut alors chauffer à 100° pour terminer l'épuisement sans introduire des causes d'erreur bien importantes.

Il serait cependant à souhaiter qu'une prochaine conférence vienne définir d'une manière encore plus précise les conditions dans lesquelles doit s'effectuer cette opération importante pour que les analyses de différentes origines soient comparables entre elles.

III. PRÉPARATION DE LA POUDRE DE PEAU. — On effectue la préparation de la poudre de peau à l'Institut des Recherches de Vienne de la manière suivante : une peau de bœuf est bien trempée et lavée de manière à être parfaitement débarrassée du sang et de la crotte. Elle est passée à la chaux pendant huit jours, écharnée et épilée par les méthodes ordinaires et enfin découpée par morceaux d'environ 1 cmq. On traite ces morceaux par une solution étendue d'acide chlorhydrique (1 0/0 d'acide concentré pur) jusqu'à ce qu'ils soient légèrement gonflés, on lave alors à grande eau de manière à éliminer complètement l'acide; on les étend sur une table et on les sèche aussi rapidement que possible dans un courant d'air froid. Immédiatement avant de les désagréger, on les soumet pendant un temps assez long à une température de 40° environ; on les passe ensuite plusieurs fois dans un moulin consistant essentiellement en deux disques, l'un fixe, l'autre mobile, ce dernier

étant garni de dents disposées en cercles concentriques alternant avec les dents du disque fixe. La poudre est d'abord moulue avec les disques un peu éloignés et on termine l'opération en les rapprochant davantage.

La méthode que nous venons de décrire est presque identique à celle qui a été décrite par Schröder (1) ; cependant, dans cette dernière, la dessiccation s'effectue à une température plus élevée et en outre on emploie un moulin d'acier de forme identique à celle du moulin à café.

Signalons enfin que la poudre de peau de Freiberg contient des proportions variables de poudre de papier.

Plusieurs chimistes et en particulier Procter ont étudié comparative-ment l'emploi des différentes espèces de poudre de peau, mais les résultats obtenus jusqu'à présent ne sont pas suffisamment concluants pour qu'il y ait lieu d'employer exclusivement une poudre de peau déterminée (2).

Les conditions que doit remplir une poudre de peau destinée à charger le filtre Procter sont les suivantes (3) :

1° Elle doit être blanche, douce au toucher et duveteuse. Si elle possède une odeur putride et une couleur grisâtre, elle doit être rejetée car elle provient d'une peau ayant déjà subi un commencement de putréfaction et les résultats que l'on obtient par son emploi ne sont pas normaux.

2° En effectuant une analyse à blanc avec de l'eau distillée, rejetant les 30 premiers centimètres cubes et évaporant ensuite à sec 50 cc. de filtratum, on ne doit pas avoir un résidu sec pesant plus de 4 à 5 millgr.

95. 2° méthode de dosage du tannin par la poudre de peau (méthode Palmer) (4). — On emploie un tube en verre de 2 cent. de diamètre et d'environ 40 cent. de long, dont l'extrémité inférieure, un peu étirée, porte un tube de caoutchouc fermé par une pince de

(1) *Berichte der commission zur Feststellung einer einheitlichen methode der Gerbstoffbestimmung*, Cassel (1885).

(2) Au Congrès de Liège, en 1901, il a été convenu que, provisoirement, on ferait usage, pour l'application de la méthode officielle de l'Association, de la poudre de peau de Freiberg contenant au maximum 20 0/0 de cellulose de papier (Maison *Mehner et Stransky*, à Freiberg en Saxe).

(3) Procter, *Leather Industries Laboratory book*, London, 1898, p. 115.

(4) Le mode opératoire que nous indiquons ci-dessous est celui qui a été décrit par M. Boegt de Copenhague au Congrès de 1899 de l'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux (F. Jean, *Ann. chim. anal.* (1900), p. 97). Il a été légèrement modifié par Palmer au Congrès de l'A. J. C. I. C. à Paris en 1900. Voir *H. a. C.* (1900), p. 683.

Mohr. On introduit dans la partie étirée du tube un tampon de ouate hydrophile, qu'on tasse assez fortement avec une baguette de verre.

Le tube ainsi préparé, on pèse 3 grammes de poudre de peau viennoise, qu'on délaie dans de l'eau distillée et qu'on passe dans le tube ; on attend que la peau se soit séparée de l'excès d'eau ; on ouvre la pince de Mohr et secoue énergiquement le tube, afin de chasser l'eau ayant servi au lavage de la peau. Cela fait, on ferme la pince de Mohr, et l'on introduit dans l'appareil 50 cc. de la solution à analyser (1) ; on bouche l'orifice supérieur du tube avec un bouchon ; on remet la peau en suspension en retournant le tube trois fois, et lorsque la peau s'est déposée en majeure partie, on ouvre la pince de Mohr, on secoue le tube pour évacuer la solution tannique ayant servi au lavage de la peau et qu'on jette ; on ajoute alors dans le tube 65 cc. de la solution tannique à analyser ; on bouche à nouveau et l'on agite le tout par retournements successifs pendant 3 minutes ; on fixe ensuite le tube verticalement dans le support et on l'abandonne au repos jusqu'à ce que le liquide surnageant la peau soit limpide, on ouvre la pince de Mohr, de façon que le liquide s'écoule lentement goutte à goutte ; le liquide filtré est recueilli dans un verre, puis introduit à nouveau dans le tube filtrant où il est agité avec la poudre de peau, dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut, puis on laisse s'écouler goutte à goutte le liquide épuisé par la poudre de peau. 50 cc. du liquide filtré sont évaporés au bain-marie dans une capsule tarée ; le résidu, séché à 100 degrés et pesé, constitue les *non-tanins*.

D'autre part, on évapore, dans les mêmes conditions, 50 cc. de la solution tannique primitive bien clarifiée par filtration ; le résidu est constitué par l'ensemble des matières fixes tannantes et des non-tanins en solution.

En retranchant de cet extrait total l'extrait fourni par l'évaporation de la solution épuisée par la poudre de peau, on a, par différence, la quantité de *matières tannantes*, qu'on rapporte par le calcul à 100 parties de la matière tannifère essayée.

96. 3^e méthode de dosage du tanin par la poudre de peau ; Méthode américaine par agitation (Shake method) (2). — La mise en pratique de cette méthode nécessite l'emploi d'un agitateur

(1) La liqueur à analyser doit contenir, comme dans la méthode officielle, de 3 gr. 5 à 4 gr. 5 de matières assimilables par la poudre de peau par litre.

(2) Yocum, *Leath. Manuf.* (1894), p. 120 ; *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1894), p. 494 ; *Proceedings of the 11 annual convention of official agricultural chemists*, Washington-Government printing office (1894).

spécial (american Milk-Shaker) ; celui-ci se compose essentiellement (fig. 83) d'une tige verticale *a b*, à laquelle sont fixés deux supports

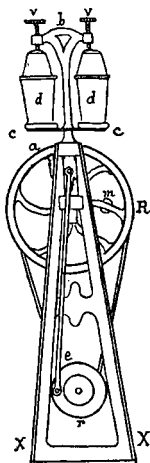


Fig. 83. — American Milk-Shaker.

c c ; sur ces supports sont placés deux vases *d d* munis de couvercles qui sont assujettis par des vis de pression *v v*.

Les deux vases sont animés d'un rapide mouvement de va et vient (300 à 400 secousses par minute) au moyen d'une bielle *e f* fixée à un excentrique *r*, lequel est mis en mouvement par une roue *R* pourvue d'une manivelle *m*. On pèse un poids déterminé de poudre de peau compris entre 6 et 9 gr. ; soit 6 gr. par exemple. On la lave parfaitement à l'eau distillée et on l'essore dans une étoffe de coton. On place dans l'une des bouteilles 100 cc. de la solution de tanin contenant au plus 1 gr. de substance soluble. On pèse le vase et son contenu soit 148 gr. par exemple.

On ajoute un tiers de la poudre de peau et on agite pendant 10 à 15 minutes ; on introduit alors un deuxième tiers, on agite à nouveau et ainsi de suite. On pèse alors la bouteille et son contenu, soit 166 gr., on filtre la liqueur sur papier et 50 cmc. du filtratum sont évaporés comme nous l'avons indiqué dans la première méthode. Le poids *a* ainsi obtenu donne les non-tanins contenus dans les 50 cmc. du liquide évaporé.

La poudre de peau ayant été introduite humectée d'eau dans la solution de tanin, il faut évidemment tenir compte pour le calcul des non-tanins de l'eau ainsi ajoutée.

Le poids de cette eau est évidemment égal, dans le cas précédent, à $166 - (148 + 6) = 12$ gr. et son volume sera 12 cmc.

Dès lors le poids des non-tanins correspondant aux 100 cmc. de la solution de tanin primitive sera :

$$\frac{a \times 112}{50}$$

La détermination des matières tannantes absorbées par la peau, des matières insolubles et de l'humidité, se fait comme nous l'avons indiqué pour la méthode officielle (1).

La méthode par agitation a été adoptée comme méthode officielle, pour l'Amérique, par la dix-huitième conférence des chimistes agricoles américains en 1901 ; les détails de sa mise en application ont été élucidés à cette conférence ; cette méthode n'étant pas adoptée en Europe, nous signalerons simplement qu'elle est caractérisée par l'emploi du kaolin pour la filtration des solutions tanniques et par l'utilisation de la poudre de peau chromée pour leur épuisement (2).

27. Méthode de Lœwenthal. — Le mode opératoire que nous allons donner correspond à la nouvelle méthode de Lœwenthal, dans laquelle l'estimation des non-tanins est faite au moyen de la poudre de peau.

1° PRÉPARATION DES LIQUEURS (3). — a) Liqueur de permanganate de potasse pur à 0 gr. 5 par litre ;

b) Liqueur de carmin d'indigo contenant 5 gr. de carmin d'indigo pur en pâte et 50 gr. d'acide sulfurique pur ;

c) Liqueur de tanin pur à 3 gr. par litre.

2° MODE OPÉRATOIRE. — a) *Détermination de la quantité de permanganate nécessaire pour décolorer l'indigo.* — On place 25 cmc. de la solution d'indigo dans une capsule de porcelaine, on ajoute 3/4 de litre d'eau et on fait tomber le permanganate goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée, en agitant continuellement, jusqu'à ce que la solution vire au jaune, après avoir été vert foncé puis vert clair.

On note le nombre de centimètres cubes de la solution de caméléon nécessaires pour obtenir ce résultat. Soit *n*.

(1) Au Congrès de l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir, tenu à Liège en 1901, le professeur Procter proposa d'adopter la méthode américaine comme méthode officielle de l'Association, mais cette proposition ne fut pas adoptée, sauf en ce qui concerne l'analyse des jusées.

(2) Voir la description détaillée dans *Leath. Manuf.* (1901), p. 230 ou *Collegium* (1902), p. 77.

(3) La concentration indiquée pour les liqueurs est celle qui est adoptée par le professeur Procter au Yorkshire collège.

b) Détermination du titre de la liqueur de permanganate vis-à-vis de celle de tanin pur (1). — On recommence l'essai précédent en plaçant dans la capsule :

25 cmc. de la solution d'indigo,
750 cmc. d'eau,
5 cmc. de la solution de tanin.

On fait tomber alors le permanganate comme précédemment jusqu'à apparition de la coloration jaune. Soit n' le nombre de cmc. nécessaires pour obtenir ce résultat.

Les 5 cmc. de la liqueur de tanin pur sont donc complètement oxydés par $(n' - n)$ cmc. de la liqueur de caméléon.

c) Dosage du tanin. — On opère comme en (b), mais en remplaçant les 5 cmc. de la liqueur de tanin pur par 5 cmc. de la liqueur à analyser. Soit N le nombre de cmc. de permanganate employés.

On effectue un second titrage avec 5 cmc. de la liqueur à analyser, après avoir fait macérer dans celle-ci de la poudre de peau pendant quelques heures. Soit N' le résultat de ce 2^e titrage. $N - N'$ représente le nombre de cmc. de la liqueur de caméléon nécessaires pour oxyder seulement le tanin de la liqueur soumise à l'essai.

Un calcul simple permet, à l'aide des nombres n' , n , N et N' de déterminer la richesse en tanin de la substance soumise à l'essai. Il suffit pour cela de connaître le poids de substance employé pour la préparation de la liqueur ainsi que le volume de cette dernière.

MODIFICATION DE HUNT. — Au lieu d'employer la poudre de peau pour éliminer le tanin dans le dernier essai, on peut lui substituer la gélatine salée.

Pour cela, on prend 50 cmc. de la liqueur à analyser dont la concentration doit être à peu près égale à celle que nous avons indiquée pour la méthode à la poudre de peau, on y ajoute 25 cmc. d'une solution de gélatine à 2 0/0, puis 25 cmc. d'une solution saturée de sel contenant en outre 50 cmc. d'acide sulfurique concentré pur par litre.

On y verse enfin une cuillerée à café de kaolin ou de sulfate de baryte ; on agite pendant 5 minutes et on filtre. Le liquide filtré, qui doit être parfaitement clair, sert à déterminer le nombre N' comme dans la méthode précédente.

La modification de Hunt est assez rapide et elle convient surtout dans le cas où la liqueur à analyser contient de l'acide gallique, ce dernier corps étant moins absorbé par la gélatine que par la poudre de peau.

(1) Voir méthode Carpeni.

98. Relations entre les résultats des dosages de tanin effectués par les méthodes au permanganate et les méthodes à la poudre de peau. — Si l'on effectue le dosage du tanin sur une même liqueur par la méthode de Læwenthal et par une méthode à la poudre de peau, on constate presque toujours que les résultats obtenus diffèrent très notablement les uns des autres. Il était donc intéressant de rechercher s'il n'existait pas une relation entre ces deux séries de résultats. Ce travail a été effectué par Schrøder (1), qui a comparé les dosages effectués, d'une part, par la méthode primitive de Læwenthal (2), d'autre part, par la méthode à la poudre de peau dite d'Eitner (3). Voici les résultats obtenus par Schrøder :

1° *Le sumac* donne sensiblement le même nombre par les deux procédés, les chiffres obtenus par la méthode d'Eitner sont un peu plus forts que ceux obtenus par la méthode Læwenthal, mais les différences sont négligeables.

2° Pour une même matière tannante, le rapport entre les nombres obtenus par les deux procédés est généralement constant.

a) Dans le cas des *myrobolans*, ce rapport est égal à 1,20, autrement dit, il faut multiplier par 1,20 le résultat obtenu par la méthode de Læwenthal pour obtenir celui qui correspond à la méthode à la poudre de peau. Dès lors, pour les myrobolans tels qu'ils sont livrés au commerce, avec des teneurs différentes en matières tannantes et en admettant une teneur moyenne en eau de 13 0/0, on peut adopter les nombres suivants :

Myrobolans	Résultat du dosage d'après la méthode de Læwenthal	Résultat calculé correspondant à la méthode d'Eitner
Mauvaise qualité..	15 0/0	18 0/0
Qualité moyenne..	25 »	30 »
Qualité extra.....	30 »	36 »

b) *Pour le divi-divi*, le rapport de correspondance des deux méthodes

(1) Schrøder, *Gerber's Chemie*, p. 290 à 300, Berlin (1898).

(2) Méthode dans laquelle les non-tanins ne sont pas évalués.

(3) Dans cette méthode, on fait usage de poudre de peau très pure, ne contenant que très peu de matières organiques solubles dans l'eau ; d'ailleurs ces dernières sont déterminées par un essai préalable avec de l'eau et déduites du poids obtenu pour les non-tanins. Dans la méthode d'Eitner, on emploie 200 cmc. de liqueur et on y fait macérer 10 gr. de poudre de peau. On presse ensuite dans un filtre en toile et le filtrat est encore maintenu pendant 18 à 24 heures en contact avec 4 gr. de poudre de peau. On presse dans le filtre de toile, on filtre sur du papier ; enfin, 100 cmc. de la liqueur obtenue sont évaporés, pesés et le résultat obtenu retranché du poids du résidu provenant de l'évaporation de 100 cmc. de la liqueur primitive

est encore égale à 1,20 et en supposant une teneur moyenne en eau égale à 13 0/0, on peut admettre les chiffres suivants :

Divi-divi	Résultat du dosage d'après la méthode de Lœwenthal	Résultat calculé correspondant à la méthode d'Eitner
Mauvaise qualité..	26,5 0/0	31,8 0/0
Qualité moyenne...	34,5 »	41,4 »
Qualité extra.....	42,5 »	51,0 »

c) Pour les noix de galle, le rapport est remarquablement constant et égal à 1,13. Les résultats suivants sont déterminés pour une teneur moyenne en eau de 16,5 0/0.

Noix de galle	Méthode de Lœwenthal	Calculé pour la Méthode d'Eitner
Mauvaise qualité..	20,0 0/0	22,6 0/0
Qualité moyenne...	26,5 »	29,95 »
Qualité extra.....	33,5 »	37,86 »

d) Pour le bois de quèbracho, le rapport est égal à 1,29. Les différences obtenues en déterminant la teneur en tanin, d'une part en multipliant par 1,29 le résultat de la méthode de Lœwenthal et d'autre part en opérant par la méthode d'Eitner, peuvent atteindre 20/0 au maximum.

Pour les extraits de quèbracho d'une haute teneur, les différences sont plus grandes, car l'incertitude du titrage croît proportionnellement à l'augmentation de la teneur, aussi dans le cas de ces extraits, il est bon de laisser de côté la méthode de Lœwenthal et d'opérer directement par la poudre de peau.

Dans le cas du bois de quèbracho, on peut admettre les correspondances suivantes :

	Méthode de Lœwenthal	Calculé pour la méthode d'Eitner
Bois très pauvre..	14 0/0	18,06 0/0
» moyen.....	19 »	24,51 »
» riche.....	22 »	28,38 »

e) Pour l'algarobille, le rapport est très élevé et égal à 1,6. Pour une teneur moyenne en eau de 12,5 0/0, on peut adopter pour l'algarobille les nombres suivants :

	Méthode de Lœwenthal	Calculé pour la méthode d'Eitner
Produit pauvre...	22 0/0	35,20 0/0
» moyen...	27 »	43,20 »
» extra....	33 »	52,80 »

f) Pour les écorces de chêne, de pin, de mimosa et pour la valonée, le rapport de transposition est élevé pour les substances pauvres en tanin et il diminue quand cette teneur croît.

Pour les écorces de pin, ce caractère se manifeste très nettement et la différence entre la valeur la plus forte et la valeur la plus faible du rapport atteint son maximum.

Dans le cas des écorces de chêne, en admettant une teneur moyenne de 13 0/0 en eau, on a trouvé les valeurs suivantes du rapport de transposition :

Tanin d'après la méthode de Lœwenthal	Rapport de transposition
5,35	1,40
6,37	1,39
6,83	1,36
7,61	1,35
8,17	1,35
9,19	1,34
10,96	1,31

Les tableaux suivants permettent de transformer un résultat obtenu par la méthode de Lœwenthal en celui que donnerait la méthode d'Eitner et réciproquement.

Méthode Lœwenthal	Méthode d'Eitner (résultat calculé)
4	5,62
5	7,02
6	8,37
7	9,54
8	10,79
9	12,04
10	13,20
11	14,37
12	15,54

Méthode d'Eitner	Méthode Lœwenthal (résultat calculé)
6	4,27
7	4,98
8	5,72
9	6,52
10	7,56
11	8,17
12	8,97
13	9,81
14	10,67
15	11,53

Au laboratoire de Tharandt, on a établi, pour les écorces de chêne les

résultats suivants (moyenne des résultats de plusieurs années, en admettant la teneur moyenne en eau de 13 0/0).

	Méthode Lœwenthal	Méthode Eitner
Ecorce de chêne mauvaise qualité..	4,24	5,94
» moyenne » ..	7,45	10,10
» bonne » ..	12,18	15,91

Pour les valonées, le rapport de transposition varie de 1,39 à 1,13 et il est d'autant plus fort que l'échantillon examiné est plus pauvre en tanin. D'après les analyses faites au laboratoire de Tharandt et en admettant une teneur moyenne en eau de 14 0/0, les valonées fournissent les résultats suivants :

	Méthode Lœwenthal	Méthode Eitner
Mauvaise qualité....	14,91	22,4
Moyenne »	23,19	31,89
Bonne »	30,34	41,26

Pour les écorces de pin, le rapport de transposition obéit toujours à la même loi ; il est d'autant plus fort que les écorces sont plus pauvres en tanin, comme l'indique le tableau suivant : (teneur moyenne en eau 11,5 0/0).

Méthode Lœwenthal	Méthode Eitner	Facteur de transposition
4	6,85	1,70
5	8,50	1,70
6	10,07	1,68
7	11,28	1,61
8	12,50	1,56
9	13,25	1,47
10	14,69	1,47

Les moyennes obtenues au laboratoire de Tharandt sont :

	Méthode Lœwenthal	Méthode Eitner
Ecorces mauvaises.....	4,21	7,15
» moyennes.....	7,31	11,59
» extra.....	10,14	15,00

99. Méthode de Carpeni modifiée par Sisley (1). — *Principe de la méthode.* — Le procédé consiste à engager le tanin pur, à l'exclusion de l'acide gallique et des diverses autres impuretés des matières taninantes commerciales, matières colorantes, glucose, etc... (dans une combinaison relativement stable), avec l'acétate de zinc ammoniacal, et à

(1) Sisley, *Monit. Quesn.* (1894), p 116.,

doser ensuite le tanin dans cette combinaison au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potasse, en employant comme indicateur coloré une solution aqueuse de carmin d'indigo.

Le permanganate de potasse ajouté oxyde d'abord le tanin et dès que cette oxydation est terminée, il décolore le carmin d'indigo. Du volume de la solution de permanganate employé, on retranche le volume qui a été nécessaire pour produire la décoloration de l'indigo. Du nombre ainsi obtenu, on déduira la richesse de la substance tannante en tanin.

Préparation de la solution d'acétate de zinc ammoniacal. — Dans un ballon jaugé de 500 on mettra :

40 gr. d'oxyde de zinc ;
50 cmc. d'eau distillée ;
65 cmc. d'acide acétique.

On fait bouillir, et lorsque l'oxyde de zinc est dissous, on laisse refroidir ; l'acétate de zinc cristallise et se prend en masse. On remplit jusqu'au trait de jauge avec de l'ammoniaque à 22° B^é.

Lorsque la dissolution est complète, on filtre et on conserve dans un flacon bien bouché.

Préparation de la liqueur de permanganate. — On préparera une solution de permanganate de potasse pur à :

$$3 \text{ gr. } 162 \text{ par litre} = \frac{\text{Mn}^2\text{O}^8\text{K}^2}{100}$$

et on vérifiera le titre au moyen de l'acide oxalique.

Solution de carmin d'indigo. — On fera une solution de carmin d'indigo en dissolvant :

20 gr. de carmin d'indigo surfin en pâte à 20 0/0 dans un litre d'eau.

Cette solution doit correspondre à 20-25 cmc. de permanganate.

Titrage du carmin d'indigo. — On mettra dans une capsule de porcelaine de 2.000 cc. :

1 litre d'eau ;
50 cmc. de solution de carmin d'indigo ;
10 cmc. d'acide sulfurique pur.

Une burette à robinet divisée en 1/10 de cc. est remplie de permanganate et disposée de telle sorte que sa pointe ne soit pas éloignée de plus de 1 centim. de la surface du liquide.

Le permanganate est versé goutte à goutte dans la solution de carmin d'indigo, à raison de une goutte par seconde, pendant que l'on agite vivement et circulairement avec une baguette de verre, toujours dans le même sens, sans arrêter l'agitation tant que coule le permanganate,

La vitesse d'écoulement de la solution de permanganate ne doit être ni augmentée, ni ralentie jusqu'à la fin du titrage.

Lorsqu'il ne reste plus à ajouter qu'une quinzaine de gouttes de permanganate, on arrête le titrage et on règle l'écoulement de façon qu'il ne tombe qu'une goutte par 3 secondes.

On reprend l'agitation sans toucher au robinet ; on n'abandonne l'agitation que pour arrêter l'écoulement de permanganate, lorsqu'on est arrivé à la teinte sensible jaune sale avec pointe de vert.

Relation existant entre le permanganate et le tanin pur. — Des expériences de Neubauer, vérifiées d'ailleurs par M. Sisley, il résulte que 3 gr. 162 de permanganate, correspondant à 6 gr. 3 d'acide oxalique, sont décolorés par 4 gr. 155 de tanin pur (1). On doit obtenir des résultats concordants à 1/10 de cmc. près.

Précipitation du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal. — La solution tannique devra être amenée à renfermer environ 3 gr. de tanin par litre. On en prélèvera 50 centimètres cubes que l'on placera dans un Erlenmeyer de 200 cmc. ; on ajoute :

5 cmc. de réactif à l'acétate de zinc ammoniacal,

puis on jette le précipité sur un entonnoir muni d'un filtre sans plis en très bon papier à filtration rapide (2).

Dans le vase où s'est faite la précipitation, on ajoute :

50 cmc. d'acide sulfurique au 1/5

afin de dissoudre le tannate de zinc resté adhérent après les parois du vase ; on conserve cette eau acidulée, puis on lave aussi rapidement que possible sur le filtre le précipité de tannate de zinc, avec la fiole à jet renfermant de l'eau ammoniacale à 3 0/0, jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores, ce qui a lieu lorsque tout l'acide gallique et les non-tanins ont été éliminés.

250 cmc. de solution ammoniacale doivent être suffisants pour opérer

(1) Councle et Schröder (*Ber.*, t. XV, p. 1373) indiquaient 3 gr. 425 ; Henry Rau (*Monit. Quesn.* (1888), p. 74) donne 3-gr. 267 ; Neubauer (*Zeitsch. analyt. chem.*, t. X, p. 1) trouve 4 gr. 157 ; Sisley, en opérant sur le tanin pur préparé par la méthode que nous avons indiquée, à partir de la galle de Chine, confirme le nombre de Neubauer et donne comme résultat 4 gr. 155. Les différences proviennent évidemment de ce que les différents expérimentateurs n'ont pas opéré avec des tanins également purifiés. En outre, les premiers auteurs employaient du tanin extrait de la noix de galle qui n'est pas absolument identique au tanin de la galle de Chine.

(2) Pour activer la filtration et les lavages, on peut placer l'entonnoir sur une fiole à filtration dans le vide.

le lavage, et l'opération ne doit pas durer plus de 8 à 10 minutes, ce qui est très facile à obtenir avec du bon papier et un filtre bien fait.

Le lavage étant terminé, on retire le filtre et son contenu de l'entonnoir, on l'ouvre, on l'étale sur une plaque de verre, et avec la fiole à jet on fait tomber le précipité dans une capsule de porcelaine de 2 litres, marquée d'un trait de jauge à 1 litre.

On verse sur le filtre, au-dessus de la capsule, l'eau acidulée ayant servi au rinçage du vase où s'est faite la précipitation. On lave le filtre avec un peu d'eau distillée; on rince le vase où s'est faite la précipitation, et l'on ajoute de l'eau distillée dans la capsule jusqu'au trait de jauge marqué 1 litre.

Dosage du tanin dans sa combinaison avec l'acétate de zinc ammoniacal. — Le tannate de zinc étant dissous, on ajoute 50 cmc. de carmin d'indigo, et l'on titre au permanganate jusqu'à apparition de la teinte sensible.

On déduit du nombre de cent. cubes obtenus dans ce titrage, celui obtenu pour décolorer les 50 cmc. d'indigo, et en multipliant ce nombre de cmc. par 0,0041517, on obtient le tanin renfermé dans les 50 cmc. de la liqueur.

Pour les dosages très exacts, on opérera comme il est indiqué, c'est-à-dire en détachant le précipité de tannate de zinc du filtre; mais comme cette opération est un peu délicate et que, pendant qu'on l'effectue, le précipité de tannate de zinc peut s'oxyder, pour les dosages ordinaires, on mettra le filtre et le précipité dans la capsule en ayant soin auparavant de titrer la liqueur de carmin d'indigo en présence d'un filtre semblable à celui sur lequel on a recueilli le tannate de zinc.

100. Méthode de Ferdinand Jean (1). — *Principe.* — Ayant reconnu qu'une solution de tanin, rendue alcaline par le bicarbonate de soude, absorbe la solution d'iode en raison directe de la quantité de tanin mise en expérience, M. F. Jean a basé sur cette observation un procédé d'essai des matières tannantes.

Mode opératoire (2). — On dissout 2 gr. 5 d'iode dans l'iodure de potassium et l'on étend d'eau distillée de façon à faire un litre de solution. D'autre part, on pèse 0 gr. 1 de tanin pur et sec que l'on dissout dans 100 cent. cubes d'eau distillée. On introduit 10 cmc. de cette solution dans un gobelet de verre portant un trait de jauge au volume de

(1) *Industrie des cuirs et peaux* (Ferdinand Jean), p. 116.

(2) Nous décrivons textuellement ce mode opératoire tel qu'il est indiqué dans l'ouvrage précité.

50 cent. cubes, on ajoute 3 cent. cubes d'une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis on fait tomber goutte à goutte, dans le mélange, la solution d'iode contenue dans une burette graduée, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange déposée sur une feuille de papier à filtrer, sur laquelle est étalée par frottement une couche très légère d'amidon en poudre, y produise une tache laissant un cercle bleuâtre.

Arrivé à ce point, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jaugeage, on s'assure qu'après dilution la tache bleue, indiquant un excès d'iode, ne se reproduit plus, puis on continue de verser la solution d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue se manifestant à nouveau indique que le titrage est achevé.

Du volume de la solution d'iode employé, il faut retrancher le volume de cette solution qu'il serait nécessaire de verser dans 50 cent. cubes d'eau distillée contenant 3 cent. cubes de solution de bicarbonate, avant d'obtenir sur le papier la coloration bleue. Le titre ainsi corrigé correspond à 0 gr. 01 de tanin.

Une fois le titre de la solution d'iode établi, on procède au titrage de la matière astringente de la façon suivante : on en pèse un poids tel que l'extrait aqueux que l'on préparera en épuisant par l'eau la matière tannifère, contienne environ 0 gr. 10 d'acides astringents pour cent. On mesure 10 centimètres cubes de cet extrait et après les avoir neutralisés par du bicarbonate de soude, on y ajoute 3 cent. cubes de la solution de bicarbonate de soude et on y verse goutte à goutte la solution d'iode, jusqu'à ce qu'on obtienne la zone bleue sur le papier amidonné.

Après avoir corrigé le volume de solution d'iode employé pour le titrage, on a tous les éléments nécessaires pour calculer la teneur de la matière tannifère en acides astringents solubles dans l'eau. Par une seconde opération, il faut déterminer la quantité d'acide astringent analogue à l'acide gallique qui ne se combine pas avec la peau, de façon à pouvoir obtenir la teneur en tanin fixable par la peau.

Pour déterminer l'acide astringent non fixable par la peau, on procède comme il suit : dans 30 à 35 cent. cubes de l'extrait aqueux primitif, on introduit 1 gramme de poudre de peau purifiée et sèche et on laisse en contact pendant quelques heures; on passe le magma sur un linge, on exprime légèrement le résidu et l'on filtre la solution. Sur 10 cent. cubes de la solution ainsi épuisée par la peau, on opère avec la solution d'iode le titrage de l'acide astringent non fixable par la peau.

Le titrage des matières astringentes au moyen de la solution d'iode donne des résultats exacts si l'on a soin d'employer pour les titrages un

volume de solution astringente contenant environ 0 gr. 1 de tanin pour cent et d'opérer dans les mêmes conditions que celles réalisées lors de la détermination du titre de la solution d'iode par le tanin pur.

Le titre de la solution d'iode doit être maintenu tel qu'environ 10 cmc. correspondent à 0 gr. 01 de tanin. Il faut verser la liqueur titrée goutte à goutte sans interruption en remuant constamment le mélange.

Bien que le composé iodotannique qui prend naissance soit coloré en rouge vineux plus ou moins intense, il est toujours très facile de reconnaître l'apparition de la zone bleue amidonnée lorsque l'opération est terminée. Le papier qui convient le mieux pour l'essai est un papier épais et poreux comme celui à filtration rapide. Le titrage est achevé lorsque, après avoir tourné quatre ou cinq fois la baguette de verre dans le mélange, la goutte portée sur le papier amidonné y laisse une zone bleue, même lorsque cette coloration disparaît quelque temps après.

Quand les matières tannantes à essayer renferment de l'amidon, il faut, afin d'éviter l'absorption de l'iode par ce dernier, au lieu d'employer l'eau pour les épuiser, avoir recours à l'alcool, de façon à rendre l'amidon insoluble ; lorsque l'épuisement est achevé, on chasse l'alcool par évaporation et on remplace par de l'eau.

La peau en poudre ayant, comme tous les tissus animaux, l'inconvénient de fixer une certaine quantité de non-tanins, on peut, lorsqu'il s'agit de titrages très rigoureux, remplacer la poudre de peau par de l'oxyde de zinc ; on opère alors de la façon suivante : la solution tannifère à titrer est portée à l'ébullition et neutralisée par de l'oxyde de zinc. On filtre le précipité, on le lave à l'eau bouillante, puis à l'eau chaude ammoniacale au dixième, jusqu'à ce que la solution passe incolore ; on complète le lavage à l'eau distillée bouillante, puis on dissout le précipité dans l'acide acétique étendu. On a ainsi une solution acide de tannate de zinc, débarrassée des matières extractives et des non-tanins, dont on précipite le zinc au moyen d'une solution étendue de prussiate jaune que l'on verse goutte à goutte au moyen d'une burette jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, portée sur une goutte de solution de sulfate de cuivre diluée, produise une légère coloration rougeâtre indiquant la fin de la précipitation.

Le ferrocyanure de zinc est séparé par filtration et lavé à l'eau chaude ; on obtient ainsi tout le tanin en solution acétique ; cette solution, neutralisée par le carbonate de sodium et additionnée de 3 cmc. de bicarbonate de sodium, est alors titrée avec la solution d'iode, comme nous l'avons indiqué ; on obtient ainsi par un seul titrage la teneur de la matière astringente en tanin pur.

Des expériences furent entreprises par le D^r Turnbull (1) dans le but de comparer les résultats obtenus par la méthode F. Jean avec ceux obtenus par la méthode Lœwenthal et la méthode à la poudre de peau actuellement employée par l'Association des chimistes de l'industrie du cuir. Il résulte de ces expériences, que les résultats fournis par la première méthode sont plus faibles que ceux que l'on obtient par la deuxième et *a fortiori* par la troisième. En outre, il n'existe aucune relation constante entre ces résultats.

101. Détermination de la richesse des matières tannantes par l'aréomètre (Méthode de J. Von Schröder). —

PRINCIPE. — 1° Une écorce de chêne par exemple est d'autant meilleure, qu'elle est capable de fournir avec l'eau un jus plus fort, lorsque l'on opère toujours dans les mêmes conditions.

2° En épuisant à froid une matière tannante par l'eau, elle n'abandonne pas la totalité de son tanin et en outre elle cède à l'eau une certaine quantité de non-tanins qui ne sont que partiellement absorbables par la peau.

3° Si l'on désigne sous le nom d'*extractif total*, le poids de substance que l'on peut extraire des matières tannantes par un épuisement complet à l'eau chaude, on constate, qu'entre l'*extractif total* et l'*extrait à froid* d'une part, entre l'*extractif total* et le *contenu en tanin* d'autre part, les relations ne sont pas entièrement constantes. Les variations que l'on observe n'empêchent cependant pas de déduire, d'après la force du jus préparé à froid, une valeur approchée de la richesse de la substance étudiée.

Il est bien évident que cette méthode approchée ne peut se substituer à l'analyse chimique et qu'elle ne permet pas d'obtenir des évaluations rigoureuses de tanin.

DÉTERMINATION DE LA FORCE DES JUS. — La force des jus est déterminée à l'aide d'un aréomètre Beaumé gradué de 0 à 2 et dans lequel chaque degré est divisé en 50 parties égales. Le degré à l'aréomètre Beaumé du jus étudié doit être déterminé à la température de 15° comme nous l'indiquerons plus loin.

Des tables spéciales qui ont été dressées par Schröder (2), à l'aide d'un grand nombre d'expériences, permettent d'obtenir immédiatement :

(1) *H. a. C.* (1900), p. 714.

(2) Schröder, *Gerberei Chemie*, p. 300 et suivantes.

1° La densité correspondante.

2° La teneur approximative en tanin 0/0 parties de substance tannante, cette teneur étant déterminée, d'une part, par la méthode à la poudre de peau, d'autre part, par la méthode de Löwenthal. Nous savons que les résultats fournis par cette dernière méthode n'ont pas grande valeur puisqu'ils sont exprimés en acide gallo-tannique.

3° Le poids de substance qui peut être extrait à l'eau froide dans les conditions d'application de la méthode (0/0 de substance tannante).

4° Le poids de substance qui peut être extrait par épuisement complet à l'eau chaude (0/0 gr. de substance tannante).

Il est bien évident que l'on a établi un tableau spécial pour chacune des matières tannantes usuellement employées, attendu que des jus qui ont le même titrage à l'aréomètre Beaumé et la même densité diffèrent complètement les uns des autres par leur teneur en matière tannante suivant la substance dont ils proviennent.

On peut d'ailleurs facilement se rendre compte de ce fait par l'inspection du tableau suivant :

Substances	Force du jus à 15°C		Teneur approximative 0/0 en tanin		Teneur approximative 0/0 en matières extractives	
	En degrés Beaumé	Densité	Méthode indirecte par poids	Méthode Löwenthal	Extraction à l'eau froide	Extraction complète
1 Ecorce de chêne..	1 00	1 0069	16 41	12 74	16 09	24 54
2 » » pin....	1 00	1 0069	16 30	11 07	18 35	27 78
3 Valonées.....	1 00	1 0069	24 34	19 54	29 70	38 62
4 Myrobolans.....	1 00	1 0069	25 18	20 97	30 71	41 46
5 Ecorce de mimosa.	1 00	1 0069	40 26	29 48	34 47	50 90
6 Sumac.....	1 00	1 0069	23 11		31 46	39 23
7 Divi-divi.....	1 40	1 0096	35 78	29 80	43 26	56 60
8 Algarobilles.....	1 40	1 0096	35 52	22 27	42 88	53 59

Mode opératoire. — On commence d'abord à réduire la matière tannante en poudre, de manière à ce qu'elle passe *complètement* dans un tamis en fer blanc dont les trous ronds ont un diamètre de 1 à 2 mm., de manière à ne laisser passer aucun gros morceau.

On atteint facilement ce résultat à l'aide de moulins (moulin Tannina ou moulin Excelsior).

Lorsqu'après un premier passage au moulin de l'échantillon à étudier, il reste un résidu sur le tamis, ce résidu est moulu à nouveau jusqu'à ce qu'il passe complètement.

La poudre passée au tamis est bien malaxée pour assurer l'homogénéité ; on en prélève 100 gr. pour les écorces de chêne et de pin et 50 gr. pour les autres substances :

Cette prise d'échantillon est placée dans un flacon de 2 litres, bien sec, dans lequel on ajoute un litre d'eau distillée mesurée dans un flacon jaugé à 15° C. On bouche bien avec un bouchon de liège et on agite fortement.

L'eau et la matière tannante contenues dans le flacon sont abandonnées à la température de 15° pendant 24 heures ; on a soin d'agiter de temps en temps. Au bout de ce temps, on filtre sur du papier et l'on obtient ainsi le jus qui servira à la détermination. La première partie qui filtre est toujours plus ou moins trouble, mais au bout d'un certain temps, le jus coule clair. On reverse la partie trouble sur le filtre jusqu'à ce que le filtratum soit clair.

Pour évaluer la force du jus ainsi obtenu à l'aréomètre, on doit maintenir celui-ci à la température de 15° ; on le place dans une éprouvette jusqu'à ce que celle-ci soit pleine et que le jus coule par dessus le bord du verre. On fait disparaître les bulles qui sont à sa surface à l'aide d'une baguette de verre que l'on passe doucement au niveau du liquide.

On prend à sa partie supérieure un pèse-jus bien propre et sec, on l'enfonce doucement et peu à peu dans l'éprouvette, de manière à ce qu'il se mette immédiatement au repos dès qu'il sera abandonné à lui-même et que l'éprouvette reste toujours exactement pleine de liquide, ce qui facilite considérablement la lecture.

Dès que la lecture est faite, il ne reste plus qu'à se reporter à la table spéciale correspondante à la matière tannante employée.

Remarque. L'aréomètre Beaumé ne doit donc être employé en somme qu'à comparer approximativement des jus neufs provenant d'une même matière, mais il ne donne aucun résultat dans le cas de mélanges ou dans le cas de jus ayant déjà servi. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, pour des déterminations exactes, il faut toujours avoir recours à l'analyse chimique.

ECORCE DE CHÊNE

On doit employer 100 gr. d'écorce de chêne pour effectuer l'essai.

Degré à l'aréomètre Beaumé à 15°C	Teneur approximative 0/0 en matières extractives		Teneur approximative 0/0 en tanin	
	Extraction à l'eau froide	Extrait total	Par la méthode Löwenthal	Par la poudre de peau et pesées
0 40	6 60	11 43	4 59	6 62
0 42	6 96	11 88	4 85	6 94
0 44	7 31	12 43	5 11	7 26
0 46	7 67	12 79	5 37	7 58
0 48	8 03	13 23	5 64	7 90
0 50	8 38	13 70	5 89	8 22
0 52	8 74	14 15	6 15	8 54
0 54	9 09	14 61	6 41	8 86
0 56	9 45	15 06	6 68	9 18
0 58	9 80	15 52	6 94	9 50
0 60	10 16	15 97	7 20	9 82
0 62	10 51	16 43	7 47	10 14
0 64	10 87	16 88	7 73	10 46
0 66	11 14	17 19	7 90	10 68
0 68	11 42	17 50	8 08	10 90
0 70	11 69	17 81	8 26	11 12
0 72	11 97	18 12	8 44	11 34
0 74	12 24	18 43	8 62	11 56
0 76	12 51	18 74	8 79	11 78
0 78	12 78	19 05	8 97	12 00
0 80	13 08	19 55	9 31	12 40
0 82	13 38	20 05	9 66	12 80
0 84	13 68	20 55	10 00	13 20
0 86	13 99	21 04	10 34	13 60
0 88	14 29	21 54	10 68	14 01
0 90	14 59	22 04	11 03	14 41
0 92	14 89	22 54	11 37	14 81
0 94	15 19	23 04	11 71	15 21
0 96	15 49	23 54	12 05	15 61
0 98	15 79	24 04	12 39	16 01
1 00	16 09	24 54	12 74	16 41

ECORCE DE PIN

On doit employer 100 gr. d'écorce de pin pour effectuer l'essai.

Degré à l'aréomètre Beaumé à 15°C	Teneur approximative 0/0 en matières extractives		Teneur approximative 0/0 en tanin	
	Extraction à l'eau froide	Extrait total	Par la-poudre de peau et pesées	Par la méthode Löwenthal
0 50	8 85	16 60	8 83	5 35
0 52	9 20	17 26	9 19	5 56
0 54	9 56	17 93	9 54	5 78
0 56	9 91	18 59	9 89	5 99
0 58	10 27	19 26	10 25	6 21
0 60	10 62	19 92	10 60	6 42
0 62	11 00	20 30	10 83	6 61
0 64	11 37	20 68	11 05	6 81
0 66	11 75	21 06	11 28	7 00
0 68	12 12	21 44	11 51	7 20
0 70	12 50	21 82	11 74	7 39
0 72	12 87	22 19	11 96	7 59
0 74	13 25	22 57	12 19	7 78
0 76	13 63	22 95	12 42	7 98
0 78	14 00	23 33	12 65	8 17
0 80	14 39	23 72	12 93	8 40
0 82	14 78	24 13	13 27	8 67
0 84	15 18	24 53	13 60	8 94
0 86	15 58	24 94	13 94	9 20
0 88	15 97	25 35	14 28	9 47
0 90	16 37	25 75	14 62	9 74
0 92	16 77	26 16	14 95	10 00
0 94	17 16	26 56	15 29	10 27
0 96	17 56	26 97	15 63	10 54
0 98	17 96	27 38	15 97	10 80
1 00	18 35	27 78	16 30	11 07
1 02	18 75	28 19	16 64	11 34
1 04	19 15	28 59	16 98	11 60
1 06	19 54	29 00	17 32	11 87
1 08	19 94	29 40	17 65	12 14
1 10	20 34	29 81	17 99	12 40
1 12	20 73	30 22	18 33	12 67

VALONÉES

On doit employer 50 gr. de valonées pour effectuer l'essai.

Degré à l'aréomètre Beaumé à 15°C	Teneur approximative 0/0 en matières extractives		Teneur approximative 0/0 en tanin	
	Extraction à l'eau froide	Extrait total	Par la poudre	Par la méthode
			de peau et pesées	Löwenthal
0 70	21 18	28 38	16 81	12 89
0 72	21 79	29 19	17 29	13 26
0 74	22 39	30 00	17 77	13 63
0 76	23 00	30 81	18 26	14 00
0 78	23 60	31 62	18 74	14 37
0 80	24 21	32 43	19 22	14 74
0 82	24 81	33 24	19 70	15 10
0 84	25 42	34 05	20 18	15 47
0 86	26 02	34 86	20 66	15 84
0 88	26 63	35 68	21 14	16 21
0 90	27 23	36 49	21 62	16 57
0 92	27 84	37 30	22 10	16 95
0 94	28 31	37 63	22 66	17 61
0 96	28 77	37 96	23 22	18 27
0 98	29 24	38 29	23 78	18 93
1 00	29 70	38 62	24 34	19 54
1 02	30 17	38 95	24 90	20 25
1 04	30 63	39 28	25 46	20 91
1 06	31 10	39 61	26 02	21 57
1 08	31 81	40 35	26 73	22 31
1 10	32 51	41 10	27 44	23 04
1 12	33 22	41 84	28 15	23 78
1 14	33 92	42 59	28 86	24 52
1 16	34 63	43 33	29 57	25 26
1 18	35 33	44 07	30 28	25 99
1 20	36 04	44 82	30 99	26 73
1 22	36 68	45 55	31 63	27 28
1 24	37 27	46 27	32 19	27 63
1 26	37 85	47 00	32 79	27 99
1 28	38 44	47 72	33 32	28 35
1 30	39 02	48 44	33 88	28 70
1 32	39 61	49 17	34 45	29 05
1 34	40 20	49 89	35 01	29 42
1 36	40 78	50 61	35 57	29 77
1 38	41 37	51 34	36 14	30 13
1 40	41 95	52 06	36 70	30 48
1 42	42 54	52 78	37 26	30 84
1 44	43 12	53 51	37 83	31 20
1 46	43 71	54 23	38 39	31 55
1 48	44 29	54 95	38 95	31 91
1 50	44 88	55 68	39 52	32 26
1 52	45 46	56 40	40 08	32 62
1 54	46 05	57 12	40 64	32 98
1 56	46 63	57 85	41 21	33 33
1 58	47 22	58 57	41 77	33 69
1 60	47 81	59 29	42 33	34 05

MYROBOLANS

On doit employer 50 gr. de myrobolans pour faire l'essai.

Degré à l'aréomètre Beaumé à 15°C	Teneur approximative 0/0 en matières extractives		Teneur approximative 0/0 en tannin	
	Extraction à l'eau froide	Extrait total	Par la poudre de peau et pesées	Par la méthode Löwenthal
0 80	24 49	31 53	16 98	14 14
0 82	25 10	32 32	17 41	14 50
0 84	25 72	33 11	17 79	14 82
0 86	26 33	33 90	18 26	15 21
0 88	26 94	34 69	18 68	15 56
0 90	27 57	35 66	19 20	15 99
0 92	28 20	36 82	19 99	16 65
0 94	28 82	37 98	21 29	17 73
0 96	29 45	39 14	22 58	18 81
0 98	30 08	40 30	23 88	19 89
1 00	30 71	41 46	25 18	20 97
1 02	31 34	42 63	26 49	22 07
1 04	31 97	43 79	27 81	23 17
1 06	32 60	44 95	29 10	24 24
1 08	33 23	46 11	30 38	25 31
1 10	33 86	47 27	31 38	26 14
1 12	34 50	48 43	32 40	26 99
1 14	35 04	49 19	33 07	27 55
1 16	35 58	49 94	33 73	28 10
1 18	36 12	50 70	34 39	28 65
1 20	36 66	51 46	35 05	29 20
1 22	37 21	52 22	35 71	29 75
1 24	37 75	52 97	36 37	30 30
1 26	38 29	53 73	37 03	30 85
1 28	38 83	54 49	37 70	31 40
1 30	39 37	55 24	38 35	31 95
1 32	39 91	56 00	39 01	32 50
1 34	40 45	56 76	39 67	33 05
1 36	40 99	57 51	40 32	33 59

ECORCE DE MIMOSA

On doit employer 50 gr. d'écorce de mimosa pour faire l'essai.

Degré à l'aréomètre Beaumé à 15°C	Teneur approximative 0/0 en matières extractives		Teneur approximative 0/0 en tanin	
	Extraction à l'eau froide	Extrait total	Par la poudre de peau et pesées	Par la méthode Löwenthal
0 40	14 77	23 59	18 35	13 50
0 42	15 51	24 77	19 79	14 18
0 44	16 25	25 95	20 73	14 85
0 46	16 99	27 12	21 67	15 53
0 48	17 73	28 30	22 62	16 20
0 50	18 47	29 48	23 56	16 88
0 52	19 20	30 66	24 50	17 56
0 54	19 94	31 84	25 44	18 23
0 56	20 68	33 02	26 39	18 91
0 58	21 42	34 20	27 33	19 58
0 60	22 19	35 19	28 12	20 19
0 62	22 98	35 98	28 76	20 71
0 64	23 78	36 77	29 41	21 24
0 66	24 58	37 56	30 05	21 76
0 68	25 37	38 35	30 69	22 29
0 70	26 17	39 14	31 33	22 82
0 72	26 96	39 93	31 97	23 34
0 74	27 76	40 72	32 62	23 87
0 76	28 56	41 51	33 26	24 39
0 78	29 35	42 30	33 90	24 92
0 80	30 03	43 20	34 60	25 45
0 82	30 60	44 22	35 35	25 98
0 84	31 16	45 23	36 10	26 52
0 86	31 73	46 25	36 85	27 05
0 88	32 29	47 27	37 60	27 59
0 90	32 66	47 88	38 04	27 91
0 92	33 02	48 48	38 49	28 22
0 94	33 38	49 09	38 93	28 54
0 96	33 74	49 69	39 37	28 85
0 98	34 10	50 30	39 81	29 17
1 00	34 47	50 90	40 26	29 48

DIVI-DIVI

On doit employer 50 gr. de divi-divi pour faire l'essai.

Degré à l'aréomètre Beaumé à 15°C	Teneur approximative 0/0 en matières extractives		Teneur approximative 0/0 en tannin	
	Extraction à l'eau froide	Extrait total	Par la poudre de peau et pesées	Par la méthode Löwenthal
1 24	38 32	50 13	30 24	25 19
1 26	38 93	50 94	30 73	25 60
1 28	39 55	51 75	31 21	26 00
1 30	40 17	52 56	31 71	26 42
1 32	40 79	53 37	32 19	26 81
1 34	41 41	54 18	33 10	27 58
1 36	42 02	54 98	33 99	28 31
1 38	42 64	55 79	34 88	29 06
1 40	43 26	56 60	35 78	29 80
1 42	43 88	57 41	36 67	30 56
1 44	44 50	58 22	37 57	31 30
1 46	45 12	59 03	38 47	32 05
1 48	45 73	59 84	39 37	32 80
1 50	46 35	60 65	40 51	33 74
1 52	46 97	61 45	41 65	34 70
1 54	47 58	62 11	42 60	35 50
1 56	48 17	62 62	43 33	36 10
1 58	48 76	63 12	44 04	36 70
1 60	49 35	63 62	44 76	37 30
1 62	49 94	64 11	45 46	37 88
1 64	50 53	64 62	46 19	38 50
1 66	51 12	65 17	46 98	39 13
1 68	51 71	65 62	47 63	39 70
1 70	52 30	66 12	48 34	40 28
1 72	52 89	66 62	49 06	40 89
1 74	53 48	67 14	49 80	41 50
1 76	54 07	67 64	50 52	42 10
1 78	54 66	68 14	51 23	42 68
1 80	55 25	68 64	51 95	43 27
1 82	55 84	69 15	52 47	43 71

ALGAROBILLES

L'essai doit être fait avec 50 gr. de substance.

Degré à l'aréomètre Beaumé à 15°C	Teneur approximative 0/0 en matières extractives		Teneur approximative 0/0 en tanin	
	Extraction à l'eau froide	Extrait total	Par la poudre de peau et pesées	Par la méthode Löwenthal
1 40	42 88	53 59	35 52	22 27
1 42	43 49	54 35	36 03	22 59
1 44	44 11	55 12	36 53	22 90
1 46	44 72	55 89	37 04	23 22
1 48	45 33	56 65	37 55	23 54
1 50	45 95	57 42	38 06	23 86
1 52	46 56	58 18	38 56	24 18
1 54	47 17	58 95	39 07	24 49
1 56	47 78	59 72	39 58	24 81
1 58	48 40	60 48	40 08	25 13
1 60	49 01	61 25	40 59	25 45
1 62	49 62	62 01	41 10	25 77
1 64	50 23	62 78	41 61	26 08
1 66	50 85	63 54	42 11	26 40
1 68	51 46	64 31	42 62	26 72
1 70	52 07	65 07	43 13	27 04
1 72	52 68	65 84	43 64	27 36
1 74	53 30	66 61	44 14	27 67
1 76	53 91	67 37	44 65	27 99
1 78	54 52	68 14	45 16	28 31
1 80	55 13	68 90	45 67	28 63
1 82	55 75	69 67	46 17	28 95
1 84	56 36	70 43	46 68	29 27
1 86	56 97	71 20	47 19	29 58
1 88	57 59	71 97	47 70	29 90
1 90	58 20	72 73	48 20	30 22
1 92	58 81	73 50	48 71	30 54
1 94	59 42	74 26	49 22	30 86
1 96	60 04	75 03	49 72	31 17
1 98	60 65	75 79	50 22	31 49
2 00	61 26	76 57	50 74	31 81

SUMAC

50 gr. de sumac sont employés pour faire l'essai.

Degré à l'aréomètre Beaumé à 15° C	Teneur approximative 0/0 en matières extractives		Teneur approximative 0/0 en tanin	
	Extraction à l'eau froide	Extrait total	Par la poudre de peau et pesées	Par la méthode L. S. wenthal
0 54	17 06	21 32	8 58	
0 56	17 69	22 41	8 89	
0 58	18 32	22 90	9 21	
0 60	18 95	23 69	9 53	
0 62	19 58	24 48	10 05	
0 64	20 21	25 27	10 76	
0 66	20 83	26 06	11 47	
0 68	21 46	26 84	12 18	
0 70	22 08	27 63	12 90	
0 72	22 71	28 42	13 61	
0 74	23 34	29 20	14 32	
0 76	23 96	29 99	15 03	
0 78	24 59	30 78	15 75	
0 80	25 21	31 56	16 46	
0 82	25 84	32 35	17 17	
0 84	26 46	33 14	17 88	
0 86	27 09	33 93	18 60	
0 88	27 71	34 71	19 30	
0 90	28 34	35 50	20 02	
0 92	28 96	36 25	20 64	
0 94	29 59	36 99	21 26	
0 96	30 21	37 74	21 87	
0 98	30 83	38 48	22 49	
1 00	31 46	39 23	23 11	
1 02	32 08	39 97	23 73	
1 04	32 70	40 72	24 34	
1 06	33 32	41 46	24 96	
1 08	33 95	42 21	25 58	
1 10	34 57	42 95	26 20	
1 12	35 19	43 70	26 81	
1 14	35 82	44 44	27 43	
1 16	36 44	45 19	28 05	
1 18	37 06	45 93	28 67	
1 20	37 69	46 68	29 28	
1 22	38 31	47 42	29 90	
1 24	38 93	48 17	30 52	
1 26	39 55	48 92	31 14	
1 28	40 18	49 66	31 75	
1 30	40 80	50 41	32 37	

difolius) désignée sous le nom de manne ; le glucose droit ou dextrose se trouve dans la plupart des fruits sucrés ; le saccharose est très abondant dans la canne à sucre, la betterave, le melon, la caroube, etc. ; la quercite se trouve dans les glands de chêne.

A côté des substances sucrées, on peut rencontrer dans les végétaux un certain nombre de principes voisins, parmi lesquels on peut citer :

1° Les *gommes* qui existent abondamment dans le règne végétal ; en particulier, la gomme arabique chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, fournit un sucre à fonction aldéhydique appartenant à la deuxième classe et désigné sous le nom d'arabinose.

2° Les *composés pectiques*, qui existent dans les fruits verts, les racines charnues, etc. ; leur hydrolyse donne également de l'arabinose.

3° Les *dextrines*, que l'on rencontre dans la manne du frêne et dans certaines plantes gommeuses. Les dextrines constituent un produit intermédiaire que l'on obtient en traitant l'amidon par les acides étendus, il y a d'abord formation de dextrine puis de glucose.

4° Les *matières amylacées* ou *amidons*, qui se trouvent dans toutes les parties du végétal et en particulier dans les organes de réserve. On peut les caractériser par la coloration bleue qu'elles donnent avec l'eau iodée.

5° Les *celluloses*, qui constituent le squelette cellulaire des végétaux.

Nous avons vu précédemment que les substances sucrées, ainsi que la plupart des principes voisins qui les accompagnent dans les végétaux, sont susceptibles, par certaines fermentations, de se transformer en acides organiques de la série grasse. Dans le cas des végétaux tannants, cette transformation présente un intérêt capital, puisque l'on utilise les jus tannants fermentés acides pour le gonflement des cuirs et l'élimination de la chaux dans l'opération de la basserie.

Etant donné qu'un assez grand nombre de ces substances fermentescibles possèdent la propriété de réduire la liqueur cupro-potassique de Fehling, on peut admettre qu'il y a une certaine relation entre la proportion d'acides susceptibles de prendre naissance dans un jus tannique et la quantité de liqueur de Fehling capable d'être réduite par ce jus avant fermentation.

De ce qui précède, il résulte donc qu'il était intéressant de déterminer, pour chaque matière tannante ou pour chaque extrait, la proportion de matières sucrées (1) qu'il renferme ; cette détermination permettra d'ailleurs de vérifier si un extrait donné n'a pas été falsifié par addition de mélasse.

(1) Par matières sucrées, nous entendrons, dans ce qui va suivre, toutes les substances réduisant la liqueur de Fehling contenues dans les corps soumis à l'essai.

Ce travail a été effectué par MM. Schröder, Bartel et Schmitz-Dumont (1). Avant de donner les résultats de leurs déterminations, nous allons indiquer la méthode de dosage qu'ils ont employée et qui devra être appliquée exactement pour permettre la comparaison avec leurs résultats.

103. Méthode de dosage du sucre. — Le dosage du sucre nécessite l'emploi des dissolutions suivantes :

1° *Solution de cuivre*, contenant 69,2 grammes de sulfate de cuivre pur cristallisé par litre;

2° *Solution alcaline de sel de Seignette*, contenant 346 grammes de sel de Seignette et 250 grammes de potasse à l'alcool par litre;

3° *Solution de sous-acétate de plomb*, préparée de la manière suivante : On broie 300 grammes d'acétate de plomb avec 100 grammes de litharge pure et environ 50 cc. d'eau ; puis on chauffe au bain-marie, on complète à 1 litre, et après repos suffisant, on filtre.

4° *Solution de sulfate de soude*. Il est avantageux de faire en sorte que cette solution soit *équivalente* à celle de sous-acétate de plomb. Pour cela, on commence par préparer une solution concentrée de sulfate de soude pur dont on remplit la burette. On prend d'autre part un volume connu de la solution de sous-acétate de plomb et on y fait couler goutte à goutte le sulfate de soude jusqu'à ce qu'il cesse de se produire un précipité. On note alors le liquide écoulé. Il reste à corriger, par un calcul très simple, le titre de la solution de sulfate de soude, de telle sorte qu'un volume de cette solution précipite exactement un volume égal de la solution de sous-acétate de plomb.

Pour le dosage du sucre, on opère sur 200 cc. de solution. On commence par précipiter les matières tannantes et colorantes au moyen de 20 cc. de sous-acétate de plomb. On laisse le mélange en contact pendant 15 minutes, en ayant soin d'agiter de temps en temps, puis on filtre dans un filtre bien sec. En général, les 20 cc. de sous-acétate sont suffisants pour précipiter la totalité des substances en question. Néanmoins, il est préférable d'en ajouter une goutte au liquide filtré, de façon à s'assurer que la précipitation est bien complète. S'il se produit un nouveau trouble, on ajoute une nouvelle quantité mesurée de sous-acétate de plomb (plus faible que la première) et l'on filtre.

On prélève alors 100 cc. du liquide filtré, auxquels on ajoute 10 cc. de la solution de sulfate de soude. Lorsque le sulfate de plomb s'est bien

1) *Dingler's* (1894) 7. 14, 21, 28 septembre.

rassemblé, on le filtre sur un filtre sec. C'est sur cette nouvelle liqueur filtrée que l'on prélève 25 cc. pour le dosage du sucre.

Voici maintenant comment on opère pour ce dosage :

Dans un becherglas d'environ 200 cc. de capacité, on place 30 cc. de la solution alcaline de sel de Seignette, 30 cc. de la solution cuivrique et 60 cc. d'eau. On chauffe le becherglas sur un bec de gaz ordinaire, et, dès que l'ébullition commence, on le place dans un bain-marie maintenu à l'ébullition. On ajoute alors les 25 cc. de la solution dans laquelle on cherche à doser le sucre et on maintient le tout à la même température pendant 30 minutes. L'oxydure de cuivre est séparé par filtration à la trompe sur un petit tube garni d'amiante, lavé à l'eau bouillante, puis à l'alcool et enfin à l'éther. Comme ce précipité peut contenir de petites quantités de matières organiques réductrices, il est indispensable de le sécher à température aussi basse que possible. Finalement, on le réduit dans un courant d'hydrogène et on pèse le cuivre réduit.

Il reste à calculer le sucre exprimé en glucose d'après la table que nous donnons plus loin.

Le volume total de la solution alcaline et de la solution sucrée doit toujours représenter 145 cc. Pour les substances très pauvres en corps réducteurs, on peut augmenter l'exactitude du dosage en opérant sur plus de 25 cc. de solution sucrée; mais dans ce cas, il faut diminuer d'autant la proportion d'eau ajoutée aux solutions de sulfate de cuivre et de sel de Seignette. Au lieu de 25 cc. on peut, par exemple, employer 50 ou même 75 cc. de solution sucrée; mais, au lieu d'ajouter 60 cc. d'eau à la solution alcaline de cuivre, on n'en ajoute que 35 ou 10. Ce mode opératoire est employé pour les matières tannantes peu riches en sucre et pour les cuirs non empesés. Lorsqu'il s'agit de matières tannantes solides, on combine généralement le dosage de la matière tannante et celui du sucre en opérant sur le même échantillon. On commence par épuiser un poids connu de la substance pendant deux heures dans l'appareil de Koch. Sur la liqueur filtrée, on prélève 300 cc. pour le dosage de la matière tannante. En tenant compte des pertes dues à la filtration, il reste environ 600 cc. de liquide sur lesquels on peut doser le sucre; ces 600 cc. sont concentrés à 200 cc., traités par le sous-acétate, etc.

Voici maintenant, pour les matières tannantes les plus usuelles, les poids de substances que l'on place dans l'appareil à épuisement:

Bois de chêne, de châtaignier et tannées ordinaires	30 gr.
Ecorce de chêne, de pin, de saule, de sapin, de mélèze, etc.	20 gr.
Bois de Québracho, sumac, rove, écorce de cayota, garouille, canaigre.	40 gr.
Myrobolan, valonée et Hemlock	7 à 10 gr.
Ecorce de mimosa.	9 à 10 gr.
Divi-divi, algarobille et trillo.	5 gr.

Pour les matières tannantes peu riches en corps réducteurs, comme le bois de Québracho et le Hemlock par exemple, on opère, comme nous l'avons déjà dit, sur plus de 25 cc. de la liqueur filtrée après addition de sulfate de soude; et, dans ce cas, on ajoute à la solution cuivrique le volume d'eau pour parfaire 145 cc. En opérant sur 75 à 85 cc. du liquide filtré après addition de sulfate de soude, la quantité de cuivre réduit est encore très faible et sa pesée présente peu d'exactitude. Si donc on cherche avant tout un dosage précis du sucre, il sera nécessaire d'épuiser dans l'appareil de Koch un poids de l'échantillon supérieur à celui que nous avons indiqué.

Pour l'analyse des extraits tannants, il est encore préférable de dissoudre à part une portion de l'échantillon et de la réserver uniquement pour le dosage du sucre; on s'évite ainsi la peine de concentrer le liquide. On opère en général sur 8 à 20 grammes, suivant la richesse du produit. L'échantillon est dissous dans l'eau et la solution est amenée à 250 cc. On prélève, sans filtrer, 200 cc. de ce liquide que l'on traite par le sous-acétate de plomb comme il a été dit précédemment. Si cela est nécessaire, on opère le dosage du sucre sur plus de 25 cc. de la solution filtrée après addition de sulfate de soude, en ayant soin de diluer moins fortement la solution cuprotartrique. En général, il est préférable de traiter un peu moins de solution par le sulfate de soude et d'opérer sur une plus forte quantité de la liqueur filtrée. Prenons par exemple l'extrait de pin, qui contient en moyenne 8 0/0 de sucre, celui de ciguë qui en contient 4 0/0 et les extraits liquides normaux de chêne, de châtaignier et de quebracho qui en contiennent 3 0/0; pour pouvoir peser un milligramme de cuivre (en supposant qu'on opère sur 25 cc. de la solution filtrée après addition du sulfate de soude), il faudra dissoudre dans 250 cc. les poids suivants de substances :

Extrait de pin.	7,5 gr.
Extrait de ciguë.	15,0 gr.
Extraits normaux liquides de chêne et châtaignier; extrait solide et extrait pâteux de quebracho.	20,0 gr.

Si, au lieu de 25 cc., on emploie 50 ou 75 cc. de la solution après addition de sulfate de soude, il suffira de dissoudre la moitié ou le tiers des quantités précédentes.

Pour le dosage du sucre dans les jusées, il n'y a rien de particulier à noter. On opère directement sur la jusée; mais dans la plupart des cas, il est préférable de la concentrer à la moitié ou au tiers de son volume. Dans les jusées ordinaires, la teneur en sucre ne dépasse jamais 0,1 gramme par 100 cc.

Tables pour le calcul du sucre (en glucose) d'après le poids de cuivre précipité après une ébullition de 30 minutes.

Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.
1	0 4	30	12 4	59	25 9	88	40 8	117	55 7
2	0 8	31	12 9	60	26 4	89	41 3	118	56 2
3	1 2	32	13 3	61	26 9	90	41 8	119	56 7
4	1 6	33	13 7	62	27 4	91	42 3	120	57 2
5	2 0	34	14 1	63	28 0	92	42 8	121	57 7
6	2 5	35	14 6	64	28 5	93	43 3	122	58 2
7	2 9	36	15 0	65	29 0	94	43 9	123	58 7
8	3 3	37	15 4	66	29 5	95	44 4	124	59 2
9	3 7	38	15 9	67	30 0	96	44 9	125	59 7
10	4 1	39	16 3	68	30 5	97	45 4	126	60 2
11	4 5	40	16 7	69	31 0	98	45 9	127	60 7
12	4 9	41	17 2	70	31 6	99	46 4	128	61 2
13	5 3	42	17 6	71	32 1	100	46 9	129	61 7
14	5 7	43	18 0	72	32 6	101	47 5	130	62 2
15	6 1	44	18 4	73	33 1	102	48 0	131	62 6
16	6 5	45	18 9	74	33 6	103	48 5	132	63 1
17	7 0	46	19 3	75	34 1	104	49 0	133	63 6
18	7 4	47	19 7	76	34 6	105	49 5	134	64 1
19	7 8	48	20 2	77	35 1	106	50 0	135	64 6
20	8 2	49	20 7	78	35 7	107	50 5	136	65 1
21	8 6	50	21 3	79	36 2	108	51 0	137	65 6
22	9 0	51	21 8	80	36 7	109	51 6	138	66 1
23	9 4	52	22 3	81	37 2	110	52 1	139	66 6
24	9 9	53	22 8	82	37 7	111	52 6	140	67 1
25	10 3	54	23 3	83	38 2	112	53 1	141	67 6
26	10 7	55	23 9	84	38 7	113	53 6	142	68 1
27	11 1	56	24 4	85	39 2	114	54 1	143	68 6
28	11 6	57	24 9	86	39 8	115	54 6	144	69 1
29	12 0	58	25 4	87	40 3	116	55 1	145	69 6

Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.
146	70 1	177	85 4	208	100 8	239	117 0	270	133 2
147	70 6	178	85 9	209	101 4	240	117 5	271	133 7
148	71 1	179	86 4	210	101 9	241	118 0	272	134 2
149	71 5	180	86 9	211	102 4	242	118 5	273	134 7
150	72 0	181	87 4	212	102 9	243	119 0	274	135 3
151	72 5	182	87 9	213	103 5	244	119 5	275	135 8
152	73 0	183	88 4	214	104 0	245	120 1	276	136 3
153	73 5	184	88 9	215	104 5	246	120 6	277	136 8
154	74 0	185	89 4	216	105 0	247	121 1	278	137 4
155	74 5	186	89 9	217	105 5	248	121 6	279	137 9
156	75 0	187	90 4	218	106 0	249	122 1	280	138 4
157	75 5	188	90 9	219	106 6	250	122 7	281	139 0
158	76 0	189	91 3	220	107 1	251	123 2	282	139 5
159	76 5	190	91 8	221	107 6	252	123 7	283	140 0
160	77 0	191	92 3	222	108 1	253	124 2	284	140 5
161	77 5	192	92 8	223	108 7	254	124 8	285	141 1
162	78 0	193	93 3	224	109 2	255	125 3	286	141 6
163	78 5	194	93 8	225	109 7	256	125 8	287	142 1
164	79 0	195	94 3	226	110 2	257	126 3	288	142 6
165	79 5	196	94 8	227	110 7	258	126 9	289	143 2
166	80 0	197	95 3	228	111 2	259	127 5	290	143 7
167	80 5	198	95 8	229	111 8	260	128 0	291	144 2
168	81 0	199	96 3	230	112 3	261	128 5	292	144 7
169	81 4	200	96 8	231	112 8	262	129 0	293	145 3
170	81 9	201	97 3	232	113 3	263	129 5	294	145 8
171	82 4	202	97 8	233	113 8	264	130 1	295	146 3
172	82 9	203	98 3	234	114 4	265	130 6	296	146 9
173	83 4	204	98 8	235	114 9	266	131 1	297	147 4
174	83 9	205	99 3	236	115 4	267	131 6	298	147 9
175	84 4	206	99 8	237	115 9	268	132 2	299	148 4
176	84 9	207	100 3	238	116 4	269	132 7	300	149 0

Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.
301	149 5	332	166 3	363	183 7	394	201 5	425	219 6
302	150 1	333	166 9	364	184 2	395	202 1	426	220 2
303	150 6	334	167 4	365	184 8	396	202 7	427	220 8
304	151 1	335	167 9	366	185 4	397	203 3	428	221 4
305	151 7	336	168 4	367	186 0	398	203 8	429	221 9
306	152 2	337	169 0	368	186 5	399	204 4	430	222 5
307	152 8	338	169 5	369	187 1	400	205 0	431	223 1
308	153 3	339	170 1	370	187 7	401	205 6	432	223 7
309	153 9	340	170 6	371	188 3	402	206 2	433	224 4
310	154 4	341	171 2	372	188 8	403	206 8	434	225 1
311	155 0	342	171 7	373	189 4	404	207 3	435	225 8
312	155 5	343	172 2	374	190 0	405	207 9	436	226 4
313	156 0	344	172 8	375	190 6	406	208 5	437	227 1
314	156 5	345	173 3	376	191 1	407	209 1	438	227 8
315	157 1	346	173 9	377	191 7	408	209 7	439	228 5
316	157 6	347	174 5	378	192 3	409	210 3	440	229 1
317	158 1	348	175 0	379	192 8	410	210 8	441	229 8
318	158 7	349	175 6	380	193 4	411	211 4	442	230 5
319	159 2	350	176 2	381	194 0	412	212 0	443	231 2
320	159 8	351	176 8	382	194 6	413	212 6	444	231 8
321	160 3	352	177 3	383	195 2	414	213 2	445	232 5
322	160 9	353	177 9	384	195 7	415	213 8	446	233 2
323	161 4	354	178 5	385	196 3	416	214 4	447	233 9
324	162 0	355	179 1	386	196 9	417	214 9	448	234 5
325	162 5	356	179 6	387	197 5	418	215 5	449	235 2
326	163 0	357	180 2	388	198 0	419	216 1	450	235 9
327	163 6	358	180 8	389	198 6	420	216 7	451	236 6
328	164 1	359	181 4	390	199 2	421	217 3	452	237 2
329	164 7	360	181 9	391	199 8	422	217 9	453	237 9
330	165 2	361	182 5	392	200 3	423	218 4	454	238 6
331	165 8	362	183 1	393	200 9	424	219 0	455	239 3

Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.	Cuivre mgr.	Glucose mgr.
456	239 9	461	243 3	465	246 0	469	248 7	473	251 4
457	240 6	462	244 0	466	246 7	470	249 4	474	252 1
458	241 3	463	244 7	467	247 4	471	250 1	475	252 8
459	242 0	464	245 3	468	248 0	472	250 8	476	253 5
460	242 6								

§ 5

RICHESSE EN TANIN ET EN SUCRE DES PRINCIPALES MATIERES TANNANTES

Les résultats que nous donnons sont extraits en majeure partie des déterminations de Schröder, Bartel et Schmitz-Dumont. Les teneurs en tanin ne se rapportent pas toujours à celles que nous avons indiquées au chapitre III.

104. Ecorces. — Le tan d'écorce de chêne a la composition suivante (1) :

	Teneur moyenne	Limites
Eau.....	13,00 0/0	?
Substances tannantes.....	10,10 »	5,8 à 17,0 0/0
Substances non tannantes.	6,56 »	5,0 à 12,7 »
Cendres.....	5,40 »	4,5 à 6,3 »
Matière insoluble.....	69,70 »	60,0 à 76,0 »
Extrait.....	17,40 »	11,0 à 30,0 »
Matières sucrées.....	2,65 »	1,8 à 35,0 »

Cette composition montre que l'écorce de chêne fournit pour 100 p. de substances tannantes, 65 p. de substances non tannantes sur lesquelles il y a 26,2 p. de matières sucrées.

Des 10,10 0/0 de substances tannantes, 8,1 0/0 environ sont solubles dans l'eau froide et 2 0/0 dans l'eau chaude.

(1) Jettmar, *Leder Erzeugung*, p. 189.

La teneur en tanin varie d'ailleurs avec la provenance des écorces ;

Celles de Belgique en contiennent, en moyenne, 10,85 0/0 .			
» France	»	»	10,76 »
» Saxe	»	»	10,34 »
» Rhin	»	»	10,25 »
» Allemagne	»	»	10,24 »
» Hongrie	»	»	9,9½ »
» Bohême	»	»	9,95 »

Et aussi bien en France que dans les autres pays, cette teneur varie d'une région à l'autre et elle dépend de l'âge des écorces, comme nous l'avons vu au chapitre III.

D'une manière générale, on peut dire que la teneur en sucre croît proportionnellement à la richesse en matières tannantes et la richesse en produits acidifiables est plus grande pour les écorces jeunes que pour les écorces vieilles.

L'écorce de *chêne vert* contient encore 13 0/0 d'eau à l'état sec et donne une proportion de matières tannantes variant entre 9,88 et 17,65 0/0. Un échantillon, analysé par Schröder, Schmitz-Dumont et Bartel, qui titrait 17,65 0/0 de tanin, contenait 3,58 0/0 de sucre; par suite, pour 100 p. de matières tannantes, cet échantillon contient 20,8 de produits acidifiables (1).

La *garouille* est encore beaucoup plus riche en matière tannante mais, par contre, elle est plus pauvre en sucre. Elle contient, en moyenne :

Eau	13,00 0/0
Matières tannantes..	25,39 »
Matières sucrées	1,02 »

soit une proportion de 4,04 p. de sucre pour 100 p. de matières tannantes.

Pour les autres espèces de *chêne*, nous avons déjà signalé leur richesse moyenne en tanin, voir chap. III.

L'écorce de *pin sèche a*, en moyenne, la composition suivante :

	Teneur moyenne	Limites
Eau.....	14,50 0/0	»
Substances tannantes....	11,63 »	7,0 à 20,0 0/0
Substances non tannantes,	9,97 »	6,0 à 15,0 »
Cendres.....	2,55 »	2,3 à 2,8 »
Matières insolubles.....	63,30 »	56,0 à 72,0 »
Extrait.....	22,21 »	14,0 à 33,0 »
Matières sucrées.....	3,53 »	2,5 à 4,9 »

(1) D'après Rousset (*La Fabrication et le commerce des cuirs et des peaux*, t. III, p. 348), ce n'est que l'écorce noire, provenant des racines et du bas de la

Soit en résumé, pour 100 p. de substances tannantes, 86 p. de substances non tannantes et 30,4 p. de matières sucrées. Elle est donc beaucoup plus riche en substances acidifiables que l'écorce de chêne. Une écorce de pin donnée est d'autant plus riche en matières sucrées qu'elle est plus riche en matière tannante et que sa teinte est plus claire.

Suivant l'origine de l'écorce, la teneur en tanin varie, en moyenne, de la façon suivante :

L'écorce de Bavière	contient	12,12	0/0	de tanin
» Bohême	»	11,87	»	»
» Hongrie	»	11,80	»	»
» Silésie	»	11,57	»	»
» Thuringe	»	11,55	»	»
» Saxe	»	11,51	»	»
» Carinthie	»	11,45	»	»

La ramille de pin ne contient que 4 à 7 0/0 de matière tannante, mais par contre, elle renferme beaucoup de substances sucrées, car pour 100 p. de matières tannantes, on a en moyenne, 76,2 p. de sucre.

L'écorce de pin d'Alep fournit des échantillons secs renfermant 14,5 0/0 d'eau et de 16,22 à 23,73 0/0 de matières tannantes; une partie de cette matière tannante n'est soluble que dans l'eau bouillante. La teneur en matières sucrées oscille de 1,05 à 3,43; elle est en moyenne de 2,04 0/0.

L'écorce d'hémlock contient (1), à l'état sec, 14,50 0/0 d'eau et 12,32 0/0 de matières tannantes, dont plus de la moitié est soluble dans l'eau froide. La teneur en sucre est assez faible, 0,71 0/0, ce qui fait que sur 100 p. de matières tannantes il n'y a que 5,76 p. de matières sucrées.

L'analyse d'extraits d'hémlock importés de l'Amérique du Nord a fourni les résultats moyens suivants :

Eau	56,60	0/0
Matières tannantes...	31,00	»
Sucre.....	4,42	»

soit 14,26 p. de sucre pour 100 p. de matières tannantes.

L'écorce de saule renferme en moyenne 13 0/0 d'eau; quant à la proportion des matières tannantes, elle oscille entre 6 et 18 0/0; à ce point

tige, qui est susceptible d'avoir une teneur en tanin supérieure à 10 0/0; elle peut s'élever jusqu'à 18 0/0 et même exceptionnellement jusqu'à 20 0/0. Pour les autres variétés d'écorce de chêne vert, voir p. 170.

(1) Un seul échantillon analysé.

de vue, l'écorce du saule est assez comparable à celle du chêne, mais pour la même teneur moyenne en matières tannantes (10 0/0) elle contient seulement 21,6 p. de sucre pour 100 p. de matières tannantes.

La composition moyenne de l'écorce de bouleau est la suivante :

Eau.....	13,00 0/0
Matières tannantes....	8,99 »
Matières sucrées.....	2,18 »

Les écorces de *mimosa* ou *wattles* ont des compositions bien différentes suivant leur provenance.

Blockey (1) a analysé un certain nombre de ces *wattles* australiennes par la méthode de l'Association internationale ; ses résultats d'analyse sont consignés dans le tableau suivant :

Nom botanique	Nom local	Provenance	Matières tannantes	Non tannantes	Matières insolubles	Humidité
Acacia pycnantha.	Golden Wattle « n° 1 special ».	Australie méridionale.	49 5	9 4	29 9	11 2
— —	Golden Wattle « n° 2 ordin. ».	Australie méridionale.	40 2	9 0	39 6	11 2
Acacia decurrens var. normalis.	Sydney green Wattle.	Ste-Marie, Nouvelle Galles du S.	41 4	7 9	39 2	11 5
Acacia decurrens var. leich-hardtii.	Green Wattle.	Baie de Bateman, N. G. S.	38 5	9 1	41 4	11 0
Acacia decurrens var. pauciglandulosa.	— —	Baie de Bateman, N. G. S.	36 1	7 8	44 5	11 6
Acacia decurrens var. mollis.	Black Wattle.	Baie de Bateman, N. G. S.	38 3	4 4	46 2	14 1
Acaciapenninervis	Hickory bark.	Baie de Bateman.	37 7	5 2	46 1	11 0
— binervata.	Black Wattle.	Cambervarra.	30 2	6 7	52 0	11 1
— dealbata.	Silver Wattle.	Nouvelle Galles du S.	42 2	4 3	71 9	14 6

D'autres analyses ont fourni des résultats un peu différents des précédents, ainsi Jettmar (2) donne le tableau suivant :

(1) *Bul. synd. gén.* (1902) p. 404 ou *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1902), p. 158.

(2) Jettmar, *loc. cit.*, p. 201.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Teneur moyenne
Teneur en eau.....	14 5	14 5	14 5	14 5	14 5	14 5	14 5	14 5	14 5	14 5 0/0
Matières tannantes .	35 9	38 4	39 2	39 1	46 9	32 9	25 5	50 6	20 9	32 0 —
Non-tanins.....	10 0	8 1	7 5	7 7	2 6	1 3	5 4	3 2	4 7	7 0 —
Teneur en cendres des extraits.....	0 9	0 9	1 1	0 9	1 6	0 4	0 8	1 1	1 0	1 0 —
Matières insolubles	38 7	38 1	37 7	37 8	34 4	50 9	53 8	30 6	58 9	45 5 —

Dans lequel les échantillons de I à IV proviennent de l'*Acacia decurrens* ; I écorces de branches de 2-4 mm. d'épaisseur ; II écorces de branches et de pointes de 3-7 mm. ; III écorces de tronc de 5-15 mm. ; IV mélange des écorces I-III ; V et VI sont des *Blackwattle* ; VII des *Silberwattle* ; VIII des *Goldwattle* et IX de l'écorce de mimosa de mauvaise qualité.

D'après ces nombres, la teneur en sucre est en moyenne de 0,9 0/0 et telle que pour 100 p. de matières tannantes il n'y a seulement que 2,8 p. de matières sucrées.

Parmi les nombreuses analyses de produits tannants de l'Inde faites par Blockey, nous trouvons celles d'écorces de *Mangliers* (1).

Nom botanique	Provenance	Matières tannantes	Non-tanins	Matières insolubles	Humidité	
<i>Brughiera gymnorhiza</i> .	Sunderbuns, Bengale.	9 7	4 6	72 0	13 7	
<i>Kandelia rheedii</i> .	— —	17 3	4 2	66 6	11 9	
Sorte de palétuvier	<i>Rhizophora mucronata</i> .	Bengale méridional	4 5	6 6	79 3	9 6
	<i>Rhizophora mucronata</i> .	Environs de Pegu, Burmah.	6 1	2 2	80 8	10 9
<i>Ceriops candolleana</i> .	Sunderbuns, Bengale.	18 0	4 6	66 7	10 7	
<i>Terminalia oliveri</i> .	Mandalay.	31 1	10 2	48 4	10 3	
— —	—	14 4	12 2	64 5	8 9	

(1) *Bul. synd. gén.* (1902) p. 409.

105. Bois tannants. — Le *bois de chêne* jeune contient très peu de matières tannantes et une forte proportion de matières organiques solubles et non tannantes qui passent dans l'extrait. La proportion de matières tannantes augmente avec l'âge de l'arbre; c'est pour cela que dans la fabrication des extraits on a recours aux vieux arbres. La teneur en sucre varie assez fortement d'un échantillon à l'autre; on doit tenir compte de la saison où les branches sont coupées, car la teneur en sucre est toujours plus élevée au printemps et en été qu'en hiver. Le bois de chêne est toujours plus pauvre en sucre que l'écorce de chêne ayant 18 à 20 ans d'âge et, d'autre part, le bois vieux est toujours plus pauvre que le bois jeune. Enfin, le rapport du sucre à la matière tannante est plus faible pour le vieux bois que pour l'écorce jeune, et beaucoup plus élevé pour le bois jeune que pour l'écorce jeune. Schröder, Bartel et Schmitz-Dumont donnent les quelques résultats comparatifs suivants se rapportant à des bois séchés à l'air et contenant en moyenne 13 0/0 d'eau.

	Matières tannantes	Sucre	Sucre 0/0 de matières tannantes
Bois âgé de plus de 100 ans, de Mitrowitz.	8 03 0/0	0 60	7 47
Bois âgé de 113 ans, de Mitrowitz.....	7 38	0 29	3 93
Bois de 80 ans, de la Sarre.....	5 19	0 51	9 83
Bois vieux, de Sarrebrück.....	5 29	0 35	6 62
Chêne de 18 ans (Sarre) } Tronc sans écorce.	0 79	1 93	244 30
	2 69	1 88	69 89
Chêne de 19 ans (Sarre) } Tronc sans écorce.	2 18	1 17	53 67
	3 47	1 29	37 18
Petites branches de 6 à 8 ans, abattues en hiver.....	2 09	0 65	31 10
Les mêmes abattues en juin.....	2 99	1 57	52 84
Ramille de chêne de 18 ans.....	2 77	1 01	36 46
Ramille de chêne de 19 ans.....	3 79	1 16	30 61

Au point de vue du rapport entre la matière tannante et le sucre, les bois vieux se rapprochent des écorces vieilles.

Les mêmes auteurs donnent quelques résultats relatifs aux extraits de chêne :

A) Extraits français

	1	2	3	4	5	6	7
Eau.....	61 79	61 17	60 73	61 77	59 90	56 62	57 91
Matières tannantes.....	24 91	28 63	26 49	20 77	30 50	21 26	21 33
Matières organiques non tannantes.....	11 34	0 31	10 43	13 63	8 22	19 85	19 43
Cendre extractive.....	1 26	0 27	0 27	2 98	0 60	1 29	0 56
Matières insolubles.....	0 70	1 62	2 08	0 85	0 78	0 98	0 77
	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00
Sucre pour 100.....	2 52	2 24	2 61	1 95	1 93	4 78	8 75

B) Extraits de Slavonie

	1	2	3	4	5	6
Eau.....	57 67	61 31	59 60	62 54	59 72	57 75
Matières tannantes.....	22 50	24 12	26 52	28 05	27 82	28 33
Matières organiques non tannantes.....	17 45	12 21	11 72	7 84	10 61	12 27
Cendre extractive.....	1 28	1 76	1 52	1 40	1 56	1 59
Matières insolubles.....	1 10	0 60	0 64	0 17	0 29	0 06
	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00
Sucre pour 100.....	3 92	3 07	2 99	2 47	2 85	3 13

Pour un bon extrait de Slavonie, on peut compter 28 0/0 de matières tannantes et 7 à 13 0/0 de matières non tannantes. En adoptant 28 0/0 de matières tannantes et 3,07 0/0 de sucre, on voit que, pour 100 parties de matières tannantes, les extraits normaux de bois de chêne contiennent 10,96 parties de produits acidifiables.

Les vieux bois de châtaignier, examinés par les mêmes auteurs, contiennent à peu près la même proportion de matières tannantes que le vieux bois de chêne, soit 8 à 10 0/0. Ils ne contiennent aussi qu'une proportion assez faible de matières organiques solubles non tannantes

par rapport aux matières tannantes elles-mêmes ; la teneur en sucre est également peu élevée. Les résultats des analyses sont assez comparables à ceux obtenus pour le bois de chêne ; les échantillons contenant à l'état sec 13 0/0 d'eau ont fourni (1) :

	Matières tannantes	Sucre	Sucre 0/0 de matières tannantes
Ecorce de châtaignier de 47 ans	12 68 0/0	0 36 0/0	2 84
Bois externe de teinte claire provenant d'un châtaignier de 14 ans.....	7 48	0 31	4 14
Bois interne de teinte foncée provenant d'un châtaignier de 33 ans.....	8 82	0 19	2 15
Calculé pour le bois total, sans l'écorce...	8 25	0 24	2 91
Calculé pour le bois total, avec l'écorce ..	8 60	0 25	2 91

Quelques extraits de bois de *châtaignier* ont fourni les résultats d'analyse suivants (Schroeder, Bartel, Schmitz-Dumont).

	1	2	3	4	5	6
Eau.....	60 73	61 75	60 94	51 81	57 95	49 17
Matières tannantes	26 49	28 16	29 54	38 87	21 18	25 64
Matières organiques non tannantes.	10 43	9 85	8 55	7 88	18 29	21 47
Cendres.....	0 27	0 18	0 55	0 31	0 19	0 29
Matières insolubles.....	2 08	0 06	0 42	1 15	2 39	3 43
	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00
Sucre p. 100.....	2 61	2 32	3 02	3 53	6 86	11 70

Ce qui donne, pour 100 p. de matières tannantes.

	Matières organiques non tannantes	Sucre
Moyenne des nos 1 à 4.....	29 83	9 33
N° 5.....	86 31	32 39
N° 6.....	83 74	45 63

(1) Voir également p. 181.

Nous donnons ci-dessous les résultats d'analyse de quelques extraits de châtaignier de bonne fabrication française.

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
Titre Beaumé.....	25°	26°	25°	30°	30°
Eau.....	59	56 54	59 65	52 40	49 8
Tanin.....	27 7	29 12	31 27	38 95	33 6
Non-tanins.....	12 9	12 4	5 62	6 87	15 6
Insoluble.....	0 4	1 93	3 46	1 78	1 0

Le bois de Quebracho est extraordinairement pauvre en matières solubles non tannantes et sa teneur en sucre est très faible.

Le tableau suivant indique quelques dosages effectués sur des produits qui, à l'état sec, contenaient 14,50 0/0 d'eau.

	Matières tannantes	Sucre	Sucre 0,0 de matières tannantes
Quebracho coupé grossièrement.....	25 27 0/0	0 10 0/0	0 40
Quebracho coupé fin.....	23 14	0 10	0 43
Quebracho choisi.....	24 20	0 09	0 35
Bois de quebracho clair, débité en lanières.....	25 45	0 65	2 55
Bois de quebracho foncé, débité en lanières.....	24 10	0 29	1 20
Moyenne des précédentes analyses....	24 44	0 25	—

La richesse moyenne du bois de Quebracho en matières tannantes, établie d'après un grand nombre d'analyses, est de 22 0/0, et la proportion de matières non tannantes n'atteint pas 10 0/0 de la teneur en matières tannantes. Pour 100 p. de matières tannantes, le bois de Quebracho contient 6,55 p. de matières organiques solubles non tannantes et 1,02 p. de sucre. En prenant 22 0/0 et 0,25 0/0 comme teneurs moyennes en matières tannantes et en sucre, le bois de Quebracho contient 1,14 p. de produits acidifiables pour 100 p. de matières tannantes.

L'analyse d'*extraits* de *Quebracho* a fourni les résultats suivants :

	Extrait solide	Extrait en pâte
Eau	16 72	46 06
Matières tannantes.....	73 99	45 90
Matières organiques non tannantes	6 67	5 06
Cendres	1 17	0 70
Matières insolubles.....	1 45	2 28
	100 00	100 00
Sucre pour 100.....	1 04	1 04

Jettmar (1) donne pour les extraits de *Quebracho* la composition suivante :

	Extrait liquide	Extrait pâteux
Eau	43 6 0/0	18 7 0/0
Substances tannantes	48 3	70 4
Substances non-tannantes.....	3 8	7 9
Cendres.....	1 6	1 5
Matières insolubles.....	2 6	1 6
Matières sucrées	1 5	1 8
Non tanins pour 100 p. de substances tannantes.....	3 4	2 6

106. Racines tannantes. — Différents échantillons de *Canaigre* analysés au laboratoire de Thérand ont fourni les résultats suivants (Voir le tableau de la page suivante).

On peut prendre 30 0/0 comme teneur moyenne de la canaigre en matières tannantes. La richesse en sucre doit varier suivant la saison et aussi suivant le mode de conservation.

(1) *Loc. cit*, p. 198.

	Eau	Matières tannantes	Sucre
Canaigre reçue de Londres	14 60 0,0	27 72 0/0	5 51 0/0
Canaigre dite <i>la Sorte</i> reçue de Hambourg.	17 30	32 95	5 97
Canaigre de moins bonne qualité reçue de Hambourg	16 20	30 56	0 32
Moyenne des 3 échantillons précédents...	16 86	30 08	4 27
Extrait de canaigre reçu d'Amérique.....	39 54	38 28	17 16 (?)
Extrait de canaigre provenant d'une tannerie de Hambourg	33 68	45 79	8 45

D'après Jettmar, on peut prendre comme composition moyenne :

Eau	14,7 0/0
Substances tannantes.....	27,8 à 34,9 0/0
» non tannantes.....	9,4 à 18,1 0/0
Cendres	1,9 à 2,1 0/0
Matières insolubles.....	33,9 0/0
Matières sucrées.....	6,8 0/0

Par suite, sur 100 parties de matières tannantes, elle présente 23 p. de sucre.

107. Feuilles tannantes. — Différents sumacs analysés par Blockey (1) lui ont fourni les résultats suivants ;

Nom Botanique	Provenance	Matières tannantes	Non-tanins	Matières insolubles	Humidité	Essai colorimétrique ; Solution à 1/2 p. 0/0 dans une cell. de 1 cm.	
						Rouge	Jaune
<i>Rhus glabra</i> .	Etats-Unis (Etats du Sud).	24 6	16 5	51 8	7 1	1 3	3 2
— <i>typhina</i> .	Virginie.	12 7	15 8	60 4	11 1	3 5	8 0
— <i>aromatica</i> .	Etats-Unis d'Amérique.	12 6	10 1	64 9	12 4	5 9	14 0
— <i>cotonoides</i> .	—	20 4	12 6	53 3	13 7	3 3	7 3
— <i>semialata</i> .	—	4 7	8 5	75 3	11 5	22 4	64 0
— <i>metopium</i> .	—	8 2	13 0	68 5	10 3	»	»
— <i>cotinus</i> .	Italie.	16 7	14 4	57 5	11 4	»	»
— <i>coriaria A.</i>	Sicile.	27 1	16 9	47 7	8 3	0 8	3 0
— <i>coriaria B.</i>	—	26 7	14 8	50 5	8 0	0 9	2 5

(1) *Loc. cit.*, p. 413.

Jettmar (1) donne comme composition moyenne de deux sortes commerciales de sumac de Sicile :

	I	II
Eau.....	12,0 0/0	12,0 0/0
Substances tannantes.....	27,8 »	17,0 »
» non tannantes.....	16,2 »	15,9 »
Cendres.....	1,8 »	1,0 »
Matières insolubles.....	42,3 »	54,0 »
Matières sucrées.....	4,6 »	4,4 »
Non-tanins pour 100 p. de tanin.	16,6 »	26,1 »

Schröder, Bartel et Schmitz-Dumont (2) prennent 28 0/0 comme teneur moyenne en tanin et 4,53 0/0 comme richesse en sucre ; par suite, sur 100 p. de matières tannantes, le sumac d'Italie contient 16,2 0/0 de produits acidifiables.

Des analyses de *lentisque* et d'*arbousier* de Corse, faites à l'Ecole française de tannerie (3), ont donné les résultats suivants :

	Lentisque				Arbousier		
	feuilles séchées au soleil	feuilles séchées à l'ombre	Ecorce	Résidus de trituration	feuilles séchées à l'ombre	Résidus de trituration	
Humidité 0/0.....	8.699	8.594	10.604	9.094	10.058	10.512	
Méthode officielle	Matières solubles 0/0....	33.839	34.678	30.974	31.475	30.179	25.787
	Non-tanin 0/0.	18.492	16.978	14.383	17.258	17.980	14.025
	Tanin 0/0....	15.347	17.700	16.591	14.217	12.199	11.732
Méthode de Lœwenthal	Tanin 0/0....	13.359	13.608	15.731	10.677	8.024	7.185
Coloration des li- queurs.....	jaune- rouge	jaune- brun	brun- rougeâtre	brun- gris	jaune- brun	jaune- brun	
Coloration de la soie.	rougeâtre	grise	un peu rougeâtre	un peu grise	rougeâtre	grise	

(1) *Loc. cit.*, p. 203.

(2) *Loc. cit.*, p. 754.

(3) *Bull. Synd. gén.* (1904), p. 510.

L'analyse d'un échantillon (1) de *Tamarix africana* par la méthode du filtre à la poudre de peau a donné les résultats suivants :

Matière tannante absorbée par la peau.....	9,1
Matières non-tannantes solubles.....	25,3
Matières insolubles à 60° Farh.....	57,6
Eau.....	8
Total...	100,0

108. Fruits tannants. — Les *valonées* ont, en moyenne, la composition suivante (2) :

Eau.....	14,5 0/0	
Substances tannantes.....	28,8 »	oscillant entre 17,5 et 36 0/0
Non tanins.....	12,0 »	oscillant entre 9 et 14 0/0
Cendres.....	4,6 »	
Matières insolubles....	43,1 »	
Matières sucrées.....	2,7 »	

Le tableau suivant donne les résultats d'analyses effectuées au laboratoire de Tharand sur des *valonées* de provenances variées :

	Matières tannantes	Sucres	Sucres pour 100 p. de matières tannantes
Valonée de Caramanic.....	20 28 0/0	1 21 0/0	5 97
Valonée du Golfe.....	29 26	2 86	12 80
Valonée choisie de Smyrne (dénommée : <i>Scart</i>).....	26 53	3 40	11 68
Valonée de Smyrne (<i>una aqua</i> , légère) ...	26 96	3 27	12 13
Valonée de Smyrne (dénommée : <i>la Sorte</i>).....	29 01	2 68	9 24
Valonée de Smyrne (<i>una aqua</i> , de bonne qualité).....	31 46	3 45	10 97
Valonée de Smyrne comme n° I précédent.....	31 74	2 26	7 12
Valonée de Smyrne comme n° II ».....	32 66	4 81	5 54
Valonée de Smyrne (<i>brutta</i>).....	33 60	3 57	10 63
Moyenne.....	28 28	2 69	—

Les différentes parties de *valonées* de Smyrne ont fourni à l'analyse les résultats suivants (3) :

(1) *Bull. Synd. gén.* (1900), p. 870.

(2) *Jettnar*, p. 205.

(3) *Monit. Quesn.* (1894), p. 752.

		Matières tannantes	Sucre	Sucre pour 100 p. de matières tannantes
I	{ Ecailles	45 43 0/0	2 68 0/0	5 90
	{ Coques.....	23 52	2 00	8 50
	{ Glands	15 44	3 10	20 08
Valonée totale n° I calculée				
} Avec glands.		28 48	2 42	8 50
} Sans glands.		31 74	2 26	7 12
II	{ Ecailles	44 50	2 85	6 40
	{ Coques.....	25 56	1 19	4 66
	{ Glands	16 19	2 27	14 02
Valonée totale n° II calculée				
} Avec glands.		29 37	1 90	6 47
} Sans glands.		32 66	1 81	5 54

En prenant 28,80 0/0 comme richesse moyenne en matières tannantes et 2,69 0/0 comme teneur en sucre, on voit que pour 100 p. de matières tannantes, la valonée contient 9,34 p. de produits acidifiables, chiffre relativement faible.

Le « drillo » est beaucoup plus riche en matières tannantes ; sa teneur oscille entre 37,79 et 49,56 0/0, soit 43,46 0/0 en moyenne ; mais sa teneur en sucre est relativement plus faible, 2,41 0/0 en moyenne, soit seulement 5,54 p. de produits acidifiables pour 100 p. de matières tannantes.

Pour le *Myrobolan*, nous rappelons que le sucre et la matière tannante se trouvent dans l'écale charnue du fruit, tandis que le noyau contient peu de substances extractives. Voici d'ailleurs quelques chiffres comparatifs :

		Matières tannantes	Sucre	Sucre pour 100 p. de matières tannantes
Myrobolan foncé	{ Ecale	35 46 0/0	4 74 0/0	13 37
	{ Noyau.....	3 52	0 39	11 08
Myrobolan clair	{ Ecale	42 34	7 40	17 48
	{ Noyau.....	2 60	0 50	19 23

Les écales des myrobolans clairs peuvent contenir, d'après nos analyses, jusqu'à 45 et 50 0/0 de tanin assimilable par la poudre de peau.

La teneur en tanin des myrobolans du commerce peut varier de 17 à 40 0/0.

En moyenne, on peut admettre la composition suivante (1) :

Eau	13,0	0/0
Matières tannantes..	30,0	»
Non tanins.....	14,0	»
Cendres	1,6	»
Matières insolubles..	41,4	»
Matières sucrées....	5,35	»

Soit, pour 100 p. de matières tannantes, 17,8 p. de produits acidifiables.

Les noix du *Terminalia bellerica* ont fourni à l'analyse (2) :

Matières tannantes..	8,3
Non-tanins.....	16,6
Matières insolubles..	65,7
Humidité.....	9,4

L'*algarobille* a comme composition moyenne (3) :

Eau.....	13,5	0/0
Matières tannantes..	43,0	» oscillant entre 35 et 52 0/0
Non tanins.....	20,0	»
Cendres	1,6	»
Matières insolubles.	21,9	»
Matières sucrées....	8,2	»

Cette composition varie avec les qualités, ainsi que le montre le tableau suivant (4) :

	Matières tannantes	Sucre	Sucre pour 100 p. de matières tannantes
Secunda algarobilla de Hambourg	38 50 0/0	7 95 0/0	20 65
Prima — —	43 04	6 24	14 50
— — —	47 18	10 49	22 23

En prenant 43,0 0/0 comme richesse moyenne en produits tannants et 8,23 0/0 comme teneur moyenne en sucre, on voit que pour 100 p.

(1) D'après Jettmar.

(2) D'après Blockey.

(3) D'après Jettmar.

(4) D'après Schröder, Bartel et Schmitz-Dumont.

de matières tannantes, l'algarobille contient 19,1 p. de substances acidifiables.

La cosse du *dividivi* est une des substances les plus riches en matières tannantes ; sa composition moyenne est (1) :

Eau.....	13,5	0/0	
Matières tannantes..	41,5	»	variant de 25 à 50 0/0
Non tanins.....	18,0	»	variant de 15 à 20 0/0
Cendres.....	1,6	»	
Matières insolubles..	25,4		
Matières sucrées...	8,4	»	variant de 7,9 à 8,8 0/0

Cette composition varie suivant la provenance, ainsi que le montre le tableau suivant (2) :

	Matières tannantes	Sucre	Sucre pour 100 p. de matières tannantes
Dividivi de Rio-Hache.....	38 40 0/0	7 98 0/0	20 78
Dividivi de Maracaibo	44 01	8 40	19 09
Dividivi de Monte-Christi	44 04	8 58	19 48
Dividivi de Curaçao	45 11	8 83	19 57

Si nous prenons 41,5 0/0 comme teneur moyenne en matières tannantes, nous voyons que pour 100 p. de matières tannantes et pour une teneur en sucre de 8,39 0/0, le dividivi contient 20,2 p. de produits acidifiables.

Blockey donne les analyses suivantes de *teri*, gousses de *Cesalpinia digyna* des environs de Pegu :

	Matières tannantes	Non-tanins	Matières insolubles	Humidité
Gousses (coques seules).....	43 9	20 4	25 3	10 4
— (noix comprises).....	23 5	20 1	46 5	9 9

(1) D'après Jettmar.

(2) D'après Schröder, Bartel et Schmitz-Dumont.

109. Excroissances végétales. — La composition moyenne des *Knoppers* est la suivante (1) :

Eau	16,5	0/0	
Substances tannantes.	30,0	»	oscillant de 21 à 38 0/0
Non tanins.....	6,0	»	oscillant de 5,4 à 6,6 0/0
Cendres.....	1,5	»	
Matières insolubles...	4,6	»	
Matières sucrées.....	0,65	»	oscillant de 0,54 à 0,71 0/0

Par suite, pour 100 p. de substances tannantes, les *knoppers* renferment 2,17 0/0 de produits acidifiables.

La galle de *rove* renferme (2) en moyenne 29,15 0/0 de matières tannantes et 7,07 0/0 de substances organiques non tannantes. En prenant 29 0/0 comme teneur moyenne en matières tannantes et 1,13 0/0 comme richesse en sucre, la galle de *rove* contient, pour 100 p. de matières tannantes, 3,90 p. de matières acidifiables.

110. Sucs tannants. — Pour le *cachou*, Blockey donne les résultats suivants :

Nom scientifique	Provenance	Matières tannantes	Non-tanins	Matières insolubles	Eau
Acacia catechu « dark cutch »..	Inde.	58 9	10 0	19 1	12 0
Acacia catechu « kath » ou « white cutch »	Inde.	73 2	5 8	6 8	14 2
Acacia catechu « yellow kath »	Environs de Pégu.	69 2	8 0	10 4	12 4

Le *Gambier* a la composition moyenne suivante (3) :

Eau	59,9	0/0
Substances tannantes.....	24,1	»
Substances non tannantes..	25,6	»
Cendres	2,1	»
Matières insolubles.....	1,3	»

(1) D'après Jettmar.

(2) D'après Schröder, Bartel, Schmitz-Dumont.

(3) D'après Jettmar.

L'analyse de nombreux *Kinos* d'Australie a fourni à Blockey les résultats suivants :

Nom scientifique	Nom local	Provenance	Matières	Non-tanins	Matières	Eau
			tannantes		insolubles	
<i>Eucalyptus siderophlo- ria.</i>	« Iron bark » kino.	Cambevarra (N.G. du S.).	73 2	4 0	6 4	16 4
<i>Eucalyptus amygdalina.</i>	« Ribbongum » kino	Nouvelles Gal- les du Sud.	64 8	7 2	10 9	17 1
— <i>pipenta.</i>	Kino.	—	31 5	5 6	46 0	16 9
— <i>corymbosa.</i>	« Blod wood » kino.	—	30 3	2 7	54 3	12 7
— <i>punctata</i> ...	« Grey gum » kino.	—	38 3	5 0	42 9	13 8
— <i>stilluta</i>	Kino.	—	31 6	9 4	42 9	16 1

D'après les résultats d'analyse des différents suc tannants, on voit que leur richesse en tanin peut varier dans de grandes limites. D'ailleurs, de tout ce qui précède, il résulte qu'il est impossible de donner des moyennes exactes pour la composition des différentes matières tannantes ; l'analyse chimique s'impose dans tous les cas.

CHAPITRE V

TANNAGE AU TANIN

§ 1

THEORIE DU TANNAGE

111. Fixation du tanin par la peau. — Le premier point à élucider pour établir la théorie du tannage au moyen des substances tannantes végétales, consiste à déterminer de quelle manière le tanin est uni à la peau.

D'après Knapp (1), qui a examiné la théorie du tannage d'une manière tout à fait générale, il ne se produit aucun phénomène d'ordre chimique entre ces deux substances; il y aurait simplement un revêtement des fibres conjonctives par le tanin. Les raisons invoquées par Knapp pour justifier cette hypothèse étaient les suivantes :

1° Si l'on traite par le tanin des substances gélatineuses autres que la peau, mais de constitution voisine, on n'obtient pas un cuir;

2° Il n'est pas nécessaire de s'adresser au tanin pour obtenir un tannage, et un grand nombre d'autres substances, de nature très différente, permettent d'arriver au même but. Knapp montra, par exemple, qu'un morceau de peau en tripe, suspendu dans de l'alcool absolu que l'on renouvelle assez fréquemment pour lui conserver sa concentration, se transformait en un cuir souple et imputrescible, sans qu'il y ait de phénomène chimique, car en trempant à nouveau ce cuir dans l'eau, il reprenait son état de peau en tripe ;

3° La structure histologique du derme ne varie pas pendant le tannage, tandis qu'elle serait modifiée s'il y avait réaction chimique;

(1) *Dingler's* (1859), p. 305. *Die natur und das Wesen der Gerberei*. München (1858),

4° Les propriétés chimiques des corps précipités sur la peau sont identiques à celles de ces mêmes corps considérés à l'état libre ;

5° Les poids des substances fixées sur les fibres ne sont pas soumis aux lois des combinaisons chimiques ;

6° On peut séparer, simplement par l'action de l'eau, la substance employée pour le tannage des fibres.

Il est facile de réfuter les divers arguments mis en évidence par Knapp. Nous voyons tout d'abord que les deux premiers caractères n'ont aucune relation avec l'énoncé du problème, aussi nous pouvons les négliger. Le troisième point signalé par Knapp, relatif à la fixité de la structure histologique pendant le tannage, est également à rejeter ; si nous considérons par exemple un cuir tanné à la formaldéhyde, nous constatons que les fibres conservent très exactement la structure qu'elles possédaient au moment où elles ont été soumises à l'action de ce corps, et cependant, il n'est pas douteux qu'il y a eu dans ce cas combinaison avec la formaldéhyde.

Les propriétés chimiques des corps fixés par la fibre ne sont pas les mêmes que celles des mêmes corps pris à l'état libre ; nous savons, en particulier, que la solubilité dans l'eau du tanin entrant réellement dans la formation du cuir, est loin d'être identique à la solubilité du tanin libre.

La vérification des lois des combinaisons en poids ne peut évidemment pas se faire dans le cas du tannage au tanin, car il est bien démontré que ce corps n'est pas fixé intégralement par la substance des fibres conjonctives ; il n'est pas douteux qu'une partie importante est retenue mécaniquement à la surface des fibres ou dans les espaces qui les séparent ; cette portion échappe évidemment aux lois des combinaisons.

Reste enfin à examiner l'action de l'eau. Or, on sait que l'eau élimine assez facilement le tanin retenu mécaniquement, tandis que celui qui a véritablement pénétré dans la fibre, résiste même à l'action de l'eau bouillante.

S'il n'y avait pas combinaison dans le cas du tannage au chrome à l'aide d'un sel de chrome, il est bien évident que, sous l'action de l'eau, il devrait y avoir élimination de l'acide et de l'oxyde de chrome, puisque ces deux parties constituantes du sel sont fixées par la peau (1), or l'expérience prouve, que seule une partie de l'acide est éliminable, tandis que la base est énergiquement retenue par la fibre. D'ailleurs l'eau possède des propriétés de dissociation très nettes, mises en évidence

(1) Voir : *Tannage au chrome*.

dans un grand nombre d'expériences, et le peu de résistance d'une combinaison à l'action de l'eau, prouve simplement qu'elle est peu stable, mais ne démontre pas la non-existence de cette combinaison.

Nous voyons donc, en résumé, qu'en raison des connaissances actuelles sur les différentes méthodes de tannage, l'hypothèse de Knapp est inadmissible ; il suffit d'autre part d'examiner au microscope une coupe de cuir tanné à l'écorce par exemple, pour se rendre compte que l'action du tanin n'est pas seulement localisée à la surface des fibres, mais qu'elle les pénètre complètement. Il ne faut d'ailleurs pas chercher à expliquer de la même manière la transformation de la peau en cuir au moyen de substances et de méthodes différentes ; il n'y a aucune analogie entre le tannage d'un cuir au moyen de l'alcool comme le faisait Knapp et le tannage proprement dit au tanin ; les produits obtenus dans chaque cas ne possèdent pas les mêmes propriétés, le premier bouilli avec l'eau se transforme en gélatine, tandis que le second résiste beaucoup mieux à l'action de l'eau bouillante. Chaque procédé de fabrication comprend une théorie distincte, aussi nous n'examinerons plus dans ce qui va suivre que l'action du tanin.

L'examen microscopique nous a montré, qu'en dehors du tanin interposé entre les fibres ou à leur surface, une partie de celui-ci pénétrait à l'intérieur de la substance de la fibre elle-même ; il ne reste plus qu'à rechercher si cette pénétration s'est produite par suite d'une véritable combinaison ou s'il y a eu, comme le prétend Körner (1), une simple dissolution du tanin dans la substance des fibres, autrement dit dissolution d'un corps solide dans un corps solide. Nous nous trouvons ainsi, pour établir la théorie de la fixation de cette portion du tanin, en présence de deux hypothèses identiques à celles qui ont été émises pour expliquer la théorie de la teinture ; la *théorie chimique*, adoptée par Knecht (2), Léo Vignon (3), etc., qui consiste à admettre qu'il se forme une véritable combinaison entre la fibre et le colorant, et la *théorie de la dissolution* d'Otto Witt (4), reprise récemment par Sisley (5).

D'après Otto Witt, lorsqu'un colorant dissous dans un liquide est enlevé à celui-ci par la fibre, considérée alors comme un véritable dissolvant solide, c'est que, dans ce cas, le colorant est plus soluble dans la substance de la fibre que dans le liquide où il était dissous ; il y a alors

(1) *Beitrag zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei* (II).

(2) *Ber.* (1888), p. 1537 et 2803.

(3) *Compt. Rend.* (1891), *Bul. Soc. Mulhouse* (1893), p. 407 ; voir également Rosentichl, *Bul. Soc. Mulhouse* (1893), p. 413 et 417.

(4) *Monit. Quesn.* (1891), p. 694.

(5) *Rev. gén. des mat. col.* (1901).

teinture. Vient-on à plonger la fibre teinte dans un liquide où le colorant est plus solide qu'il ne l'est dans la fibre, il y a démontage et le colorant abandonne la fibre pour teindre le liquide.

C'est ainsi que la soie teinte en fuchsine peut être passée dans une solution de savon assez concentrée sans qu'elle déteigne sensiblement ; mais, cette même soie abandonne tout son colorant lorsqu'on la plonge dans l'alcool absolu ; une simple addition d'eau à la solution alcoolique de fuchsine suffira pour que le colorant se fixe à nouveau sur la fibre. Dès lors, les colorants susceptibles de teindre directement une fibre, sans l'intermédiaire de mordants, sont ceux qui sont plus solubles dans la substance de la fibre que dans l'eau ; tout se passera comme si l'on agitait par exemple une solution aqueuse de vert malachite avec du chloroforme, ce dernier se teint en vert, en enlevant le vert malachite à l'eau (1).

Dans le cas du tannage, la question n'est pas encore résolue d'une manière certaine et l'on se trouve en présence des mêmes incertitudes que pour la théorie de la teinture.

En résumé, il semble donc que l'on peut admettre que le cuir tanné contient le tanin sous différents états :

1° Une partie se dépose dans les espaces interfibrillaires, soit sous forme libre, soit sous forme de combinaison avec la coriine.

2° Une portion se précipite à la surface des fibres en les entourant d'un véritable revêtement.

3° Une portion pénètre à l'intérieur même des fibres. Cette partie joue évidemment le rôle le plus important ; on ignore quelle relation il y a entre ce tanin et la substance de la fibre ; on peut admettre qu'il s'est formé une véritable combinaison chimique entre ces deux corps, donnant lieu à une réaction lente ou bien simplement une dissolution du premier dans le second. Il est impossible actuellement de trancher cette dernière question, les raisons données en faveur de l'une ou l'autre théorie n'étant pas du tout démonstratives.

112. Influences susceptibles de modifier la nature et la durée du tannage. — Si nous plaçons un fragment de peau en tripe dans une solution de tanin, on remarque qu'il se produit une absorption très active au début et diminuant ensuite d'intensité, de telle sorte que le poids de tanin absorbé dans un temps donné est d'autant plus faible que la peau en a absorbé davantage auparavant ; il sera maximum au moment

(1) Seyewetz et Sisley. *Chimie des matières colorantes artificielles* (1896), p. 13.

où les deux corps seront mis en présence. Si la solution est très étendue, il peut y avoir absorption intégrale du tanin ; mais si elle présente une certaine concentration, on constate qu'à partir d'un moment donné, l'absorption devient nulle et il se produit un certain équilibre entre le tanin fixé et celui qui reste en solution. Si l'on ajoute du tanin dans la solution, l'équilibre est rompu et une nouvelle proportion de tanin est fixée par la peau, jusqu'à ce que l'on ait atteint un deuxième état d'équilibre différent du premier.

Nous allons passer en revue les différentes causes qui peuvent influencer la rapidité avec laquelle on atteindra cet état d'équilibre, ou bien encore le modifier.

1° INFLUENCE DU GONFLEMENT. — On a remarqué depuis fort longtemps, qu'une peau bien gonflée absorbe beaucoup plus rapidement le tanin qu'une peau tombée et l'on va même jusqu'à dire d'une manière courante, que, « sans gonflement, il n'y a pas de tannage ». Cette rapidité d'absorption peut s'expliquer de la manière suivante :

a) Dans une peau gonflée, le mouvement des solutions est beaucoup plus facile et la surface d'absorption est beaucoup plus grande, attendu que les fibres sont parfaitement séparées les unes des autres et que la surface externe de chacune d'elles s'est accrue.

b) La séparation des fibres les unes des autres, permet aux phénomènes de diffusion de se manifester et grâce à eux, les espaces interfibrillaires, préalablement remplis d'eau pure, s'enrichiront progressivement en tanin aux dépens de la liqueur de tannage. Il est bien évident que si la peau n'était pas gonflée, autrement dit si les fibres étaient accolées les unes aux autres, le phénomène de diffusion serait impossible. Le gonflement des fibres élémentaires favorisera les phénomènes d'endosmose (1), en vertu desquels le tanin pénétra à l'intérieur de la fibre pour se dissoudre dans sa substance ou avec elle.

Nous devons remarquer que, dans le cas du tanin, les phénomènes de diffusion et d'osmose sont lents, ils sont en effet d'autant moins actifs que les corps auxquels ils se rapportent sont à poids moléculaire plus

(1) Il est cependant assez difficile de différencier nettement les divers phénomènes de diffusion ou d'endosmose qui se passent dans la peau pendant le tannage ; il semble cependant que l'on puisse les classer en 3 catégories.

1° Les phénomènes de diffusion simple se produisant sans l'intermédiaire de membranes et s'effectuant entre la liqueur de tannage et les liqueurs interfibrillaires.

2° Ceux qui se produisent entre les liquides interfibrillaires, et l'eau contenue dans l'intérieur même des fibres.

3° Ceux qui se produisent à travers la membrane vitrée, entre la liqueur ambiante et les liquides sous-jacents.

élevé. Or Körner et Kauschle ont trouvé, pour le quebracho, un poids moléculaire voisin de 1000, et, d'après Nernst, ce nombre devrait être regardé comme un minima.

2° INFLUENCE DU MOUVEMENT. — Le mouvement exerce une influence très marquée sur la durée du tannage, attendu qu'il active et facilite la diffusion ; en outre, il régularise la concentration de la liqueur tannante qui agit par suite d'une manière uniforme.

Dans certains cas, et en particulier lorsqu'on opère dans un tambour tournant, le mouvement est accompagné d'une série de pressions grâce auxquelles le liquide contenu à l'intérieur de la peau est expulsé ; lorsque la pression cesse, il y a aspiration d'une quantité correspondante de la liqueur ambiante qui est plus riche en tanin que celle qui existait à l'intérieur de la peau et qui avait été partiellement épuisée.

Ceci nous explique pourquoi toutes les méthodes de tannage rapide font usage du mouvement, bien que, par suite de l'agitation, l'oxydation du tanin au contact de l'air soit beaucoup plus active et par suite la coloration du cuir plus intense.

3° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — D'une manière générale, la diffusion étant favorisée par la température, il en résulte que, dans le cas du tannage, le mouvement du tanin dirigé de la liqueur ambiante vers les liqueurs intrafibrillaires qui sont plus pauvres, sera activé par une élévation de température. Il n'a pas été fait, à notre connaissance, de déterminations sur la diffusion du tanin à des températures croissantes, mais, on a trouvé, dans le cas de l'acide chlorhydrique, que si la quantité d'acide diffusée après un temps déterminé, est de 1 à 15°, elle sera de 1.35 à 27° ; 1.77 à 38° et 2.18 à 49°.

4° INFLUENCE DE LA CONCENTRATION. — D'après les lois de la diffusion, on sait que, pour des solutions d'une même substance à différents états de concentration, les quantités de matière diffusée, toutes choses égales d'ailleurs, sont proportionnelles à la concentration ; il en résultera donc que l'on peut augmenter la rapidité d'absorption du tanin par l'emploi de solutions concentrées. L'emploi des solutions concentrées présente cependant de graves difficultés si le travail n'est pas conduit d'une manière rationnelle. Si l'on mettait par exemple immédiatement la peau en tripe en présence de solutions tanniques très riches, il y aurait une fixation très rapide dans les couches superficielles qui deviendraient imperméables et s'opposeraient à la pénétration des liqueurs nécessaires pour le tannage des couches centrales. Il se produirait en outre un rétrécissement très accentué de la fleur. Ceci nous explique pourquoi, dans la pratique, on opère toujours au début avec des solutions pauvres,

que l'on enrichit progressivement, d'une manière aussi insensible que possible. En opérant ainsi, on peut arriver à une concentration très élevée tout en obtenant un tannage uniforme; c'est ainsi que dans le procédé de tannage Durio, connu sous le nom de procédé rapide *Velocity* (1), on arrive à employer des jus marquant jusqu'à 8° Beaumé. En raison de la concentration des bains employés, on pouvait présumer que les cuirs donneraient à l'analyse une perte par lavage plus forte que celle des cuirs ordinaires. Or, d'après Eitner (2) et d'après les analyses faites à Freiberg, c'est précisément l'inverse qui a lieu.

Nous devons en outre faire remarquer que la concentration des solutions à employer au début du tannage (*mise en couleur*), dépend beaucoup des matières employées et de leur mode d'emploi. C'est ainsi que pour les écorces de chêne, on doit toujours faire usage au début de solutions faibles, si l'on veut obtenir une bonne fleur. En Amérique, au contraire, pour le tannage des cuirs à semelle à l'hémlock, on emploie pour la mise en couleur, des jus beaucoup plus concentrés dont on favorise l'absorption par un coudrage ininterrompu. Dans le but de permettre l'emploi de liqueurs très concentrées pour le tannage, sans déterminer d'altération de fleur, on a breveté, sous le nom de *Différent* un procédé ayant pour but de soumettre le côté fleur à un tannage préliminaire; celui-ci est obtenu en appliquant sur la fleur une solution d'extrait à 20°Bé à laquelle on ajoute de la glycérine, du sucre, de la dextrine ou certains sels (3).

5° INFLUENCE DES AGENTS CHIMIQUES. — On ne fait intervenir que très rarement les agents chimiques dans le tannage au tanin; nous n'en retiendrons que deux qui sont le sel et l'essence de térébenthine. Le sel intervient probablement pour diminuer la solubilité du tanin dans l'eau et conséquemment pour augmenter sa facilité de fixation. L'essence de térébenthine, en raison de son pouvoir dissolvant pour les matières grasses, permet une pénétration régulière et rapide des liqueurs tannantes. D'après Schröder, l'essence de térébenthine diminue notablement l'oxydation du tanin au contact de l'air pendant le travail du tannage (4).

(1) Voir *Monit. Quesn.* (1895) p. 73. Dans ce procédé, le tannage rapide n'est d'ailleurs pas obtenu seulement par l'emploi de solutions concentrées, mais encore par l'intervention du mouvement et par une très bonne préparation de la peau en tripe. Les peaux sont tannées dans un tambour tournant après avoir subi un dégraissage parfait à la soude.

(2) *Gerb.* (1895) p. 181.

(3) Voir *Gerb.* (1899) p. 297 ou *Leath. Trad. Rev.* (1900) p. 18 et 117.

(4) Parmi les procédés qui font usage de l'essence de térébenthine, nous pouvons indiquer celui de Worms et Ballé que nous décrivons à propos de l'influence de l'électricité. Nous citerons également le *Brev. all.* 17768 (classe 23) de Michel, Kollen et Hertzog à Reims (1881). Dans ce dernier procédé, la quantité d'essence de térébenthine employée est de 2 litres par 100 kilos de peau en tripe.

6° ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ. — L'emploi de l'électricité pour accélérer la fixation du tanin a donné lieu à un assez grand nombre de tentatives; parmi les procédés essayés en France, on peut citer ceux de M. de Méritens (1874) de Gaulard et Kresser (1876) du capitaine de Place (1889) et enfin le procédé de MM. Worms de Ballé (1886) qui a reçu une sanction industrielle et qui est exploité à Paris et à Bermondsey. En Angleterre, on a breveté successivement les procédés de Cross (1849) de Ward (1859) de Rehn (1869), de Nicholson et Palmer, de Groth (1889) (1). Nous ne décrirons que le procédé de Worms et Ballé.

MM. Worms et Ballé font usage d'un foulon en bois de 4 mètres de diamètre (fig. 84) et de 1 mètre 50 de largeur, mobile autour d'un

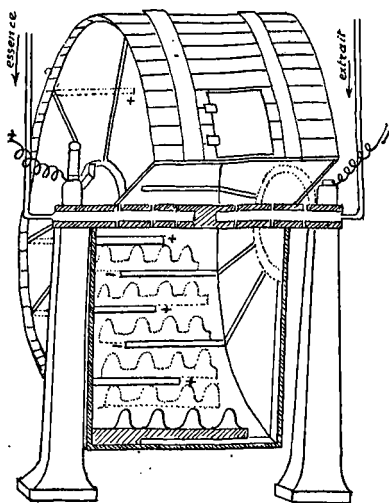


Fig. 84. -- Appareil de MM. Worms et Ballé pour le tannage électrique.

axe creux et pourvu à l'intérieur des chevilles de bois comme les foulons ordinaires. Il est muni de portes permettant d'introduire et de retirer les peaux.

Le courant électrique est amené dans le tambour par l'intermédiaire de deux ressorts fixes qui pressent chacun d'une manière continue sur un anneau circulaire en cuivre disposé sur chacune des faces latérales du foulon. Les anneaux transmettent le courant à des lames rayonnantes, qui se coudent en pénétrant à l'intérieur du tambour où elles sont

(1) Ce procédé fonctionne en Angleterre dans les ateliers de « Grange Works » à Bermondsey, Voir: Rideal et A. P. Trotter, *Journ, Soc. Chem. Ind.* (1891).

disposées comme l'indique la figure. Le courant est fourni par une machine dynamo-électrique de 10 ampères, 70 volts.

L'opération est conduite de la manière suivante (1) : on introduit dans l'appareil 500 kilogrammes de peaux en tripe, c'est-à-dire de huit à douze grandes peaux ; on fait pénétrer par l'un des tourillons creux 3000 litres d'une solution marquant 18 degrés au pèse-tanin ; on ferme hermétiquement, puis on fait tourner lentement en injectant environ 5 litres d'essence de térébenthine par 100 kilogrammes de peau. En même temps, on fait passer le courant. Au bout de la moitié du temps nécessaire au tannage, on double la dose d'extrait, c'est-à-dire que si la première fois on a mis 500 grammes par kilogramme de peau, on ajoute encore 500 grammes en injectant par l'un des tourillons. On arrête le passage de l'électricité, six, douze ou vingt quatre heures après avoir commencé le tannage, suivant la nature des peaux à tanner.

Par ce système, les grosses peaux de bœuf sont tannées en cinq ou six jours, les vaches rofendues et les chevaux en trois ou quatre jours, les veaux en deux jours. D'après M. Müntz, le cuir tanné à l'électricité présente les mêmes caractères que le cuir tanné en fosse,

Théorie du procédé. — La rapidité du tannage dans le procédé Worms et Ballé peut être attribuée à trois causes distinctes :

- 1° L'agitation mécanique ;
- 2° L'emploi d'essence de térébenthine ;
- 3° Le passage du courant électrique.

Les deux premiers facteurs interviennent comme nous l'avons indiqué précédemment. Quant au courant électrique, on peut, d'après M. Rigaud, expliquer son action de la manière suivante : Pendant le passage du courant, la peau constitue pour ainsi dire des électrodes poreuses à l'intérieur et à la surface desquelles se dégagent les gaz provenant de l'électrolyse ; ces gaz, qui sont retenus en grande partie à l'intérieur de la peau, déterminent un gonflement qui favorise l'absorption du tanin.

On sait, d'autre part, que si l'on soumet un liquide conducteur à l'électrolyse, après avoir séparé les deux électrodes par une paroi poreuse ; on constate qu'il se produit dans le liquide une pression dirigée de l'électrode négative à l'électrode positive et qui sert au transport des *ions* ou éléments de l'électrolyse.

Cette pression est mise en évidence par la différence de niveau que l'on observe dans les deux compartiments des électrodes. D'après M. Rigaud, ce serait cette pression qui forcerait la solution tannique à traverser la

(1) Jasseron. *Etude sur la fabrication des cuirs.* — Lavauzelle, éditeur, Paris ; de Nansouty, *Génie civil* (1892).

peau, laquelle jouerait ainsi le rôle de paroi poreuse : la vitesse de passage du liquide tannique étant accrue, la quantité de tanin fixée dans un temps donné sera plus grande. D'après Eitner (1), le rôle de l'électricité dans le tannage électrique n'est pas très favorable à la rapidité de la fixation.

D'après le même auteur, le courant n'ouvre pas les pores de la peau, et en outre, l'électrolyse entraîne la destruction d'une assez forte proportion de tanin ; d'après Procter (2) cette destruction de tanin serait due aux produits de l'électrolyse des sels minéraux contenus dans les liqueurs tannantes. Pour éviter les décompositions électrolytiques produites par le courant continue, MM. Abom et Landin ont proposé de faire usage de courants alternatifs à haute fréquence.

D'après les tanneurs qui font usage du procédé de Worms et Ballé, on réaliserait une économie d'environ 40 centimes par kilogramme de cuir pour le tannage des grosses peaux (3) ; le prix de revient s'établissant ainsi :

Prix de la peau (50 kilos)	37 francs.
Extrait (50 kilos)	12 francs.
Térébenthine et électricité	2 francs.
Main d'œuvre des frais	6 francs.
	57 francs les 25 kilos.

Soit 2 fr. 30 le kilog.

§ 2

PRINCIPAUX PROCÉDÉS DE TANNAGE AU TANIN

113. Tannage en fosse. — Le tannage en fosse, qui s'effectue généralement avec l'écorce de chêne, peut s'appliquer à toutes les différentes variétés de peaux, à condition de modifier la méthode suivant la nature et l'épaisseur des marchandises mises en travail. Il permet d'obtenir des cuirs de très bonne qualité ; malheureusement les prix de revient sont assez élevés, en raison de la durée du tannage, qui immobilise un capital élevé pendant des périodes de temps considérables. Dans

(1) Voir *Monit. Quesn.* (1898), p. 490.

(2) *Cantor, Lectures*, p. 35.

(3) *Jasseron, loc. cit.*, p. 138.

ce procédé, on s'applique à soumettre la peau à l'action progressive et lente du tanin, de manière à obtenir une absorption maxima.

Nous allons décrire le tannage en fosse, dans le cas d'une fabrication où il est presque toujours mis en œuvre, celle du cuir lissé par exemple ; le mode opératoire que nous décrivons s'applique avec de faibles variantes pour les autres espèces de cuir.

Le tannage du cuir lissé s'effectue en trois temps, constituant les opérations désignées sous le nom de *basserie* ou *passerie*, de *refaisages*, de *recouchage en fosse*.

I. **BASSERIE.** — Le but du travail de basserie ou passerie, peut être résumé de la manière suivante :

1° Il continue et accentue le gonflement produit par la chaux pendant le pelanage ;

2° Il maintient ce gonflement par la fixation d'une petite quantité de tanin ;

3° Il élimine les dernières traces de chaux qui auraient pu rester dans la peau.

Il nécessite l'emploi de *jusées*, c'est-à-dire de jus de tannée, de forces variables ; ces acidités étant déterminées par une fermentation plus ou moins avancée des jus, comme nous l'avons montré dans le chapitre IV.

Les jus consommés en basserie sont obtenus à l'aide de la tannée retirée des fosses que l'on soumet à un épuisement simple ou méthodique. Ils sont employés ensuite à préparer le *train de basserie*, c'est-à-dire un ensemble de cuves (trois ou quatre), dans lesquelles les richesses en tanin iront en croissant de la première à la dernière, tandis que les acidités devront aller au contraire en décroissant. Les cuves sont munies à leur partie supérieure, dans le sens de leur longueur, d'un appareil à agitation désigné sous le nom de *moulin à coudre* ou *coudreuse*. Cet

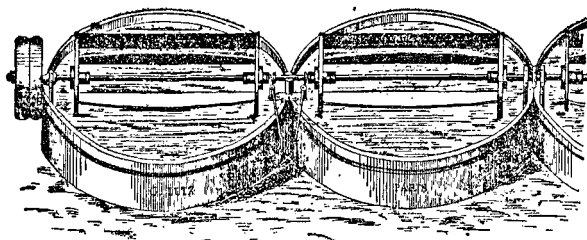


Fig. 85. — Moulins à coudre ou coudreuses.

appareil (fig. 85) se compose simplement d'un axe horizontal mobile,

portant à ses extrémités deux plateaux de bois ronds, réunis l'un à l'autre par des palettes. Il est disposé à la partie supérieure de la cuve, de manière à ce que le tiers inférieur du moulin plonge seul dans le liquide qu'il doit agiter.

La première cuve du train est surtout destinée à l'élimination de la chaux et au gonflement, aussi elle doit contenir un jus très pauvre en tanin (1 à 2° au pèse-tanin), mais très riche en acides, autrement dit, il doit être préparé avec de la tannée très aigrie ; le séjour dans cette cuve est donc assez réduit, il ne dépasse pas 4 ou 5 heures, pendant lesquelles on met la coudreuse en mouvement de temps en temps.

Au sortir de ce premier jus, les cuirs passent ensuite successivement dans trois autres cuves contenant des jus de force croissante, dans chacun desquels la peau séjourne pendant une semaine environ. La force de chacun de ces jus est d'ailleurs graduellement renforcée chaque jour par l'introduction de tan.

La marche du train de basserie est organisée de telle sorte que chaque cuve, après avoir contenu le jus le plus fort, et classée par conséquent 3°, devient successivement 2° puis 1^{re}, en raison de son épuisement sous l'action de la peau.

La peau en tripe entre en passerie blanche et molle ; au fur et à mesure qu'elle passe dans les bains gradués, sa consistance augmente, en même temps qu'elle prend une coloration de plus en plus foncée. Au sortir de la passerie, elle doit posséder une couleur noisette prononcée ; elle doit être bien remplie, ce qui se sent à la main ; elle porte de nombreux plis, déterminés par le gonflement dans les régions voisines des veines de la peau. Elle a subi une première augmentation de poids qui est constante pour une même fabrication.

Examen des jusées. — Les déterminations les plus intéressantes au point de vue de l'emploi des jusées, consistent dans l'examen de leur acidité et de leur richesse en tanin, attendu que les résultats obtenus à la passerie dépendent de ces facteurs.

La détermination de l'acidité peut être effectuée par l'une des méthodes suivantes :

1° *Méthode de Procter* (1). — On mesure 10 cmc. de liqueur parfaitement claire dans un Erlenmeyer, on ajoute une solution claire d'eau de chaux titrée jusqu'à ce qu'une goutte produise un trouble permanent ; on répète plusieurs fois l'expérience et on prend la moyenne des résultats que l'on exprime en acide acétique par litre.

(1). *Leather Industries Laboratory Book*, p. 126.

Si la jusée à examiner contient de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique libre, la première goutte d'eau de chaux produira un précipité ; aussi, il est nécessaire d'éliminer préalablement ces acides par addition d'acétate ou de chlorure de calcium neutres.

2° *Méthode de Kohnstein et Simand* (1). — On chauffe 100 cmc. de jusée à l'ébullition avec 3 ou 4 gr. de magnésie calcinée pure exempte de chaux. On filtre, et l'on dose la magnésie dans la liqueur, après avoir éliminé la chaux si elle en contient. Les résultats sont exprimés en acide acétique par litre, en tenant compte de ce fait que 40 p. de magnésie MgO, correspondent à 120 p. d'acide acétique.

3° *Méthode de Koch* (2). — Cette méthode consiste à éliminer d'abord le tanin au moyen d'une solution de gélatine, puis à doser ensuite dans la solution les acides organiques provenant de la fermentation, au moyen d'une solution titrée d'hydrate de baryte, en se servant de papier de tournesol comme indice de neutralisation.

La solution de gélatine à employer doit contenir de 2 à 5 gr. de gélatine blanche par litre. Si elle est acide, on détermine son acidité à l'aide de la solution de baryte afin de pouvoir en tenir compte dans le calcul du résultat.

La liqueur de baryte doit contenir environ 20 gr. de baryte cristallisée par litre ; elle est titrée au moyen d'une liqueur normale d'acide oxalique, en se servant de la phénol-phtaléine comme indicateur coloré.

Pour effectuer l'essai, on prend 25 cmc. de jusée que l'on additionne de 25 cmc. de liqueur de gélatine ; on filtre, lave sur filtre et on dose l'acidité dans la liqueur à l'aide de la solution de baryte titrée, en utilisant le changement de coloration qui accompagne la neutralisation, ou encore, en faisant des touches sur le papier de tournesol.

Les résultats sont exprimés comme d'habitude en acide acétique par litre (3).

4° *Méthode de F. Jean* (4). — Cette méthode, qui est beaucoup plus compliquée que les précédentes, a pour but de déterminer :

- a) L'acidité tannique due au tanin ;
- b) L'acidité gallique due à l'acide gallique ;
- c) L'acidité due aux acides organiques à l'exclusion des deux précédents ;

(1) *Dingler's* (1885), p. 38-84.

(2) Voir *Bul. Synd. gén.* (1901), p. 411.

(3) Le Dr Paessler a modifié la méthode de Koch en vue de la mettre à la portée des ouvriers tanneurs. Voir Nihoul, *Rapport sur les travaux présentés au Congrès de Liège* en 1901, p. 51 ou *H. a. c.* (1901).

(4) *Ann. Chim. Anal.* (1900), p. 413.

d) L'acidité minérale, qui peut être due aux acides minéraux employés pour le gonflement et la purge de chaux, ainsi qu'aux sels minéraux apportés par les eaux et les écorces.

Cette série de déterminations est longue, elle n'est pas d'un usage courant, aussi nous renvoyons au mémoire original pour sa description.

Dosage du tanin. — La détermination du tanin est effectuée par l'une des méthodes décrites précédemment. Nous avons vu que, d'après une décision du Congrès de l'Association internationale des Chimistes de l'Industrie du cuir, tenu à Liège en 1901, la méthode américaine à la poudre de peau devait être employée pour l'analyse des jusées.

II. REFAISAGES. — Les refaisages constituent une opération intermédiaire destinée à rendre plus insensible le passage entre la basserie et la mise en fosse ; en outre, si on couchait les cuirs en fosse à la sortie de la basserie, il y aurait écrasement, ce qu'on aurait gagné en gonflement dans l'opération précédente serait perdu. Par les refaisages, non seulement le gonflement et la fermeté persistent, mais encore augmentent, de telle sorte que les parties creuses se remplissent. Enfin, ils empêcheront les écorces mal moulues de laisser une trace sur le cuir lorsqu'il sera couché en fosse.

Pour effectuer les refaisages, on étale les peaux dans des cuves larges ; on les sépare entre elles par une petite quantité d'écossons ou de tan grossier ; on les maintient ainsi généralement pendant une quinzaine de jours ; au bout de ce temps, on donne un second refaisage, de la même manière, dans une cuve semblable, de telle sorte que les peaux qui étaient à la partie inférieure de la première cuve, viendront à la partie supérieure de la seconde. Ces cuves sont alimentées avec des jus frais ; ceux que l'on emploie pour le dernier refaisage seront plus riches que ceux du premier.

On donne même quelquefois un troisième refaisage, en se conformant aux indications qui précèdent.

III. MISE EN FOSSE. — La mise en fosse ou recouchage en fosse, consiste à placer les peaux, à leur sortie des refaisages, dans de grandes cuves en maçonnerie ou en bois et à les maintenir en contact avec une forte proportion de tan pulvérisé jusqu'à ce que le tannage soit complet, c'est-à-dire jusqu'à ce que la peau soit saturée de tanin.

On étend au fond de la fosse une couche de tan en poudre de 10 à 20 cm. ; on étend le premier cuir la chair en dessous, en repliant les pattes et la tête au-dessus de la couche d'écorce qui recouvre ce premier

cuir et en ayant soin de laisser entre la peau repliée et la paroi de la fosse un intervalle de quelques centimètres que l'on remplit d'écorce moulue. Au moment de cette première poudre, la fleur étant très délicate, il faut employer de l'écorce moulue très fin, à raison de 48 à 50 kilos d'écorce pour un cuir de 29 kilos en poils ; elle doit être répandue très uniformément, de manière à ce qu'aucune partie du cuir ne reste maigre. Pour que la fosse monte bien de niveau malgré les replis du cuir, on dispose la deuxième peau en croix avec la première et on continue ainsi pour les autres, en changeant chaque fois la place de la tête. Lorsqu'on arrive à 20 cm. du bord de la fosse, on recouvre la dernière couche de tan d'une couche de tannée (*chapeau*) et on abreuve la fosse. L'abreuvement de la fosse peut se faire soit avec des jus provenant d'autres opérations, soit avec de l'eau. Pour cela, on peut verser le liquide dans un bassin creusé dans le chapeau et que l'on comble ensuite ; ou peut également verser l'eau sur des toiles tendues au-dessus de la fosse ; on peut enfin installer sur un des côtés de la fosse, un conduit en planches formant gouttière et dans lequel on fait couler un mince filet d'eau au fur et à mesure que l'on place les cuirs ; par ce dernier procédé, l'abreuvement a lieu peu à peu et il est terminé lorsque la fosse est remplie.

L'opération que nous venons de décrire constitue la *première poudre* ; elle dure de deux à trois mois pour le cuir à semelles. Au bout de ce temps, on retire les cuirs de la fosse, en ayant soin de bien les balayer et on compose la deuxième fosse ou *deuxième poudre*, on opérant comme pour la première, mais en ayant soin de mettre au fond de la nouvelle fosse, les cuirs qui étaient à la partie supérieure de l'ancienne et en plaçant cette fois la fleur en dessous. La durée de la deuxième poudre est de trois à quatre mois.

A leur sortie de fosse, les cuirs sont mis en pile, balayés et transportés au séchoir. Ils constituent ce que l'on appelle les *cuirs en croûte*.

En résumé, nous voyons donc que dans le procédé de tannage dit à la fosse, on soumet successivement et graduellement la tripe à l'action de solutions de tanin de plus en plus concentrées, au fur et à mesure que le tannage progresse ; on obtient ainsi une répartition uniforme de tanin et une absorption maxima.

Comme durée des opérations dans le cas du cuir lissé, nous avons indiqué :

- 3 semaines pour la basserie ;
- 1 mois à 1 mois et demi de refaisages (deux ou trois opérations) ;
- 2 à 3 mois de première poudre ;
- 3 à 4 mois de deuxième poudre.

Ces nombres ne sont évidemment pas invariables, chaque tannerie adopte des temps différents ; on peut en particulier diminuer la durée de la basserie et des refaisages si l'on veut donner une troisième poudre.

Dans le cas des autres variétés de cuir, la marche générale du tannage est absolument la même, la durée des opérations devra seule changer, suivant la nature et l'épaisseur des cuirs en travail ; c'est ainsi que dans la fabrication du cuir fort, façon de Givet, la durée de chaque poudre est presque doublée, tandis que dans le cas du veau, on pourra la réduire notablement. Nous devons signaler également que dans le cas des cuirs épilés à l'échauffe, le rôle de la basserie est plus simple puisqu'il n'y a pas de chaux à éliminer, et on peut diminuer l'acidité des jusées, en particulier celle de la première cuve.

Le tannage à la fosse peut être effectué à l'aide de la garouille employée seule ou en mélange avec l'écorce, on peut également faire usage d'écorce de pin, de bois de châtaignier et de substances tannantes exotiques mélangées avec l'écorce de chêne.

114. Tannage aux extraits. — Les extraits peuvent être employés pour la fabrication des cuirs, soit pour le tannage aux extraits seuls, soit pour le tannage mixte.

Nous avons déjà signalé qu'on les trouvait dans le commerce sous forme de liquides à 25 ou 30° B^é. Les extraits solides ne sont pas ou peu employés, à l'exception du gambier et du cachou.

a) TANNAGE AUX EXTRAITS SEULS. — Le tannage aux extraits prend beaucoup de développement depuis quelques années, en raison de sa rapidité et de la simplicité d'installation qu'il nécessite. Il peut être mis en pratique soit à l'aide d'une seule cuve, soit à l'aide de plusieurs cuves. Dans le premier cas, on place les peaux en tripe dans la cuve unique, munie d'une coudreuse, on les recouvre d'eau ou de vieux jus, on ajoute un peu d'acide pour les gonfler et on les laisse ainsi pendant un jour. On additionne alors la cuve d'extraits par petites portions, surtout au début, en ayant soin de coudrer après chaque addition. Le premier jour, par exemple, les additions se feront toutes les heures ; elles seront suivies d'un coudrage de 10 minutes puis d'un repos. Pendant la nuit, les peaux seront maintenues en repos. Les jours suivants, les additions d'extrait et les coudrages n'auront plus lieu que trois fois par jour. Si le tannage doit durer plus d'un mois, on se contente d'une seule addition par jour après le premier mois. Les additions d'extrait sont généralement faites avec un liquide ne titrant pas plus de 10° B^é.

Dans cette méthode de tannage aux extraits, de même que dans celles qui vont suivre, il est préférable d'employer au lieu de cuves munies de coudreuses, des cuves dans lesquelles les peaux sont suspendues verticalement; en effet, les peaux tannées aux extraits possèdent généralement la propriété de se creuser pendant le tannage et il est absolument impossible, malgré des cylindrages énergiques, de les rendre planes une fois tannées. Si les peaux sont disposées verticalement pendant le tannage, on n'a pas à redouter un pareil inconvénient; elles se maintiennent bien dressées. Pour cela, on peut les suspendre à des tiges horizontales fixées à un arbre vertical plongeant dans la cuve et animé d'un mouvement de rotation (fig. 86), on peut également les suspendre à des tiges horizontales fixes et agiter le liquide par la partie inférieure (voir fig. 35).

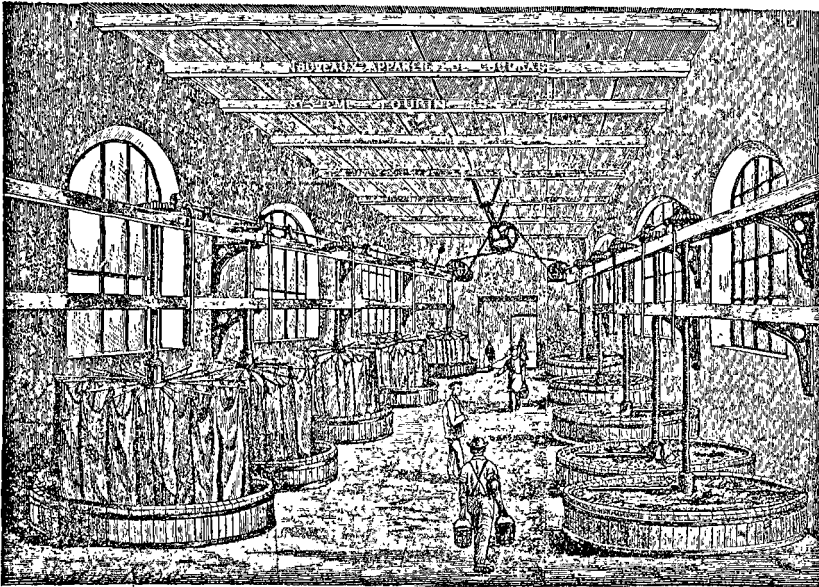


Fig. 86. — Dispositif de Tourin pour le tannage aux extraits.

Si le tannage aux extraits est effectué au moyen de plusieurs cuves, et c'est ce qui a généralement lieu, on fait passer successivement les cuirs dans des cuves contenant des solutions d'extrait de force croissante; autrement dit, on prolonge la basserie jusqu'à obtenir un tannage complet. Il faut employer une douzaine de cuves pour obtenir de bons résultats; lorsque la première cuve ne renferme plus qu'un jus complètement épuisé, elle est vidée; la deuxième cuve devient première et ainsi de

suite. La cuve vidée est remplie à l'aide de la solution la plus concentrée et devient douzième. Il résulte de là que les cuirs passent graduellement dans des jus de plus en plus riches en tanin et que les liqueurs tanniques ne sont abandonnées qu'après avoir été successivement épuisées par douze séries de cuirs de moins en moins tannés.

Il est bien évident que les premières cuves devront être additionnées d'acides ou de jus aigris pour déterminer le gonflement. Si le gonflement est effectué avant le tannage, nous avons dit précédemment qu'il était avantageux de le fixer au moyen de la formaldéhyde avant de placer les peaux au contact des solutions d'extrait qui ont une tendance à le faire tomber. Au lieu de faire passer les cuirs d'une cuve dans l'autre à chaque changement de concentration, on peut suspendre les cuirs dans les cuves, puis faire circuler les jus d'une cuve à l'autre, de manière à ce qu'ils arrivent sur des peaux de moins en moins riches en tanin, au fur et à mesure qu'ils s'épuisent. Dans un assez grand nombre d'usines en France, le *tannage à la flotte* est effectué au moyen de jus d'écorce de chêne que l'on substitue aux extraits, c'est donc une véritable basserie travaillant avec un plus grand nombre de cuves et avec des jus plus concentrés.

b) TANNAGE MIXTE. — Il peut se pratiquer de deux manières différentes, suivant que l'intervention des extraits a lieu au commencement ou à la fin du tannage.

Dans le premier cas, on prépare les peaux en basserie avec des extraits, en forçant sur les dernières cuves, on supprime les refaisages, et on couche en fosse en donnant une ou deux poudres ; autrement dit, on commence par un tannage à la flotte et on finit par un tannage en fosse.

Dans le deuxième cas, on prépare les peaux comme pour le travail à l'écorce de chêne ; au sortir de la basserie, les peaux sont couchées en fosse à la manière ordinaire, avec ou sans refaisages et, au lieu d'abreuver les cuves à l'eau ou avec des jus faibles, on les abreuve avec des solutions d'extraits titrant de 2 à 4° B^é.

On peut également employer des extraits après tannage, dans le but d'augmenter le rendement des cuirs tannés à l'écorce. On fait souvent usage dans ce cas d'extraits de gambier et de cachou, ce tannage complémentaire est effectué au foulon (fig. 87).

EMPLOI DES EXTRAITS SULFITÉS. — Nous avons signalé, à propos de la fabrication des extraits, qu'un certain nombre d'entre eux étaient préparés avec l'intervention du bisulfite de soude, dans le but de les décolorer et de les rendre entièrement solubles dans l'eau. Nous rappellerons par exemple les brevets Lepetit, Doffus et Gansser, dans lesquels

on emploie, pour 300 kilos d'extrait de Quebracho à 25° B^e, jusqu'à 85 et même 100 kilos de bisulfite de soude à 35° B^e. Il était intéressant de savoir si ces extraits sulfités exerçaient une action nuisible sur le cuir et d'examiner si ce dernier renfermait de l'acide sulfurique libre provenant

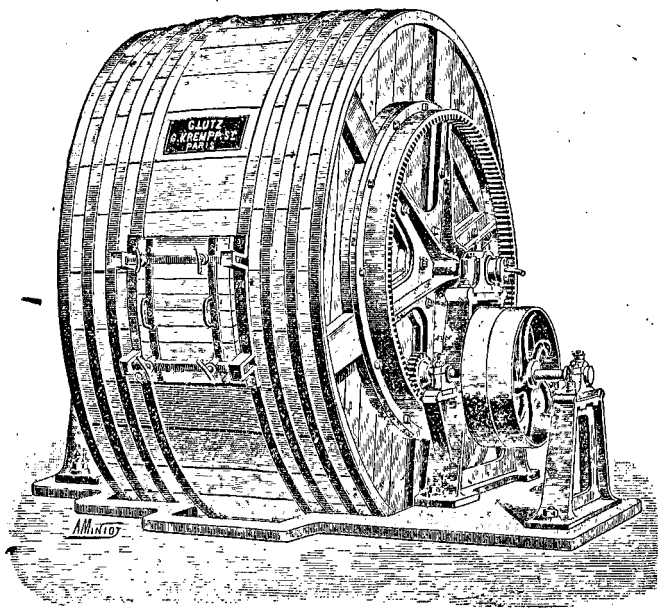


Fig. 87. — Foulon pour tannage complémentaire.

de l'oxydation de l'acide sulfureux du bisulfite. MM. Gordon Parker et Auguste Gansser (1), ont résolu cette question, et il résulte de l'ensemble de leurs recherches, que l'on peut employer des extraits sulfités sans crainte d'obtenir des cuirs cassants; en outre, les produits fabriqués ne contiennent pas d'acide sulfurique libre, ils présentent au contraire une réaction alcaline.

115. Tannage au Sumac. — Les peaux de chèvre et de mouton destinées à être teintées pour la maroquinerie doivent recevoir un tannage qui leur communique une couleur claire, permettant d'obtenir à la teinture des nuances franches. On emploie dans ce cas le sumac comme matière tannante; il fournit des cuirs presque blancs et en outre, sa richesse en matière tannante permet d'effectuer le tannage des

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (nov. 1901) ou *Bull. Synd. gen.* (1902), p. 46.

peaux de mouton ou de chèvre, dans un espace de temps ne dépassant pas huit jours. On opère actuellement dans des cuves munies de coudreuses ou dans des foulons. On placera par exemple dans une cuve 200 peaux de mouton, on remplira d'eau claire, on ajoutera 20 kilos de sumac en poudre, on met la coudreuse en mouvement, puis, toutes les demi-heures, on ajoute 20 kilos de sumac pulvérisé, jusqu'à ce que l'on ait consommé 15 kilos de sumac par douzaine de peaux. On abandonne jusqu'au lendemain où l'on agite un quart d'heure le matin et un quart d'heure le soir, et ainsi de suite pour les autres jours. Au bout de huit jours, les peaux sont tannées. On peut d'ailleurs faire un tannage mixte aux extraits et au sumac ; c'est ainsi qu'à Mazamet, on commence par effectuer un premier tannage à l'extrait de Quebracho pendant trois jours (2 à 4 kilos d'extrait par douzaine de peaux), puis on termine par un tannage au sumac qui dure quatre jours et qui ne consomme plus que 1 à 2 kilos de sumac en poudre par douzaine de peaux.

116. Transformation des cuirs en croûte en cuirs marchands. — A leur sortie des fosses ou des cuves d'extraits et après avoir été séchés, les cuirs tannés sont désignés, comme nous l'avons déjà dit, sous le nom de *cuirs en croûte*. Pour les transformer en cuirs marchands, ils subissent toute une série d'opérations, variables suivant leur destination, parfois très longues et très délicates et constituant dans la plupart des cas ce que l'on appelle le corroyage (Voir Introduction). Dans cet ouvrage, de caractère essentiellement théorique, nous laisserons donc intentionnellement de côté l'étude de la sèche des cuirs et de leur corroyage.

§ 3

RENDEMENTS

La question du rendement, dans la fabrication des cuirs tannés, peut être envisagée à deux points de vue différents, suivant qu'on le destine à établir le prix de revient ou à contrôler la bonne marche de la fabrication.

Nous distinguerons donc dans cette étude :

- 1° Le rendement commercial ou économique ;
- 2° Le rendement normal de fabrication,

117. Rendement commercial ou économique. — Ce rendement exprime simplement, dans une fabrication donnée, le rapport entre le poids du cuir marchand et le poids de la peau brute, ou plutôt le poids de cuir marchand que peuvent donner 100 parties de peau brute ; c'est donc un des facteurs les plus importants de la détermination du prix de revient, dans le cas où la vente du cuir est faite au poids (cuir fort, cuir lissé, etc.).

Il est bien évident que ce rapport ne peut pas fournir d'indications exactes sur la marche de la fabrication, attendu que les différents lots de cuirs frais par exemple arrivant journellement à l'usine ne sont pas identiques ; ils contiennent des quantités variables d'eau, de crotte, de poils, de graisse, de chair, et ces derniers facteurs n'interviennent pas pour la formation du cuir. Aussi, dans une même fabrication, conduite très régulièrement, le rendement économique présente des variations assez notables, qui sont également influencées par la nature du cuir (cuirs ronds ou cuirs plats) et le sexe de l'animal (les rendements des peaux de bœuf sont toujours supérieurs à ceux des cuirs de vaches et de taureaux).

C'est ainsi que dans une tannerie française travaillant en fosse des cuirs *frais* de bœuf et de vache, les rendements économiques ont oscillé entre 43 et 55 0/0, les cuirs fabriqués étant considérés comme *secs de fond* (1). D'après Jettmar (2), ce rendement pour le cuir à semelles varie de 46,2 à 51,1 pour les cuirs frais ; de 61,2 à 67,7 pour les cuirs salés ; de 121,3 à 131,3 pour les cuirs secs.

118. Rendement normal de fabrication. — Comme dans toutes les industries, le rendement de fabrication est rapporté à la matière première la plus coûteuse et par conséquent à la peau. Or, dans cette matière première, une portion seulement, la substance dermique, entre dans la constitution du cuir, aussi, on a été tout d'abord conduit à prendre comme base de la détermination du rendement de fabrication, le poids de la peau en tripe, au moment où elle va entrer en contact avec le tanin. Il est bien évident qu'en opérant ainsi, on est encore soumis à des causes d'erreur importantes ; on conçoit en effet, que la tripe retient des quantités d'eau très variables suivant son gonflement et suivant la nature de l'égouttage auquel elle a été soumise avant le tannage ; on a trouvé par exemple que le rapport entre le poids du cuir sec de fond et le poids de la peau en tripe pouvait varier entre 51 et 66 0/0 pour une fabri-

(1) Dans le commerce des cuirs, on entend par cuirs *secs de fond* ceux qui ne contiennent que 2 à 3 0/0 d'eau. La *sèche marchande* correspond à des cuirs contenant 10 0/0 d'eau.

(2) Jettmar *Leder-Erzeugung*, p. 369.

cation de cuirs de bœuf et de vache tannés en fosse. Pour avoir une base scientifique dans le calcul du rendement de fabrication, il est donc nécessaire d'annuler l'influence très variable de l'eau, en ne considérant que la substance dermique anhydre. Pour l'évaluation du poids de cette substance, on peut opérer de deux manières :

1° Déterminer la quantité d'eau contenue dans la tripe et considérer la différence comme représentant le poids de la substance dermique (les quantités de substances minérales, et en particulier de chaux, restant dans la peau étant négligeables) ;

2° Doser la substance dermique dans le cuir fabriqué.

La première méthode présente de grandes difficultés au point de vue de la prise de l'échantillon moyen, qui, comme nous le montrerons plus loin, devrait être prélevé sur un très grand nombre de peaux et dans des régions très différentes ; il en résulterait des frais journaliers beaucoup trop considérables. Il est beaucoup plus logique d'adopter la deuxième méthode et de doser la substance dermique dans le cuir fabriqué. Ce procédé est le seul exact, il commence à pénétrer dans la pratique industrielle en Angleterre, comme l'attestent les travaux récents de Parker (1) ; nous l'examinerons plus loin.

Dans la plupart des usines, on détermine cependant le poids en tripe. Nous allons étudier les relations qui existent entre ce poids, celui de la peau brute et celui du cuir fabriqué.

I. RELATIONS ENTRE LE POIDS DE LA PEAU BRUTE ET LE POIDS DE LA TRIPE. — Si nous examinons successivement les causes des variations du rapport entre le poids de la peau brute et le poids de la tripe, en négligeant l'influence de la crotte et des surcharges frauduleuses, on constate que ces variations sont dues :

1° Au mode de conservation ;

2° Au mode de préparation de la tripe.

L'influence de la première cause est évidente, et l'on conçoit facilement que les cuirs frais, par exemple, ne doivent pas donner le même poids de tripe que des cuirs secs.

L'influence du mode de préparation de la tripe dépend :

a) *Du reverdissage.* Nous avons vu précédemment que la trempe déterminait un premier gonflement, entraînant une absorption d'eau plus ou moins considérable et par suite une augmentation de poids correspondante. Mais, d'autre part, l'action prolongée du reverdissage détermine des phénomènes de putréfaction grâce auxquels une partie de la peau est détruite.

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1902), p. 838.

b) *Du mode d'épilage.* D'après les expériences faites à l'École de Tannerie de Freiberg (1) et d'après les travaux d'Eitner (2), le rendement en tripe est plus fort dans le cas du pelanage que dans le cas de l'échauffe.

D'après de nombreuses déterminations faites à Freiberg, 100 parties de peau de bœuf en poils, épilée à l'échauffe, donnent de 60 à 78 parties de peau en tripe, tandis que par le pelanage l'on n'obtient que de 68 à 88 parties.

Eitner, se basant sur le travail d'une fabrique, indique des nombres compris entre 68,6 et 78,7 pour l'épilage à l'échauffe et entre 77,6 et 90 pour le pelanage.

Ces différences sont dues à ce que les peaux épilées à la chaux sont plus gonflées et retiennent plus d'eau que celles qui ont été épilées à l'échauffe.

Le tableau suivant, que nous empruntons à Jettmar (3), indique les variations observées dans le poids de tripe suivant l'espèce, le mode de conservation et le procédé d'épilage.

	Qualité de la marchandise		Nombres limites
	première	seconde	
Peaux de bœuf séchées (animaux domestiques ou sauvages), Kips séchés ou plâtrés, soumis à l'échauffe.....	190 0/0	177 0/0	170-210 0/0
Les mêmes soumis aux pelains	215	200	190-235
	Minimum	Maximum	Moyenne
Peaux d'animaux sauvages salées, soumises à l'échauffe.....	85 0/0	115 0/0	98 0/0
Les mêmes, salées et séchées.....	135	165	150
Peaux séchées, kips non plâtrés et petites peaux d'animaux sauvages.....	180	220	200
Kips plâtrés.....	140	180	160
Kips à l'arsenic.....	190	235	220
Veaux séchés et avec tête	180	210	195
Les mêmes (tête coupée).....	150	180	165
Peau de cheval verte	60	80	70
Peau de cheval séchée.....	180	210	195

(1) Jettmar, *loc. cit.*, p. 367.

(2) *Gerb.* (1894), p. 1 et (1897), p. 133.

(3) Jettmar, *loc. cit.* p. 367.

c) *De l'écharnage.* Il est évident qu'un écharnage trop à vif entraîne une diminution dans le poids de tripe.

d) *Du gonflement.* Nous avons fait remarquer que l'absorption d'eau qui l'accompagnait mesurait pour ainsi dire l'intensité du gonflement.

La quantité d'eau retenue par la tripe varie suivant les espèces ; elle est d'autant plus forte que la structure du derme est plus lâche. Le tableau suivant (1) permet de s'en rendre compte.

	Substance dermique	Eau
Tripe de rhinoceros	30 0/0	70 0/0
— de bœuf soumise à l'échauffe	28	72
— — — fortement aux pelains.....	25	75
— de porc.....	23	77
Tripe de bœuf (faiblement soumise aux pelains), tripes de cheval et de kips.....	22	78
Tripe de veau.....	19	81
— de chèvre.....	18	82
— de mouton.....	11	89

Dans une même peau, les différentes régions peuvent présenter des variations dans leur teneur en eau ; le croupon d'une peau de bœuf en tripe contient environ 3 0/0 d'eau en moins que le collet, qui, lui-même, en contient 4 0/0 de moins que les flancs.

e) *De l'égouttage.* Dans une même fabrication, la pesée de la tripe devra toujours être effectuée après un égouttage pratiqué dans les mêmes conditions.

De tout ce qui précède, il résulte que la détermination du poids de la tripe et sa comparaison au poids de la peau brute, peut donner des indications précieuses sur la qualité de la marchandise achetée et sur la marche des opérations préparatoires du tannage. Le poids en tripe permet également de calculer la quantité de matière tannante ou d'extraits nécessaires à son tannage.

II. — RELATION ENTRE LE POIDS DU CUIR FABRIQUÉ ET LE POIDS DE LA TRIPE. — Nous avons déjà signalé que cette relation était assez variable en raison des poids d'eau différents que retient la tripe.

(1) Jettmar, *Leder-Erzeugung*, p. 368.

Eitner cite les exemples suivants fournis par une fabrique de cuir à semelles.

1° Dans le cas de l'épilage à l'échauffe :

Poids de la tripe 0/0 de peau.....	74 6	78	77 5	73 4	68 6	69	78 7
Rendement en cuir 0/0 de peau.....	58 8	55 3	58 6	51 9	50 6	48 7	55 7

2° Dans le cas du pelanage :

Poids de la tripe 0/0 de peau.....	84 0	80 0	89 8	83 5	90 0	84 6	84 7	86 5
Rendement en cuir 0/0 de peau.....	50 9	45 0	51 8	49 4	52 4	51 8	50 4	50 7
Poids de la tripe 0/0 de peau.....	81 9	80 0	77 6	79 5	81 3	78 1		
Rendement en cuir 0/0 de peau.....	49 2	48 4	45 5	47 2	46 0	48 5		

On voit, dit Eitner, qu'il existe des différences assez notables dans le poids en tripe et naturellement aussi dans le poids du cuir tanné, aussi bien pour l'épilage à l'échauffe que pour le pelanage.

119. Rendement rapporté au poids de la substance dermique. — Nous avons dit qu'au point de vue pratique, la détermination du poids de la substance dermique était effectuée sur le cuir fabriqué; il y a lieu de voir immédiatement si ce poids correspond exactement à celui de la substance dermique sèche contenue dans la tripe. D'expériences faites à Freiberg, il résulte que les pertes en substance dermique se produisent surtout dans le cas des tannages de longue durée, pour le cuir à semelles par exemple; elles sont beaucoup plus faibles dans le tannage rapide du cuir à empeignes. Dans le premier cas, le déchet peut atteindre 3 à 4 0/0 de la substance dermique; tandis que dans le second il est inférieur à 1 0/0.

Dans la pratique, on ne tient pas compte de ces pertes et on rapporte tous les résultats au poids de la substance dermique contenue dans le cuir et non au poids de cette substance dans la tripe. D'ailleurs d'après les déterminations faites en fabrique par Parker (1), un tannage de 10 mois pour du cuir à semelles, n'a pas modifié sensiblement la proportion de substance dermique.

DOSAGE DE LA SUBSTANCE DERMIQUE DANS LE CUIR FABRIQUÉ. — Le principe de la méthode est très simple: la peau se compose de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de soufre; la matière tannante renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène (elle ne contient donc

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1902), p. 841.

pas d'azote) ; par suite, plus la substance dermique aura pris de tanin, plus la teneur 0/0 en Az du cuir diminuera, et on peut, par conséquent, se servir du titre en azote pour déterminer la proportion de substance dermique.

On peut admettre que le titre en Az de la substance dermique anhydre et pure a une valeur constante. Cette teneur est égale à :

17,800/0 pour la tripe de bœuf, de cheval et de porc (1 0/0 Az correspond par conséquent à 5,620/0 de substance dermique) ;

17,40 0/0 pour la chèvre, le cerf et le renne (1 0/0 d'Az correspond alors à 5,75 0/0 de substance dermique) ;

17,10 0/0 pour le mouton (1 0/0 d'Az correspond alors à 5,85 0/0 de substance dermique).

On devra donc déterminer le titre en Az du cuir ; il est à remarquer que cette substance contient encore de l'eau et des matières minérales, il faut donc évaluer, d'après les méthodes que nous indiquerons plus loin (1), sa teneur en eau et en cendres et rapporter les dosages d'azote au cuir anhydre et pur ; à cette condition seulement les calculs peuvent être exacts.

Principe. — Le principe du dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl est le suivant : détruire la substance organique du cuir par l'acide sulfurique anhydre en présence du mercure à chaud, de façon à transformer tout l'Az en AzH^3 qui se combinera à l'acide sulfurique. L'ammoniaque, mise en liberté à l'aide d'une solution sodique de sulfure de potassium, est recueillie dans un volume mesuré d'acide sulfurique titré ; par titrage de cet acide avec une liqueur de potasse, on peut calculer la quantité d'ammoniaque absorbée et de là, la quantité d'azote contenue dans le cuir analysé.

Réactifs. — 1° Acide sulfurique concentré pur ou mélange d'acide concentré et d'acide fumant à volumes égaux ;

2° Lessive de soude de poids spécifique, 1,30.

3° Solution de sulfure de potassium contenant 5 0/0 de K^2S ;

4° Mercure métallique pur ;

5° Poudre de zinc ;

6° Acide sulfurique, décime normal (1 cmc. correspond à 0,0017 d' AzH^3 ou 0,0014 d'Az) ;

7° Lessive normale de soude ; 1 cmc. correspond à 0,0017 d' AzH^3 ou 0,0014 d'Az.

Opération. — 0 gr. 600 de la poudre de cuir sont pesés à 1 milligr. près dans un verre de montre taré (on fait en même temps, sur un deu-

(1) Voir, *Analyses des cuirs*.

xième échantillon; une détermination de la teneur en eau et en matières minérales) et versés, au moyen d'un entonnoir, dans un ballon à long col; on ajoute 15 cm³ d'acide sulfurique et 0 gr. 07 de mercure. On penche le ballon sur une toile métallique et on chauffe doucement. Au bout de quelque temps, on élève la flamme et on continue le chauffage en tournant souvent le ballon jusqu'à ce que le liquide, au fond duquel un sel blanc s'est déposé, soit devenu parfaitement incolore. L'opération dure environ une heure et demie à deux heures.

Après refroidissement, on ajoute de l'eau avec précaution pour dissoudre le sel déposé (50 à 75 cmc.) et l'on procède à la distillation.

Pour cela, on introduit dans le ballon 75 cm³ de lessive de soude, 20 cmc. de sulfure de potassium et un peu de poudre de zinc; on le met en communication avec un réfrigérant descendant. Le tube du réfrigérant plonge dans un vase contenant 50 cmc. d'acide sulfurique décime normal et quelques gouttes d'un indicateur approprié (phénolphtaléine ou lakmoïde). Il faut chauffer environ 30 à 40 minutes (le zinc a seulement pour but d'éviter les chocs du liquide alcalin bouillant). Au bout de ce temps, l'ammoniaque du ballon a distillé; on rince avec de l'eau la partie du tube trempant dans l'acide sulfurique et l'on titre le contenu avec une lessive de potasse décime normale, jusqu'à neutralisation.

Calculs. — 0 gr. 600 de cuir pulvérisé sont traités par la méthode Kjeldahl :

L'examen du 2^e échantillon a donné par exemple :

Eau	19,70 0/0
Matières minérales.	0,15 0/0

La proportion de cuir proprement dit (substance dermique et tanin combiné ou non) est donc de 80,15 0/0.

0.600 gr. de cuir à analyser contiennent donc $\frac{80,15 \times 0,6}{100} = 0,4809$ de cuir proprement dit.

Supposons que dans le récipient où l'on a recueilli le distillatum, on ait introduit :

50 cmc. d'acide sulfurique 1/10 normal.

Qu'après distillation, on ait employé pour la neutralisation :

12,9 cmc. de potasse 1/10 normale.

La quantité d'ammoniaque distillée correspond donc à :

$$\begin{aligned} & 37,1 \text{ cmc. d'acide } 1/10 \text{ normal.} \\ & \text{ou } 37,1 \times 0,0017 = 0,06307 \text{ d'AzH}_3. \\ & \text{ou } 37,1 \times 0,0014 = 0,05194 \text{ d'Az.} \end{aligned}$$

0,4809 de cuir proprement dit contiennent donc.	0,05194. d'azote.
80,15 » » »	$0,05194 \times 80,15$ »
	<hr style="width: 100px; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	0,4809

S'il s'agit par exemple de cuir à semelles, nous avons vu précédemment que 1 0/0 d'azote correspond à 3.62 de substance dermique, il en résulte que 80,15 parties de cuir proprement dit renferment :

$$\frac{0,05194 \times 80,15 \times 3,62}{0,4809} = 48,64$$

de substance dermique.

En résumé, la composition du cuir examiné est :

Eau	19,70
Matières minérales. . .	0,15
Substance dermique . .	48,64
Tanin combiné ou non.	31,51
	<hr style="width: 100px; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	100,00

Remarque. — Le mode opératoire que nous venons d'indiquer pour le dosage de l'azote dans le cuir, peut être modifié heureusement, d'après Nihoul (1), en opérant comme suit :

On attaque 0,6 à 0,7 gr. de cuir par 10 cc. d'acide sulfurique concentré. On fait bouillir une demi-heure ; puis, après refroidissement, on ajoute une dizaine de gros cristaux de permanganate de potasse ; on agite, le liquide s'échauffe légèrement et se trouble en se colorant en vert grisâtre ; puis finalement, on chauffe pour décolorer complètement le mélange par la décomposition des composés oxygénés du manganèse sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Le liquide est repris par 250 cc. d'eau, lavage du ballon compris, on ajoute 150 cc. d'une solution de soude caustique à 30 0/0, un poids déterminé de poudre de zinc et on distille pendant 3/4 d'heure ; à peu près la moitié du liquide passe à la distillation.

L'acide sulfurique double décime normal, employé en excès pour recueillir l'ammoniaque, est titré ensuite par une solution équivalente de potasse ou de soude. On emploiera l'indicateur avec lequel on est le plus habitué, la phénolphtaléine étant naturellement exclue.

COEFFICIENT DE RENDEMENT. — Nous désignerons sous le nom de coefficient de rendement C_r , le nombre qui indique combien de parties de cuir tanné (2) peut fournir une partie de substance dermique.

(1) *Bourse aux cuirs de Liège* (1901).

(2) Supposé séché à l'air, c'est-à-dire contenant sa proportion normale d'humidité. Pour des comparaisons très exactes, il serait évidemment nécessaire de doser cette humidité et d'en tenir compte dans l'établissement du coefficient de rendement.

Si un cuir contient 45 parties de substance dermique, son coefficient de rendement sera :

$$C_r = \frac{100}{45} = 2,22$$

Le tableau ci-après dû à Bartel (1) indique les coefficients de rendement pour différentes variétés de cuir ; la 2^e colonne donne, dans chaque cas, le poids de cuir fourni par 100 parties de peau en tripe (voir p. 386).

Si nous désignons sous le nom de *rendement* R_d , le poids de cuir tanné fourni par 100 parties de substance dermique, il suffira, pour le calculer, de multiplier le coefficient de rendement par 100.

$$R_d = 100 \times C_r$$

Dans l'exemple cité précédemment, le rendement ainsi défini sera donc égal à 222.

DEGRÉ DE TANNAGE. — On désigne sous le nom de degré de tannage D_t , le nombre qui indique à combien de parties de tanin sont combinées 100 parties de substance dermique.

Nous indiquerons, en étudiant l'analyse des cuirs, comment on détermine la proportion de *tanin réellement combiné*.

Si nous considérons un cuir à semelles contenant 45,9 0/0 de substance dermique et 29,72 de tanin combiné, son degré de tannage sera :

$$D_t = \frac{29,72 \times 100}{45,90} = 64,8$$

120. Contrôle de la marche du tannage basé sur le dosage de l'azote dans le cuir. — Parker (2) a appliqué la détermination du dosage de l'azote dans le cuir pour suivre, pendant toute la durée du tannage, la marche de la fixation du tanin sur la substance dermique, cela pour les trois principales méthodes de tannage employées en Angleterre.

Le premier tableau se rapporte à un cuir tanné par la méthode ordinaire à l'écorce de chêne pure ; la durée du tannage est d'environ 12 mois.

Le deuxième tableau se rapporte à un cuir tanné par une méthode employée dans l'ouest de l'Angleterre, au moyen d'un mélange de valonées, d'écorces de chêne, de mimosa, de myrobolans, de gambier et d'hémlock ; le tannage dure dix mois.

(1) Jettmar, *loc. cit.*, p. 375.

(2) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1902), p. 838 ou *Collegium* (1902).

Désignation des diverses sortes de cuirs	Coefficients de rendement trouvés	100 parties de tripe donnent en cuir
Cuirs non graissés :		
<i>Cuir à semelles à l'échauffe :</i>		
tannage au tan d'après l'ancien système ..	2 23	62 4
cuir à semelle de l'Allemagne du Nord...	2 56	71 7
divers	2 59	64 1
<i>Cuir à semelles aux pelains :</i>		
« Terzen » autrichiens et cuir de cheval...	2 45	61 3
divers	2 25	56 3
<i>Cuir de vache et cuir à courroie :</i>		
vieux tannage à la fosse.....	2 29	57 3
tannage combiné.....	2 42	60 5
divers	2 36	59 0
<i>Cuirs vernis et à harnais</i>	2 27	56 8
<i>Cuirs à tige :</i>		
de bœuf	2 18	48 0
de kips	2 14	47 1
de cheval	2 24	49 3
de Russie	1 83	40 3
de veau	2 16	41 0
<i>Cuir à courroie</i>	2 55	63 8
<i>Cuir vernis et à harnais.....</i>	2 97	74 3
Cuirs graissés :		
<i>Cuir à tige :</i>		
de bœuf	2 82	62 0
de kips	2 69	59 2
de cheval	3 05	67 1
de Russie.....	1 92	42 2
de veau.....	2 66	50 5

Le troisième tableau représente un tannage mixte de cuir à semelles obtenu à l'aide d'extrait de châtaignier, de gambier et de substances tannantes solides comme les valonées et les myrobolams ; il dure cinq mois.

TABLEAU I

(Tannage à l'écorce de chêne)

Temps	Substance aerique 0/0 de cuir	Tannin 0/0 de cuir	Cendres 0/0 de cuir	Humidité 0/0 de cuir	Degré de tannage	Marche des opérations
Après 24 heures	80 9	2 8	2 3	14 0	3 4	
— 2 jours	79 0	5 1	1 9	14 0	6 4	Les peaux sont en suspension dans de vieux trains de basserie, titrant de 6 à 14° Barkométriques. Elles sont agitées chaque jour.
— 4 —	76 6	7 8	1 6	14 0	10 1	
— 8 —	71 6	13 5	0 9	14 0	18 8	
— 18 —	60 0	25 4	0 6	14 0	42 3	
— 25 —	56 3	29 1	0 6	14 0	51 6	Basserie, 4 semaines, les peaux sont levées chaque jour. Force de la liqueur, 14° à 20° Bk. (Emploi du gambier).
— 32 —	53 1	31 3	0 6	14 0	56 8	
— 46 —	53 4	32 0	0 6	14 0	59 9	Séjour de 6 semaines de refaisages (<i>dusters</i>) ; liqueurs marquant de 20 à 25° Bk. (Emploi de 100 kilogr. d'écorce).
— 88 —	49 0	36 3	0 7	14 0	74 6	
— 102 —	47 3	38 0	0 7	14 0	80 3	1 ^{re} fosse (<i>layer</i>), 2 semaines, liqueur 30° Bk., 200 kil. d'écorce.
— 132 —	46 5	39 9	0 6	14 0	87 6	2 ^e fosse, 4 semaines, liqueur 32° Bk., 200 kilogr. d'écorce.
— 162 —	44 1	41 2	0 7	14 0	93 4	3 ^e fosse, 4 semaines, liqueur 34° Bk., 200 kilogr. d'écorce.
— 192 —	43 4	42 0	0 6	14 0	96 7	4 ^e fosse, 4 semaines, liqueur 38° Bk., 200 kilogr. d'écorce.
— 234 —	42 6	42 8	0 6	14 0	100 4	5 ^e fosse, 6 semaines, liqueur 45° Bk., 200 kilogr. d'écorce.
— 278 —	41 6	43 8	0 6	14 0	105 2	6 ^e fosse, 6 semaines, liqueur 50° Bk., 200 kilogr. d'écorce.
— 290 —	45 3	40 1	0 6	14 0	88 5	Cuir lavé dans un jus faible.
	46 5	38 9	0 6	14 0	83 6	Purgé à la machine.
	47 2	39 2	0 6	14 0	83 0	Brossé à la main.
— 310 —	47 0	39 4	0 6	14 0	83 8	Cuir fini.

TABLEAU II (*Tannage employé dans l'ouest de l'Angleterre*)

Temps	Substance dermique 0/0 de cuir	Tanin 0/0 de cuir	Cendres 0/0 de cuir	Humidité 0/0 de cuir	Degré de tannage	Marche des opérations
Après 1 jour	78 4	4 2	3 4	14 0	5 3	
— 2 —	75 8	8 2	2 0	14 0	10 8	Les peaux sont en suspension dans de vieux trains de basserie, titrant de 10 à 32 degrés barkométriques. Elles sont agitées chaque jour.
— 4 —	74 0	10 4	1 6	14 0	14 0	
— 8 —	65 9	19 1	1 0	14 0	28 9	
— 21 —	58 3	26 8	0 9	14 0	45 9	
— 28 —	53 8	31 3	0 9	14 0	58 1	
— 35 —	51 8	33 4	0 8	14 0	64 4	<i>Basserie</i> : 4 semaines. Force de la liqueur de 35 à 50°. Le gambier est ajouté dans ces bains.
— 56 —	49 2	36 0	0 8	14 0	73 1	
— 88 —	44 2	41 0	0 8	14 0	92 7	<i>Refaisages (dusters)</i> , 4 semaines. Liqueurs marquant de 50 à 55°, additionnées d'écorce de chêne en poudre.
— 112 —	41 0	44 2	0 8	14 0	107 8	
— 126 —	40 8	44 4	0 8	14 0	108 8	<i>Passage à l'Hemlock</i> , 4 cuves, 1 semaine par cuve, force des liqueurs : 55° Bk..
— 147 —	39 6	45 6	0 8	14 0	115 1	
— 177 —	38 0	47 1	0 9	14 0	123 9	<i>1^{re} fosse (layer)</i> , 14 jours, liqueur marquant 60° Bk., 150 kilogr. écorce de chêne et 50 kilogr. myrobolans.
— 208 —	37 2	47 9	0 9	14 0	129 0	
— 238 —	36 5	48 7	0 8	14 0	133 4	<i>2^e fosse</i> , 21 jours, liqueur marquant 60° Bk., 150 kilogr. écorce de chêne et 50 kilogr. myrobolans.
— 270 —	35 9	49 2	0 9	14 0	137 0	
— 300 —	34 7	50 4	0 9	14 0	144 9	<i>3^e fosse</i> , un mois, liqueur marquant 65° Bk., 200 kilogr. écorce de chêne.
— 302 —	38 9	46 2	0 9	14 0	118 4	
	39 7	45 5	0 8	14 0	114 5	<i>4^e fosse</i> , un mois, liqueur marquant 70 Bk., 50 kilogr. écorce de chêne, 200 kilogr. valonées.
	39 6	45 5	1 1	14 0	114 6	
						<i>5^e fosse</i> , un mois, liqueur marquant 75° Bk., 200 kilogr. valonées.
						<i>6^e fosse</i> , un mois, liqueur marquant 80° Bk., 250 kilogr. valonées.
						<i>7^e fosse</i> , un mois, liqueur marquant 90° Bk., 250 kilogr. valonées.
						Cuir lavé dans un jus faible.
						Nettoyé à la machine.
						Cuir fini. Produit après graissage, coloration, cylindrage et séchage.

TABLEAU III (*Méthode moderne de tannage mixte*)

Temps		Substance dérivée 0/0 de cuir	Tannin 0/0 de cuir	Cendres 0/0 de cuir	Humidité 0/0 de cuir	Degré de tannage	Marche des opérations
Après	1 jour	77 5	5 5	3 0	14	7 0	
—	2 —	74 5	10 0	1 5	14	13 4	Les « suspenders » sont agités deux fois par jour. Force des liqueurs : de 10 à 25° Bk.
—	4 —	73 2	11 6	1 2	14	15 8	
—	8 —	61 1	24 0	0 9	14	39 2	
—	16 —	53 2	32 1	0 7	14	60 3	Basserie (<i>Handler-round</i>) ⁿ ; 4 semaines ; les deux dernières cuves fonctionnent comme Refaisages (<i>dusters</i>), elles reçoivent 50 kilogr. de myrobolans et sont renforcées avec du quebracho. Les liqueurs titrent de 30 à 35° Bk.
—	23 —	50 7	34 7	0 6	14	68 4	
—	37 —	45 6	39 8	0 6	14	87 2	
—	45 —	41 6	43 6	0 8	14	104 8	1 ^{re} fosse, 1 semaine. Liqueur marquant 60° Bk. Poudre de mimosa et de myrobolans.
—	60 —	39 3	46 1	0 6	14	117 3	2 ^e fosse, 2 semaines. Liqueur marquant 70° Bk. Poudre de valonées et de myrobolans.
—	81 —	37 8	47 5	0 7	14	126 8	3 ^e fosse, 3 semaines. Liqueur marquant 75° Bk. Poudre de valonées.
—	111 —	37 5	47 8	0 7	14	127 4	4 ^e fosse, 4 semaines. Liqueur marquant 90° Bk. Poudre de valonées.
		38 1	47 3	0 6	14	124 1	Nettoyé à la machine.
—	119 —	35 4	49 9	0 6	14	140 0	Séjour d'une semaine dans une liqueur d'extrait de châtaignier marquant 100° Bk.
—	120 —	38 5	46 7	0 8	14	121 2	Lavage dans une liqueur de sumac pour éclaircir la couleur.
—	136 —	40 8	44 7	0 5	14	109 5	Cuir fini en magasin.

De l'examen des trois tableaux précédents, il résulte que dans les trois méthodes de tannage étudiées, les degrés de tannage ne sont pas identiques :

83,8 dans le cas du tannage à l'écorce de chêne (1^{re} méthode).

109,5 dans le cas du tannage mixte moderne (3^e méthode).

114,6 dans le cas de la 2^e méthode

En outre, si on examine le tableau III par exemple, on constate que le degré de tannage était sensiblement le même après 45 jours

qu'après 136 jours, autrement dit, les lavages et les opérations mécaniques qui font suite au tannage font baisser très notablement la proportion de tanin fixée ; malgré cela, ces opérations sont nécessaires, ou sinon le cuir simplement séché au sortir de la dernière fosse est dur et d'une mauvaise couleur.

Nous voyons donc que, pour une fabrication donnée, le dosage de l'azote dans le cuir, permet de suivre très exactement la marche de la fixation du tanin et constitue un moyen de contrôle parfait qu'il conviendrait d'introduire dans les usines. Il permet en outre de modifier, dans le cours du tannage, la nature et le poids de substances employées, sans que l'on soit obligé d'attendre la fin de la fabrication pour apprécier la marchandise obtenue.

Enfin, cette méthode présente l'avantage de n'exiger que le prélèvement d'échantillons très faibles.

§ 4

ETUDE COMPARATIVE DES DIFFÉRENTES MATIÈRES TANNANTES

121. Puissance de fixation par la substance dermique.

— MM. Youl et Griffith (1) ont étudié comparativement la puissance de fixation de la substance dermique vis-à-vis de douze matières tannantes différentes.

Pour cela, ils expérimentèrent sur des échantillons de peau en tripe aussi identiques que possible, épilés à la chaux dans les mêmes conditions, purgés de chaux au borophénol et enfin lavés à fond.

12 lots de peaux semblables furent soumis à un tannage rationnel à l'aide de jus préparés avec les 12 matières tannantes différentes. Le tannage fut conduit rigoureusement de la même manière, avec des jus de même richesse en tanin (2), renforcés aux mêmes époques avec des proportions de tanin identiques.

Des échantillons étaient prélevés de temps en temps dans chaque lot pour être soumis à l'analyse.

Par le dosage de l'azote dans les échantillons prélevés, MM. Youl et

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1901), p. 426 ou *Bul. Synd. gén.* (1901), p. 455.

(2) Supposé dosé par la méthode à la poudre de peau.

Griffith parent calculer, pour chacun d'eux, la richesse en substance dermique et en tanin de 100 parties de cuir supposé sec.

Les résultats de leurs déterminations sont consignés dans le tableau suivant :

Matières tannantes	Pourcentage après un nombre de jours de :											
	1	3	6	11	22	34	52	79	86	121	Cuir fini	
Valonée	Subst. derm.	96 0	91 9	89 0	83 5	76 2	67 0	60 0	59 4	55 4	51 6	50 6
	Tanin.....	4 0	8 1	11 0	14 5	23 8	33 0	40 0	40 6	44 6	48 4	49 4
Myrobo- lan	Subst. derm.	97 9	93 2	88 1	86 9	82 2	69 6	66 2	63 2	61 3	59 0	58 6
	Tanin.....	2 1	6 8	11 9	13 1	17 8	31 4	33 8	36 8	38 7	41 0	41 4
Ecorce de chêne	Subst. derm.	98 6	94 0	90 1	84 5	80 9	69 4	67-0	59 9	54 6	49 4	47 3
	Tanin.....	1 4	6 0	9 9	15 5	19 1	30 6	33 0	40 1	45 4	50 6	52 7
Mimosa	Subst. derm.	95 6	89 8	86 0	81 5	76 6	68 5	58 8	56 3	54 4	52 4	51 8
	Tanin.....	4 4	10 2	14 0	18 5	23 4	31 5	41 2	43 7	45 6	47 6	48 2
Bois de quebra- cho	Subst. derm.	93 0	89 2	87 6	81 8	72 7	60 3	59 2	57 1	54 9	49 6	48 1
	Tanin.....	5 0	10 8	12 4	18 2	27 3	39 7	40 8	42 9	45 1	50 4	51 9
Extrait de que- bracho	Subst. derm.	95 1	88 6	87 1	82 3	74 7	61 6	58 7	54 2	53 7	48 4	47 5
	Tanin.....	4 9	11 4	12 9	17 7	25 3	38 4	41 3	45 8	46 3	51 6	52 5
Canaigre	Subst. derm.	96 2	91 0	89 0	83 3	70 3	60 1	57 3	56 2	55 8	54 6	53 8
	Tanin.....	3 8	9 0	11 0	14 7	29 7	39 9	42 7	43 8	44 2	45 4	46 2
Extrait de châta- gnier	Subst. derm.	96 0	90 4	89 4	84 2	77 2	66 9	60 2	58 4	56 7	53 0	51 4
	Tanin.....	4 0	9 6	10 6	15 8	22 8	33 1	39 8	41 6	43 3	47 0	48 6
Extrait de bois de chêne non décoloré	Subst. derm.	94 8	90 6	88 4	79 3	72 6	68 3	60 7	56 8	54 5	51 5	50 6
	Tanin.....	5 2	9 4	11 6	20 7	27 4	31 7	39 3	43 2	45 5	48 5	49 4
Hemloch clarifié	Subst. derm.	95 6	92 8	90 2	87 3	74 2	61 2	56 6	54 9	52 1	50 6	50 3
	Tanin.....	4 4	7 2	9 8	12 7	25 8	38 8	43 4	45 1	47 9	49 4	49 5
Extrait d'hemloch	Subst. derm.	96 9	94 2	92 2	86 3	78 6	67 3	61 3	56 4	53 6	52 9	51 0
	Tanin.....	3 1	5 8	7 8	13 7	21 4	32 7	38 7	43 6	46 4	47 1	49 0
Extrait de bois de chêne	Subst. derm.	95 7	89 6	87 0	80 3	73 8	66 1	65 1	58 6	56 4	52 6	50 3
	Tanin.....	4 3	10 4	13 0	19 7	26 2	33 9	34 9	41 4	43 6	47 4	49 7

De l'examen de ce tableau il résulte, qu'au point de vue du pouvoir

de fixation par la substance dermique dans le cuir fini, les différentes matières tannantes peuvent se classer comme suit :

	Tanin total 0/0 de cuir sec
Ecorce de chêne	52,7
Extrait de quebracho	52,5
Bois de quebracho.	51,9
Extrait de bois de chêne décoloré.	49,7
Extrait de bois de chêne non décoloré.	49,4
Hemlock clarifié.	49,5
Valonée.	49,4
Extrait d'hemlock.	49,0
Extrait de châtaignier.	48,6
Mimosa.	48,2
Canaigre	46,2
Myrobolan	41,4

Ce classement est modifié si au lieu de comparer les quantités de tanin fixées par un même poids de substance dermique, nous envisageons la rapidité de cette fixation; c'est ainsi par exemple que le tanin de la canaigre se fixe beaucoup plus rapidement que le tanin de la plupart des autres matières tannantes.

Dans le tableau ci-dessus, nous avons fait intervenir le tanin total, combiné ou non; si on soumet les cuirs précédents à un lavage à l'eau, de manière à éliminer le tanin non combiné, et si l'on dose dans les cuirs lavés la substance dermique d'une part et le tanin d'autre part, on constate que le classement est modifié comme suit :

	Tanin combiné 0/0 de cuir sec
Extrait de quebracho.	49,30
Extrait d'hemlock clarifié.	47,20
Bois de quebracho.	45,10
Mimosa	44,50
Extrait d'hemlock	43,80
Ecorce de chêne	43,71
Canaigre.	43,10
Extrait de chêne décoloré	42,70
Extrait de châtaignier	42,10
Extrait de chêne non décoloré	41,35
Valonée	41,35
Myrobolan.	38,77

Si au lieu de déterminer par le dosage de l'azote les proportions relatives de tanin et de substance dermique dans les différents échantillons de cuir, on pèse successivement la tripe et le cuir brut, on trouve, en considérant leurs poids secs, que les matières tannantes examinées peuvent se classer comme suit :

	Augmentation de poids de 100 parties de peau en tripe supposée sèche
Ecorce de chêne	103,6
Valonée	103,4
Extrait de bois de chêne non décoloré.	102,7
Extrait de bois de bois de chêne	100,7
Extrait de châtaignier.	99,6
Extrait de quebracho.	99,1
Bois de quebracho	98,4
Extrait d'hemlock clarifié.	96,4
Mimosa	94,5
Canaigre.	94,3
Extrait d'hemlock	93,4
Myrobolan.	75,6

En principe, ce dernier classement devrait être identique à celui qui a été établi par le dosage d'azote dans le cuir brut non lavé. D'après les auteurs, les différences seraient dues aux difficultés que l'on éprouve à déterminer exactement les teneurs en peau sèche des différents échantillons de peau humide.

122. Qualité du cuir obtenu. — La qualité des différents tannages, au point de vue commercial, ne peut être appréciée que par une longue pratique ; on admet en général que les tannages à l'extrait de bois de chêne sont supérieurs ; l'écorce de chêne donne un cuir ferme, plein et convenant surtout pour courroies et semelles.

Le tannage à l'hemlock est mis en œuvre également pour courroies et semelles ; le cuir à la valonée est spongieux et ne convient que pour la courroie si l'on fait usage d'une liqueur ayant déjà déposé une grande partie de sa fleur (acide ellagique) ; si la valonée est employée immédiatement, le cuir obtenu est ferme, grâce au dépôt d'acide ellagique sur les fibres.

Le cuir au myrobolan est considéré comme étant très doux et mal rempli ; le cuir au quebracho convient pour les articles à bon marché. Le tannage à la canaigre seule est condamné comme étant le plus pauvre de la série.

Dans la pratique, le tanneur n'utilise généralement pas d'une seule substance tannante, mais d'un mélange de matières tannantes dont les propriétés sont complémentaires ; nous avons déjà signalé au chapitre III les formules de quelques-uns d'entre eux ; ainsi, l'emploi de la canaigre sera utile dans les premières périodes du tannage, en raison de la richesse en acide des jus fermentés ; dans les dernières périodes on se servira du bois de chêne ou de la valonée pour donner de la fermeté et du poids.

IMPERMÉABILITÉ. — En vue de déterminer à quel degré le cuir

tanné résistait à la pénétration de l'humidité, Youl et Griffith ont fait une série d'expériences au moyen d'un cylindre de cuivre mesurant douze pouces sur deux ; à une des extrémités du cylindre se trouvait une fermeture à vis contre laquelle on plaçait un morceau de cuir ; le cylindre était ensuite rempli d'eau froide. La pénétration de l'eau au travers du cuir était observée avec soin et, dès qu'une goutte avait traversé le cuir, on notait le temps nécessaire à la pénétration. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Matières tannantes	Épaisseur du cuir en pouces	Temps de pénétration en minutes
Valonée.	0,25	17
Myrobolan	0,25	60
Ecorce de chêne	0,27	6
Mimosa.	0,25	41
Bois de quebracho	0,25	3
Extrait de quebracho	0,25	2
Canaigre	0,25	9 h. 30
Extrait de châtaignier.	0,22	13
Bois de chêne.	0,31	12
Bois de chêne non décoloré	0,22	9
Essence d'hemlock.	0,27	11
Extrait d'hemlock.	0,25	10

La grande supériorité de la canaigre comme imperméabilité est due très probablement au dépôt d'une forte proportion d'hydrates de carbone contenus dans cette matière tannante et qui, après dessiccation, offrent une grande résistance à la pénétration de l'eau.

123. Résistance à la traction. — Dans le tableau suivant, Youl et Griffith donnent la résistance relative à la traction pour le cuir à semelles et le cuir corroyé.

Matières tannantes	Cuir à semelles brut (Livres par section d'un pouce carré)	Cuir corroyé (Livres par section d'un pouce carré)
Valonée.	2,713	2,982
Myrobolan.	2,882	2,534
Ecorce de chêne.	1,980	2,578
Mimosa.	2,485	3,727
Bois de quebracho.	2,385	3,777
Extrait de quebracho	3,031	3,180
Canaigre	2,236	2,882
Extrait de châtaignier.	3,167	4,411
Bois de chêne.	1,926	2,767
Bois de chêne non décoloré	2,488	3,450
Essence d'hemlock.	2,302	3,130
Extrait d'hemlock	2,584	3,280

124. Couleur du cuir. — Un des caractères communiqués au cuir par la matière tannante et dont l'importance commerciale est assez

grande est la couleur. Beaucoup de substances tannantes très riches en tanin communiquent au cuir une couleur rouge désagréable qui les fait plus ou moins rejeter en tannerie ; parmi celles-ci nous devons citer le dividivi et la garouille. Le tableau suivant, tiré du traité de Jettmar, indique cette couleur pour les principales substances tannantes.

Substances tannantes	Employé en tannerie	Couleur de la coupe du cuir
Extrait solide de quebracho.	Pour toutes sortes de cuirs.	Rouge désagréable.
Vallonée (Drillo).	Pour cuir à semelle.	Gris-verdâtre.
Algarobille.	Principalement pour le cuir de dessus.	Jaune clair.
Dividivi.	Pour le cuir de dessus.	Rouge désagréable.
Ecorce de mimosa.	Pour cuir à semelle et de vache.	Rougeâtre.
Canaille.	Pour cuir de dessus et cuir à courroie.	Orange.
Myrobolam.	Pour le cuir de dessus.	Clair.
Extrait liquide de châtaignier.	Pour le cuir à semelle.	Rougeâtre.
Knoppem.	Pour le cuir à semelle.	Brun.
Rove.	Pour le cuir à semelle.	Clair.
Vallonée.	Particulièrement pour le cuir à semelle.	Gris-verdâtre.
Extrait de bois de chêne.	Pour le cuir à semelle.	Jaune clair.
Sumac de Sicile.	Pour toutes sortes de cuir	Verdâtre clair.
Garouille.	Pour le cuir à semelle.	Jaune-rougeâtre.
Extrait d'écorce de sapin.	Pour le cuir à semelle et de dessus.	Brun.
Cayota.	Pour le cuir à semelle.	Rougeâtre.
Bois de quebracho.	Pour toutes sortes de cuirs.	Rouge.
Tan de sapin.	Pour toutes sortes de cuirs.	Rougeâtre clair.
Tan de chêne.	Pour toutes sortes de cuirs.	Brun jaune clair.

Youl et Griffith ont recherché l'action de la lumière sur la couleur des différents tannages. Des échantillons étaient partiellement couverts pour éviter l'exposition à la lumière tandis que l'autre partie était librement exposée au soleil pendant six mois, d'avril à novembre. Les tannages les moins influencés par la lumière sont ceux d'extrait de bois de chêne décoloré et non décoloré. Puis vient l'extrait de châtaignier, suivi de près par

la valonée. Le tannage à l'écorce de chêne se fonce légèrement. Les deux tannages au quebracho sont considérablement foncés ; les deux tannages à l'hémloch le sont plus qu'on ne pouvait l'attendre d'un tannage qui n'est pas très clair au début. La canaigre et le mimosa, tous deux clairs au début, foncent très fortement par exposition à la lumière ; c'est là d'ailleurs un des caractères de tous les tanins de la série du catéchol.

§ 5

ANALYSE COMPLÈTE DES CUIRS (4)

125. Préparation du cuir pour l'analyse. — Pour obtenir un bon échantillon moyen, il ne faut pas employer un morceau quelconque ; mais, autant que possible, plusieurs morceaux pris de divers côtés, dans le noyau, le collet, les flancs. Les différentes régions d'une même peau se distinguent nettement les unes des autres comme composition, et il est absolument nécessaire de prendre les échantillons de la manière indiquée ; si, pour une cause quelconque, il était impossible de le faire, il faudrait effectuer la prise d'essai dans le collet, des analyses antérieures ayant montré que cette partie se rapproche le plus de la composition moyenne. On emploie au moins 100 gr. de cuir pour l'analyse.

Le cuir doit être d'abord coupé en petits morceaux, puis passé dans un moulin spécial et réduit complètement en poudre laineuse. Si le cuir est trop gras, la trituration ne peut être effectuée, il faut le réduire en morceaux aussi petits que possible. Avant la pesée de chaque essai, il faut mêler avec soin la poudre de cuir.

126. Détermination de la teneur en eau. — Pour cela, on place 10 gr. de cuir pulvérisé ou coupé dans une capsule, et on porte le tout à 100-105°, jusqu'à poids constant, ce qui se produit au bout d'un jour ou deux. La perte de poids du cuir indique l'eau qui y était contenue ; on obtient facilement par le calcul le titre 0/0. La teneur moyenne en eau du cuir non graissé (lissé, cuir à semelles) s'élève à 18 0/0 et celle

(4) Cette méthode est établie dans ses grandes lignes, d'après les indications du Dr Paessler, de Freiberg. Voir *Bul. Synd. gen.* (1900) p. 843. Voir également Schröder : *Gerberei chemie*.

du cuir gras (courroies, cuir à harnais, cuir à empeignes), dépend du titre en graisse et peut être calculée, suivant von Schröder, par la formule :

$$E = \frac{1800 (100 - G)}{8200 + 18 (100 - G)}$$

E est la teneur en eau du cuir gras, G représente la quantité de graisse contenue dans 100 parties. Exemple : si le cuir contenait 10,56 0/0 de graisse, le titre moyen en eau serait :

$$E = \frac{1800 (100 - 10,56)}{8200 + 18 (100 - 10,56)} = 16,41$$

Si le titre en eau moyen du cuir tanné non graissé est fixé à 18 0/0, il descendra à 15,50 0/0, pendant la saison sèche et chaude, et pendant les mois froids et humides, il montera à 20,50 0/0, donnant comme fluctuation $\pm 2,50$ 0/0.

Pour les différentes saisons, nous aurons alors :

Hiver : (décembre-février)	20,00 0/0
Printemps : (mars-mai).	16,50 —
Été : (juin-août).	16,30 —
Automne : (septembre-novembre).	18,00 —

Pour le cuir gras les fluctuations sont en général plus minimales et ne dépassent pas ± 2 0/0.

Remarque. — La pesée de la substance pour les autres déterminations, doit, si possible, avoir lieu en même temps que le commencement de la détermination de l'eau ; dans le cas contraire, le cuir en poudre doit être enfermé dans un flacon hermétiquement clos et à l'abri de l'air.

127. Détermination de la teneur en cendres et recherche de la charge du cuir. — Pour déterminer la quantité de matières minérales contenues dans le cuir, on emploie le cuir coupé en morceaux dont la teneur en eau est déjà connue ; le cuir pulvérisé ne convient pas, car, pendant la mouture, il peut tomber de petites parcelles de fer, ce qui induirait en erreur.

Dans une capsule de platine portée au rouge, puis refroidie à l'exsiccateur et tarée, on met environ 10 gr. du cuir, qu'on calcine complètement. Comme la réduction du cuir en cendres n'a lieu que très lentement, il est bon d'arrêter le chauffage de temps en temps et de projeter, après refroidissement, de petites portions d'azotate d'ammoniaque sur le fond

de la capsule, puis de chauffer à nouveau avec précaution jusqu'à calcination complète des substances organiques et disparition des parcelles de carbone. La capsule refroidie à l'exsiccateur est alors pesée ; le poids de cendres ainsi obtenu est rapporté à 100 gr. de cuir.

Le titre en matières minérales du cuir normal oscille entre 0,30 et 2 0/0 ; il est naturellement moindre dans le cuir à l'échauffe que dans celui à la chaux. Une contenance de plus de 1,50 0/0 indique en général un nettoyage imparfait (élimination insuffisante de la chaux), ou un apprêt du cuir avec des substances minérales (argile, etc.) ; une teneur en cendres supérieure de 2 0/0 indique une charge du cuir.

Dans ce dernier cas, on a alors intérêt à connaître la substance qui a servi à charger (chlorure de baryum, sulfate de baryte, sel marin, sulfate de magnésie, azotate et acétate de plomb, etc.) Ces substances sont recherchées par les méthodes connues.

128. Détermination de la teneur en graisse. — Pour déterminer le titre de graisse, on traite 20 gr. de cuir moulu dans l'appareil d'extraction de Soxhlet jusqu'à complet déplacement de la graisse par le sulfure de carbone. L'opération doit durer au moins 3 à 4 heures ; au bout de ce temps, on peut admettre que toute la graisse se trouve en solution dans le sulfure de carbone ; pour s'en assurer, on fait tomber quelques gouttes de sulfure de carbone sortant de l'appareil sur une feuille de papier blanc et on observe s'il reste une tache graisseuse lorsque le sulfure est évaporé.

Après avoir éliminé la plus grande partie du sulfure de carbone par distillation, on fait passer complètement le résidu dans une capsule de porcelaine tarée, en lavant le récipient avec un peu de sulfure de carbone. On évapore à sec au bain-marie et on porte à l'étuve à 100 — 105° jusqu'à poids constant, ce qui nécessite 10 à 12 heures ; de l'augmentation du poids de la capsule et de la quantité de cuir employée on peut déduire facilement le titre 0/0.

La teneur en matières grasses du cuir non graissé varie entre 0,20 et 1,50 0/0 (de cuir sec) ; dans les vaches tannées aux nouveaux procédés, il va jusqu'à 3 0/0. Le titre des autres cuirs importants est indiqué plus loin.

Le cuir dégraissé est mis dans une capsule de porcelaine jusqu'à évaporation totale du sulfure de carbone ; on termine par un chauffage prudent au bain-marie.

La substance ainsi obtenue sert à la détermination des matières extractives.

129. Détermination des matières extractives ou teneur en matières tannantes et non tannantes lavables à l'eau.

— Le cuir résiduel obtenu dans l'opération précédente est placé dans l'appareil de Koch ; il est traité comme pour l'extraction d'une matière tannante (1). Après que la poudre de cuir a été ramollie par l'eau pendant 12 heures, on procède à l'extraction à la température ordinaire, en 1 h. 1/2 ou 2 heures, avec 4.000 cm³ d'eau. Le cuir humide restant dans l'appareil est enlevé en évitant autant que possible les pertes, on exprime l'eau restante par pression entre deux feuilles de papier-filtre et on sèche à la température ordinaire. Cet échantillon de cuir résiduaire peut encore servir pour la détermination de l'azote.

400 cm³ du liquide extrait (correspondant à 8 gr. de cuir) sont réduits à 200 cm³ au bain-marie dans une capsule.

On évapore dans une capsule de platine pesée, 50 cm³ de cette solution (correspondant à 2 gr. de cuir) ; le résidu est séché et pesé. On incinère et on pèse à nouveau ; on obtient ainsi : 1° le total des matières extractives ; 2° les cendres ; 3° par différence, le total des matières extractives organiques. Le poids et la nature des cendres permet d'ailleurs de reconnaître si le cuir a été chargé avec des matières minérales solubles (chlorure de baryum, sel marin, etc.)

100 cm³ de la solution concentrée sont traités comme d'habitude, pour l'élimination de la matière tannante, avec de la poudre de peau et la quantité des substances non tannantes est trouvée par évaporation de 50 cm³ du liquide épuisé. La quantité de matières tannantes est égale à l'extrait total moins les cendres et les matières non tannantes. Le 0/0 est alors facile à calculer.

La perte au lavage est très différente suivant les cuirs, ainsi, pour des cuirs normaux non chargés, elle se monte à :

	0/0 de cuir séché à l'air	0/0 de cuir séché à fond
Cuir à semelle. . . .	3 à 20	3,50 à 24
Cuir à courroie. . . .	3 à 10,5	3,50 à 12
Cuir à empeigne. . . .	3 à 9	3,50 à 9

130. Détermination de la teneur en cuir proprement dit.

— Après l'élimination de l'eau, de la graisse, des matières solubles, il ne reste plus que la substance du cuir pure, composée de tanin combiné à la peau. Cette substance peut être calculée indirectement en retranchant de 100 la somme des titres en eau, et en matières minérales, grasses et extractives.

(1) V. *Dosage du tanin.*

Par exemple, si l'on a :

Eau	18,00 0/0
Matières minérales	0,46
Matières grasses	0,49
Matières extractives	{ Tannantes 3,86 Non tannantes 2,97 <hr/> 23,78

Le titre en cuir pur s'élève donc à :

$$100 - 23,78 = 74,22$$

131. Teneur du cuir proprement dit en tannin et substance dermique. — Cette détermination est basée sur le dosage de l'azote dans le cuir pur ; on opère comme nous l'avons indiqué à propos du rendement.

Des résultats obtenus on peut en conclure :

- 1° Le *coefficient de rendement* et le *rendement* du cuir examiné ;
- 2° Le *degré de tannage*.

132. Déterminations complémentaires. — **DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE LIBRE DANS LE CUIR.** — Cette détermination présente une grande importance, car la présence d'acide sulfurique *libre* dans le cuir nuit à sa conservation. Les cahiers des charges des adjudications de la guerre et de la marine limitent à 0,25 0/0 l'acide sulfurique libre contenu dans les cuirs, cet acide étant exprimé en SO^3 .

On a proposé quatre méthodes de dosage ;

1° *La méthode de Maljean et Balland* (1), qui consiste à déterminer successivement l'acide sulfurique total et l'acide sulfurique combiné ; par différence on en conclut l'acide libre.

On opère de la manière suivante : une première prise d'essai est arrosée d'une solution de soude à 1 0/0 ; on évapore, sèche et calcine. Les cendres sont reprises par l'acide nitrique et, dans la solution filtrée, on dose l'acide sulfurique total par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en le précipitant sous forme de sulfate de baryte.

Une deuxième prise d'essai est simplement calcinée sans addition de soude ; le résidu est repris par l'acide nitrique et, dans la solution filtrée on dose l'acide sulfurique combiné.

2° *La méthode de F. Jean* (2), qui consiste à extraire l'acide sulfurique

(1) *Compt. Rend.* (1894), p. 119 et 913.

(2) *Rev. Chim. Analyt.* (1895), p. 3 et 13.

de la poudre de cuir dans un appareil de Soxhlet, au moyen d'alcool absolu. Afin d'entraîner plus facilement l'acide sulfurique libre, l'auteur recommande de dissoudre dans l'alcool un peu d'alcali. On distille ensuite le liquide alcoolique et on dose l'acide sulfurique dans le résidu, à l'état de sulfate de baryte.

3° *La méthode de Procter et Searle* (1); on pèse 3 grammes de cuir que l'on introduit dans une capsule de platine de 100 cmc. ; on les imbibe d'un excès de solution normale décime de carbonate de soude. On évapore le liquide, on dessèche le résidu, puis on le calcine au rouge naissant. Quand les matières organiques sont détruites, on laisse refroidir, puis on ajoute 30 cmc. de solution décime normale d'acide chlorhydrique et l'on chauffe jusqu'à dissolution aussi complète que possible du produit, ce qui dure 5 à 10 minutes.

La solution filtrée, si c'est nécessaire, est titrée au moyen de la solution normale décime de soude, en employant le méthyl-orange comme indicateur coloré. Par différence, on connaît la quantité de soude employée à la saturation de l'acide sulfurique libre et il suffit, pour en connaître le pourcentage, de multiplier le résultat par le facteur 0,1633.

4° *La méthode de Schraeder* (2). On met dans un ballon 20 gr. de cuir pulvérisé avec 760 cmc. d'une solution renfermant 30 cmc. d'acide chlorhydrique de densité 1,125 par litre. On abandonne pendant 24 heures à 30-40°. Après refroidissement, la liqueur est complétée à 1000 cmc. et filtrée.

On prélève 250 cmc. de cette liqueur (correspondant à 5 gr. de cuir), on les évapore à sec, le résidu est humecté avec 25 cmc. d'une solution de carbonate de soude à 10 0/0, puis évaporé à nouveau et incinéré. Le résidu est dissous dans de l'eau chlorhydrique, on filtre et on dose l'acide sulfurique dans la liqueur par le chlorure de baryum.

Ces méthodes ont été soumises à une étude comparative par Paessler et Procter (3) et de ce travail il résulte que la méthode de Balland et Maljean est la seule qui puisse être employée pour la recherche de l'acide sulfurique libre dans les cuirs, à la condition de tenir compte dans le calcul des résultats, de l'acide sulfurique provenant du soufre renfermé dans la matière albuminoïde du derme. Dans la première détermination (acide sulfurique total), après calcination en présence de soude, ce soufre se transforme en sulfate de soude qui est dosé; dans la deuxième détermination (acide sulfurique combiné), la calcination étant faite en

(1) *Rapp. sur les travaux présentés au 5^e Congrès* (1901), p. 60.

(2) *Bull. Synd. gén.* (1900), p. 917.

(3) *Rapport sur les trav. présentés au 5^e Congrès* (1901), p. 60.

l'absence de soude, le soufre brûle et se dégage. Il résulte de là, que la méthode de Balland et Maljean peut indiquer de l'acide sulfurique libre dans des cuirs qui n'en contiennent pas ; aussi, d'après les déterminations de Paessler et Sluyter (1), il faut retrancher, en moyenne, du résultat obtenu par cette méthode, 0,17 de SO^3 pour 100 gr. de cuir sec, cette quantité correspondant au soufre contenu dans la substance dermique.

Voici, en effet, les résultats trouvés par Paessler et Sluyter au moyen de la méthode de Balland et Maljean, pour des cuirs obtenus sans l'intervention d'acide sulfurique.

	Moyenne							
SO^3 total.....	0 147	0 156	0 206	0 172	0 199	0 167	0 206	0 179
SO^3 combiné...	0 027	0 041	0 038	0 037	0 046	0 051	0 033	0 039
SO^3 libre.....	0 120	0 115	0 168	0 135	0 153	0 116	0 172	0 140

Les cuirs expérimentés contenant 18 0/0 d'eau.

Remarque. — MM. Parker et Gansser (2) ont recherché, à l'aide de la méthode de Procter et Scarle, si le cuir tanné à l'aide des extraits sulfités contenait de l'acide sulfurique libre, provenant de l'oxydation de l'acide sulfuroux. De leurs recherches, il résulte qu'il n'en est rien et que les cuirs tannés à l'aide d'extraits sulfités présentent une réaction alcaline, en admettant évidemment que l'on n'ait pas employé d'acide sulfurique pour les gonfler ou les purger de chaux.

2° DOSAGE DES MATIÈRES SUCRÉES DANS LE CUIR. — Ce dosage est effectué sur la liqueur provenant de l'épuisement à l'eau du cuir et utilisée en partie pour la détermination des matières extractives.

On prélève 400 cme. de cette liqueur (correspondant à 8 gr. de cuir), on les évapore jusqu'à 100 cme., on ajoute 10 cme. de sous-acétate de plomb (3). On filtre et on précipite 50 cme. du liquide filtré par 5 cme. de solution de sulfate de soude. On filtre à nouveau et on opère le dosage du sucre sur 40 cme. de la nouvelle solution, en employant 60 cme. de liqueur de Fehling étendus de 45 cme. d'eau au lieu de 60.

Les 40 cme. sur lesquels on opère, représentent 2,6446 grammes du cuir analysé. Comme en général les cuirs normaux non empesés contiennent au plus 0,1 0/0 de sucre, parfois même quelques centièmes seulement, on voit que le poids de cuivre réduit est très faible. Pour une teneur de 0,1 0/0 de sucre, le poids de cuivre réduit est de 6,3 milligrammes. Il est de 52,2 milligrammes pour une teneur de 1 0/0.

(1) *Rapport sur les trav. présentés au 5^e Congrès (1901)*, p. 65.

(2) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1901), p. 1085 ou *Bull. Synd. gén.* (1902), p. 16.

(3) Pour la teneur des liqueurs et le détail du dosage, se reporter au Chap. IV, § 1.

Pour les cuirs non empesés, l'exactitude du dosage n'est donc pas très grande ; mais dans le cas actuel, ce n'est qu'un faible inconvénient, surtout lorsqu'on cherche uniquement à savoir si le cuir a été empesé ou non à la glucose. Pour les cuirs empesés, qui contiennent 2 0/0 de ce corps, le poids de cuivre réduit s'élève à 111,6 milligrammes.

Pour une teneur de 9,4 0/0 de sucre, la table que nous avons donnée précédemment (chap. IV, § 4) n'est plus d'aucun usage ; il faut donc opérer sur moins de 40 cmc. de la liqueur obtenue après filtration du sulfate de plomb.

D'ailleurs, pour une teneur anormale en sucre, la méthode que nous venons de décrire ne peut rien indiquer de précis par elle-même.

Dans ce cas, c'est en comparant entre elles la teneur en sucre, la teneur en matières tannantes et non tannantes contenues dans l'extrait aqueux, que l'on peut se rendre compte du degré d'adultération du produit.

3° RÉSISTANCE A LA TRACTION, A LA CASSURE ET A L'USURE. — Les cuirs destinés aux travaux de force, comme les cuirs à courroie par exemple, doivent posséder une certaine résistance à la traction. D'après Villon, un bon cuir de bœuf offre une résistance de 3 kilogr. par millimètre carré de section ; le cuir de vache 2 k. 500 et le cuir de veau 2 kilos.

L'essai de la résistance des cuirs se fait à l'aide de machines dynamométriques spéciales, dans lesquelles le cuir se trouve soumis à une force de traction progressive et à un allongement lent jusqu'à rupture. L'allongement d'un bon cuir est régulier ou à peu près jusqu'à la rupture (1).

La résistance des cuirs à la cassure constitue une propriété importante à étudier. D'après Jasseron (2), les cuirs forts de bonne qualité doivent pouvoir se courber, fleur en dehors, sur un rouleau dont le diamètre est égal à dix fois leur épaisseur, sans que la fleur se casse. Quant aux cuirs lissés, on peut réduire le diamètre à huit fois l'épaisseur. Si l'incurvation du cuir est poussée plus loin, la fleur se brisera ; lorsque le cuir est de bonne qualité, la déchirure sera très oblique à la surface et n'affectera que la fleur, sans pénétrer profondément dans le derme ; lorsque le cuir est défectueux (acide, trop battu, surpris à la basserie, fermenté en fosse, mal séché, etc.), il aura une fleur très cassante ; les déchirures, d'ailleurs nombreuses, seront presque perpendiculaires à la surface, et si on prolonge l'incurvation, elles affecteront la profondeur du derme, dont les fibres altérées se briseront (3).

(1) Voir descript. des appareils d'essai dans Villon, p. 473, ou Jettmar, p. 343.

(2) *Etude sur la fabrication des cuirs*, p. 302.

(3) Pour les autres variétés de cuirs, voir Jasseron, *loc. cit.* p. 304, 305, 306.

La résistance du cuir à l'usure est une des qualités les plus essentielles dans certains cas. Mieux le cuir est tanné, plus son tissu est ferme et serré et moins il est hygrométrique, moins il s'usera par le frottement. On peut employer l'appareil de Jasseron (1) pour déterminer ce facteur.

4° DÉTERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DES CUIRS (2). — 1° Dans les cuirs non refendus et bien dérayés, l'épaisseur est très variable suivant la nature du cuir et suivant la nature de l'animal qui l'a fourni. Ainsi, dans une peau de bœuf ou de vache, l'épaisseur près de la raie du dos est assez régulière du rein au collet; elle est plus forte sur la croupe, plus faible dans le collet. Cette épaisseur augmente encore latéralement sur les hanches, alors qu'elle diminue latéralement au collet; puis, lorsqu'on approche des flancs, on trouve le cuir moins épais du côté des aines, sur les fesses et en avant des jambes, on peut ainsi dans une même peau, trouver des épaisseurs différant entre elles de 3 millimètres.

Le cuir de taureau présente des particularités tout à fait différentes; il est moins épais sur les reins et plus fort dans le collet; il est presque toujours plus épais dans le ventre qu'à la partie intermédiaire, à quelque distance de la raie du dos. C'est d'ailleurs dans les parties les plus épaisses que ce cuir est plus creux, alors que les parties les plus épaisses du bœuf et de la vache sont les plus nerveuses.

Dans le veau, le cuir est plus épais du côté du collet qu'à l'arrière; toutefois les flancs sont moins épais que le dos. 2° Dans les cuirs refendus,

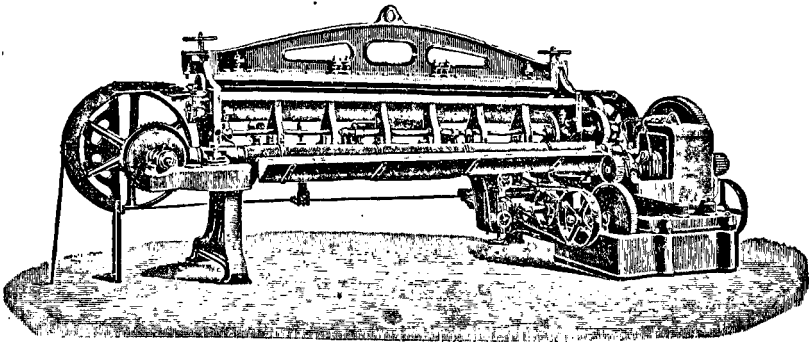


Fig. 88. — Machine à refendre le cuir en tripe.

si le refendage a eu lieu en tripe (fig. 88), l'épaisseur est généralement assez irrégulière, par suite de la différence d'élasticité par compression

(1) *loc. cit.* p. 208.

(2) Jasseron, *loc. cit.* p. 263.

des différentes parties de la peau. C'est une des raisons qui font préférer le refendage en tanné (fig. 89), car celui-ci permet d'obtenir une bien plus grande régularité, étant donné que le cuir tanné se comprime moins

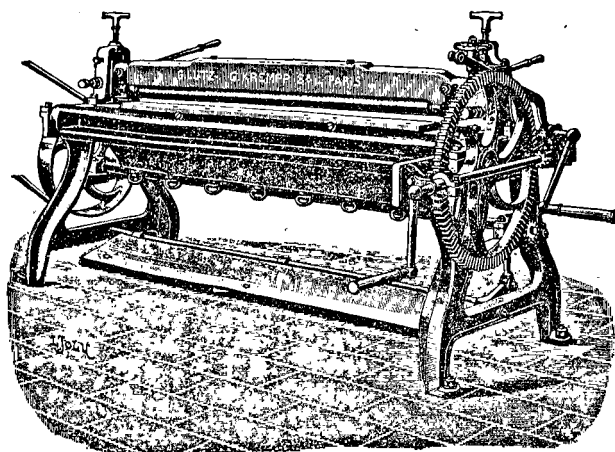


Fig. 89. — Machine à refendre le cuir en tanné.

que la peau en tripe. On peut arriver à ne pas avoir sur toute l'étendue d'un coupon des différences d'épaisseur de plus de 3 dixièmes de millimètres avant les opérations de corroierie et de 5 dixièmes après.

La mesure de l'épaisseur des cuirs s'effectue généralement à l'aide des appareils de Bossière (fig. 90 et 91).

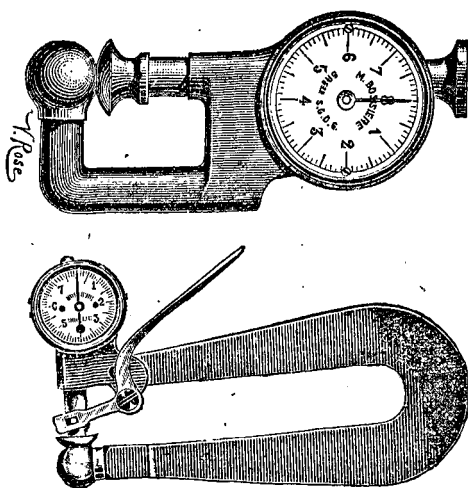


Fig. 90 et 91. — Appareils de Bossière pour déterminer l'épaisseur des cuirs.

5. DÉTERMINATION DE LA SURFACE DES CUIRS. — Cette détermination s'effectue généralement à l'aide de machines spéciales permettant de lire rapidement sur un cadran la surface de la peau soumise à l'essai (fig. 92).

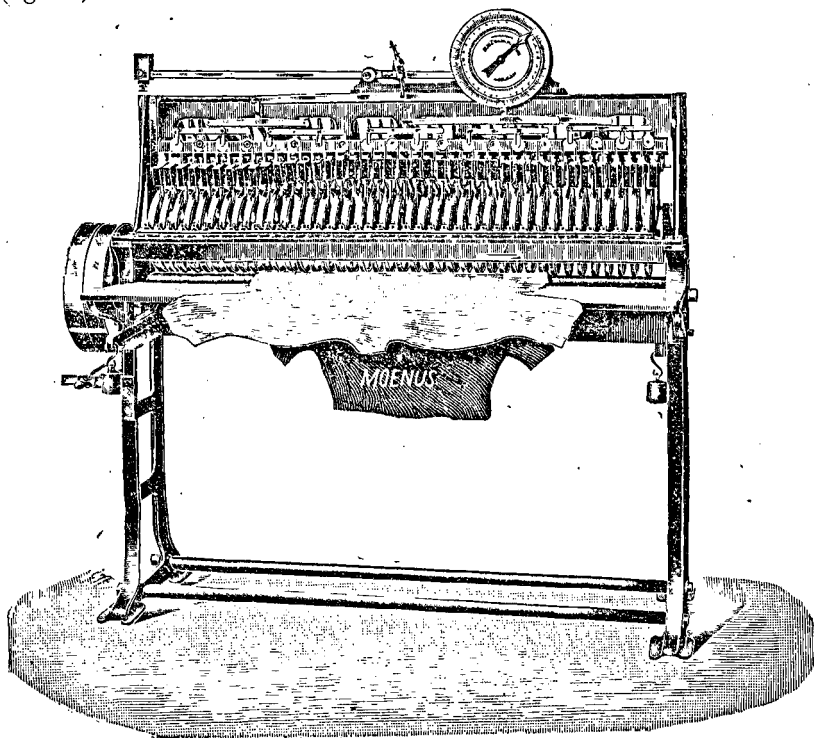


Fig. 92. — Machine à mesurer la surface des cuirs.

Nous donnons ci-joint les résultats des analyses d'un certain nombre de cuirs, effectuées par Von Schröder.

	Cuir à semelle à l'échauffe, tannage au chêne pur, ancien système		Cuir à semelle à l'échauffe et à la chaux, tannage au chêne et au pin, ancien système		Cuir à semelle à l'échauffe et à la chaux, nouveau système, à l'aide de matières tannantes et de bains plus riches en tanins	
	Composition moyenne	Limites	Composition moyenne	Limites	Composition moyenne	Limites
Eau.....	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Matières minérales.....	18 00	0 33	18 00	0 45	18 00	0 47
Graisse.....	0 50	0 13	0 62	0 16	0 76	1 44
Matières extractives { Tannantes.....	3 48	1 94	3 43	4 25	5 57	7 95
{ Non tannantes.....	2 27	1 16	2 55	1 42	2 92	2 06
{ Tanin.....	30 50	27 80	29 75	26 29	31 16	34 56
{ Subst. dermique.....	44 89	41 74	45 28	40 53	40 96	36 74
Substance du cuir	100 00		100 00		100 00	
Perte au lavage.....	5 75	3 47	5 98	3 81	8 49	5 20
Matières tannantes totales.....	33 98	30 96	33 18	29 50	36 73	32 11
Az. dans la substance du cuir.....	10 60	10 05	10 75	9 97	10 11	9 47
Az. dans le cuir.....	7 99	7 43	8 06	7 43	7 29	6 54
Calcul du rendement.....	222 8	203 9	220 8	200 4	244 1	220 5
Degré de tannage.....	67 9	58 1	65 7	53 1	76 1	59 4
Sucre.....	0 13	trace	0 43	trace	0 13	0 05
Acide sulfurique.....	0 099	0 040	0 120	0 041	0 126	0 190
Chaux.....	0 093	0 010	0 423	0 076	0 432	0 061
100 parties de la substance du cuir sèche contiennent : { Tanin.....	40 45		39 61		43 20	
{ Subst. dermique.....	59 55		60 39		56 80	

	Cuir à semelle de l'Allemagne du Nord		Terzes autrichiens tannés à l'écorce (Cuir de vache pour semelles)		Terzes autrichiens tannés à la noix de galle, à la valonnée ou au myrobolan (Cuir de vache pour semelles)	
	Composition moyenne	Limites	Composition moyenne	Limites	Composition moyenne	Limites
Eau	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Matières minérales.....	18 00	0 47	18 00	0 33	18 00	0 82
Graisse.....	0 58	0 16	0 67	0 28	1 13	1 43
Matières extractives	5 27	4 56	4 91	4 44	7 38	0 85
{ Non tannantes.....	4 03	2 47	3 28	2 89	6 61	7 38
{ Tanin.....	32 58	30 87	27 40	25 96	29 38	26 75
{ Subst. dermique.....	39 10	35 67	45 00	44 04	36 52	34 78
	100 00		100 00		100 00	
Perte au lavage.....	9 30	7 08	8 19	7 82	13 99	11 02
Matières tannantes totales.....	37 85	35 43	32 31	31 46	36 76	32 88
Az. dans la substance du cuir.....	9 71	9 21	11 06	10 76	9 87	8 97
Az. dans le cuir.....	6 96	6 35	8 01	7 84	6 50	6 19
Calcul du rendement.....	256	244 8	222 2	219 0	273 8	246 5
Degré de tannage.....	83 34	74 7	72 9	56 8	80 4	66 0
Sucré.....	0 23	0 16	0 33	0 25	0 85	0 32
Acide sulfurique.....	0 475	0 246	0 157	0 142	0 101	0 076
Chaux.....	0 105	0 072	0 069	0 062	0 087	0 057
100 parties de la subs- tance du cuir sèche	45 45		37 87		44 55	
contiennent: { Tanin.....	54 55		62 13		55 45	
{ Subst. dermique.....						

	Vache Tannage au chène, au pin ou chène et pin, ancien système		Vache Nouveau système à l'aide de matières tannantes et bains plus riches en tannin		Vache Système anglais	
	Composition moyenne	Limites	Composition moyenne	Limites	Composition moyenne	Limites
Eau.....	18 00	0/0	48 00	0/0	0/0	0/0
Matières minérales.....	0 74	0 53	4 18	0 30	18 00	0 57
Graisse.....	0 70	0 20	0 95	0 19	0 89	0 16
Matières extractives	3 37	2 46	5 27	3 47	4 83	3 49
{ Tannantes.....	2 60	1 47	3 35	1 18	8 64	5 18
{ Non tannantes.....	30 15	25 98	30 91	25 36	5 45	3 28
{ Tannin.....	44 44	40 84	40 34	35 22	27 44	23 18
{ Subst. dermique.....	400 00	48 59	400 00	45 11	37 75	30 81
Perte au lavage.....	5 97	3 39	8 62	4 79	14 09	9 94
Matières tannantes totales.....	33 52	29 90	36 18	29 35	36 08	33 54
Az. dans la substance du cuir.....	10 60	9 54	10 08	9 19	10 31	9 68
Az. dans le cuir.....	7 91	7 27	7 18	6 27	6 72	6 19
Calcul du rendement.....	225 0	244 5	247 9	221 7	264 9	237 6
Degré de tannage.....	67 8	56 0	76 6	60 0	72 7	64 8
Sucré.....	0 22	trace	0 32	trace	0 31	0 05
Acide sulfurique.....	—	—	—	0 035	0 162	0 081
Chaux.....	—	—	—	0 112	0 473	0 080
100 parties de la subs- tance du cuir sèche contiennent:	40 45	—	43 47	—	42 08	—
{ Tannin.....	59 55	—	56 63	—	57 92	—
{ Subst. dermique.....	—	—	—	—	—	—

	CUIR A COURROIE ALLEMAND PLUS ANCIEN SYSTEME				CUIR A COURROIE ANGLAIS, BELGE ET RUSSE			
	Non graissé		Graissé		Non graissé		Graissé	
	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites
Eau.....	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Matières minérales.....	18 00	—	15 70	—	18 00	—	15 84	—
Graisse.....	0 44	0 22	0 39	—	0 84	0 32	1 47	—
Mat. extractives { Tannantes.....	3 90	2 10	3 43	4 52	5 34	3 17	7 90	2 48
Non tannantes.....	1 79	0 57	5 06	—	2 44	1 02	3 27	—
Tanin.....	29 99	26 27	26 41	—	28 68	24 99	33 23	—
Subst. du cuir { Subst. dermique.....	45 06	41 85	39 70	—	43 88	38 31	48 60	—
	100 00	—	100 00	—	100 00	—	100 00	—
Perte au lavage.....	5 69	3 16	40 27	—	7 78	4 19	10 52	—
Matières tannantes totales.....	33 89	30 94	37 17	—	34 02	28 80	38 55	—
Az. dans la substance du cuir.....	10 69	9 77	11 32	—	10 76	9 54	11 72	—
Az. dans le cuir.....	8 02	7 45	8 63	6 33	7 81	6 82	8 65	5 78
Calcul du rendement.....	221 9	206 3	238 9	232 1	227 8	205 8	261 0	8 44
Degré de tannage.....	66 6	57 3	66 6	—	65 4	51 9	86 8	210 9
Sucre.....	0 42	trace	0 65	—	0 17	trace	0 50	—
Acide sulfurique.....	—	—	—	—	—	—	—	—
Chaux.....	—	—	—	—	—	—	—	—
100 parties de la substance du cuir sèche con- tiennent { Tanin.....	39 94	—	—	—	39 53	—	—	—
Subst. dermique.....	60 06	—	—	—	60 47	—	—	—

	VACHE A EMPÊGNÉ						KIPS					
	Non graissé			Graissé			Non graissé			Graissé		
	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites
Eau.....	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Matières minérales.....	18 00	—	14 60	—	0 47	—	18 00	—	0 47	—	14 62	—
Graisse.....	0 82	0 22 — 1 62	0 49	—	18 89	—	0 82	—	0 89	—	18 60	—
Mat. extractives { Tannantes.....	3 52	1 07 — 6 44	2 86	41 16 — 33 03	3 43	—	3 43	1 74 — 4 42	2 58	—	4 49	22 21
{ Non tannantes.....	1 77	1 02 — 3 12	1 46	—	2 13	—	2 13	1 42 — 3 18	1 75	—	3 18	—
{ Tannin.....	28 97	26 84 — 32 09	24 20	—	28 03	—	28 03	25 08 — 32 59	23 05	—	32 59	—
{ Subst. dermique.....	46 29	42 70 — 50 73	37 50	—	47 42	—	47 42	41 61 — 52 47	39 01	—	52 47	—
	100 00		100 00		100 00		100 00		100 00		100 00	
Perte au lavage.....	5 29	2 93 — 9 26	4 32	—	5 26	—	5 26	3 16 — 7 28	4 33	—	7 28	—
Matières tannantes totales.....	32 49	28 71 — 35 94	27 06	—	31 16	—	31 16	26 82 — 34 34	25 63	—	34 34	—
Az. dans la substance du cuir.....	10 82	10 34 — 11 64	10 82	—	11 49	—	11 49	10 28 — 12 04	11 49	—	12 04	—
Az. dans le cuir.....	8 44	7 60 — 8 73	6 68	5 17 — 8 0	8 44	—	8 44	7 94 — 9 34	6 94	—	9 34	6 24
Degré de rendement.....	216 0	203 9 — 234 2	266 5	221 4 — 344 3	210 9	—	210 9	190 6 — 224 2	256 5	—	224 2	231 8
Degré de tannage.....	64 5	52 9 — 72 2	64 5	—	59 4	—	59 4	47 8 — 73 8	59 4	—	73 8	285 3
Sucré.....	0 16	trace — 0 31	0 12	—	0 37	—	0 37	trace — 1 22	0 30	—	1 22	—
Acide sulfurique.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chaux.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100 parties de la substance du cuir sèche contiennent :	39 21	—	—	—	37 14	—	37 14	—	—	—	—	—
{ Tannin.....	60 79	—	—	—	62 86	—	62 86	—	—	—	—	—
{ Subst. dermique.....		—	—	—		—		—		—		—

	CHEVAL				VEAU			
	Non graissé		Graissé		Non graissé		Graissé	
	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites	Compo- sition moyenne	Limites
Eau.....	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Matières minérales.....	18 00	—	13 20	—	18 00	—	14 67	—
Graisse.....	1 06	0 29	0 80	—	0 74	0 24	0 61	—
Mat. extractives { Tannantes.....	3 44	1 76	2 66	18 62	4 03	1 46	48 50	12 15
{ Non tannantes.....	1 77	1 04	2 27	—	4 61	0 66	3 28	—
{ Tannin.....	30 97	25 14	1 29	—	28 95	22 58	1 32	—
{ Subst. dermique.....	43 27	38 88	32 82	—	45 85	39 66	37 77	—
	100 00		100 00		100 00		100 00	
Perte au lavage.....	4 88	3 47	6 07	—	5 64	2 61	4 60	—
Matières tannantes totales.....	34 08	28 44	35 23	—	32 98	25 93	27 43	—
Az. dans la substance du cuir.....	40 47	9 25	10 47	—	10 91	9 20	10 91	—
Az. dans le cuir.....	7 88	6 92	5 84	4 53	8 16	7 06	6 72	5 66
Calcul du rendement.....	225 9	199 1	304 8	242 2	218 1	196 5	262 1	225 3
Degré de tannage.....	70 0	50 4	70 0	—	63 2	43 4	93 5	—
Sucre.....	0 42	trace	0 17	—	0 45	trace	0 48	—
Acide sulfurique.....	—	—	—	—	—	—	—	—
Chaux.....	—	—	—	—	—	—	—	—
100 parties de la substance du cuir séché con-	41 48	—	—	—	38 71	—	—	—
tiennent: { Tannin.....	58 82	—	—	—	61 29	—	—	—
{ Subst. dermique.....								
{ Subst. dermique.....								

CHAPITRE VI

TANNAGE MINÉRAL

§ 1

HONGROYAGE

133. Fabrication des cuirs hongroyés. — Les cuirs hongroyés ou cuirs façon de Hongrie sont des cuirs forts, qui, au lieu d'avoir été tannés, sont travaillés avec l'alun et le sel puis imprégnés de suif. Ils offrent beaucoup de résistance et de souplesse et sont presque exclusivement employés pour les gros harnais de campagne et de fatigue.

La fabrication s'effectue toujours à partir des peaux fraîches de bœuf ; exceptionnellement, on emploie les peaux de vache pour la confection des lanières servant à coudre les courroies.

Les peaux de bœuf, après avoir été écornées, fendues en deux bandes, légèrement écharnées, sont soumises au *rasage*, qui a pour but d'enlever le poil sans employer la chaux. Ce rasage s'effectue sur le chevalet, à l'aide d'un couteau spécial (faulx).

Après une trempe de 24 à 36 heures, les peaux sont soumises à l'action de la solution d'alun et de sel qui est désignée sous le nom d'*étouffe*.

Pour 100 kilos de peau, on emploie :

9	kilos d'alun,
5	— de sel marin,
100	— d'eau (1).

On place 6 bandes pliées en deux dans une cuve de dimensions convenables, on ajoute 30 litres d'étouffe, et l'ouvrier foule les peaux, pieds nus, à coups de talon, de manière à pousser les peaux vers une extré-

(1) Ces proportions sont indiquées par Villon, *loc. cit.*

mité de la cuve, puis il fait demi-tour et foule tous les plis l'un après l'autre, en faisant redescendre les peaux vers l'autre extrémité. Il recommence trois fois de suite cette double manœuvre dont l'ensemble constitue une eau.

On donne successivement quatre eaux dans la même cuve, mais en soutirant le liquide résiduaire après chaque opération et en remplaçant par une étoffe de plus en plus chaude ; l'ensemble des quatre eaux constitue un *encuvage*. Le travail de l'ouvrier fouleur est pénible, on peut le supprimer en employant des cuves spéciales désignées sous le nom de *balanceuses mécaniques*.

Après la quatrième eau, on plie les bandes en quatre et on les place dans des baquets contenant de l'eau ayant déjà servi à l'encuvage. On les laisse 24 heures et on les culbute, c'est-à-dire qu'on les place dans un nouveau baquet en retournant la pile et on les abandonne huit jours.

On procède alors au *repassage*, qui comprend une série d'opérations identique à la précédente, c'est-à-dire que l'on donne 4 eaux, on met en baquets et on effectue deux culbutages à 8 jours d'intervalle.

On laisse égoutter les cuirs, on les fait sécher incomplètement, on les redresse par un passage au laminoir, puis on les fait sécher à fond.

Les cuirs sont alors soumis au *travail de grenier*, qui a pour but de les assouplir par un piétinement méthodique, il s'effectue en deux opérations constituant le *travail de première* et le *travail de dernière*.

Le travail de grenier étant très pénible, il est préférable de l'effectuer à l'aide de la machine de Tourin ; celle-ci consiste en une série de 12 cylindres de bois verticaux convenablement disposés, mobiles autour de leur axe et entre lesquels on fait circuler les bandes de manière à les soumettre successivement à un dérompage, à une compression et à une extension.

On procède alors à la *mise en suif* ; celle-ci s'effectue dans une étuve constituée par une pièce close pourvue d'un foyer à charbon de bois au-dessus duquel sont disposées des perches en forme de pyramide. On étend les bandes sur ces perches. On allume le foyer et on ferme l'étuve jusqu'à ce que les peaux aient perdu leur humidité. Lorsqu'elles sont suffisamment sèches, on ouvre l'étuve, on l'aère et on effectue la mise en suif. Pour cela, les bandes sont placées sur une table et, à l'aide d'un morceau de couverture de laine appelé *gipon*, on les enduit de suif fondu en insistant surtout sur le côté chair et de manière à employer 1,5 kilogramme de suif par bande. La mise en suif peut également être effectuée dans un foulon ou encore en plongeant les cuirs dans un bain de suif fondu à la vapeur à 50°.

On facilite ensuite la pénétration du suif par un étuvage à la température de 50°.

Au sortir de l'étuve, les cuirs sont empilés, essuyés sur fleur et sur chair à l'aide d'un gipon sec, placés à cheval sur des perches, la fleur en dessous, puis exposés à l'air pendant un jour. Ils sont enfin placés en pile au magasin.

Les cuirs hongroyés destinés à l'administration militaire doivent contenir, d'après le cahier des charges

de 0 à 10 0/0 d'eau,
de 10 à 15 0/0 d'alun,
de 0 à 5 0/0 de sel,
de 25 à 33 0/0 de suif.

Lorsqu'ils contiennent un excès de sel, ils deviennent très hygrométriques, on dit qu'ils *pleurent*.

134. Action de l'alun et du sel sur la peau. — a) *Action de l'alun sur la peau.* Si l'on soumet la peau à l'action d'une solution d'alun de potasse, on constate facilement que le sulfate d'alumine intervient seul au point de vue de la fixation; le sulfate de potasse ne joue aucun rôle, il reste intégralement dans la dissolution.

Quant au sulfate d'alumine, on n'a pas encore élucidé d'une manière nette quel était le mécanisme de son action.

Tout d'abord, il convient de déterminer quelle est la nature du composé fixé par la peau.

D'après *Knapp et Reimer* (1), il se précipite sur la fibre dermique un sel basique d'alumine et il reste dans la dissolution un sel plus acide que le sel normal.

Eitner (2) émet l'opinion absolument contraire, il prétend que le sel d'aluminium fixé par la peau est plus acide que le sel normal.

Mills et Sawers (3) ont étudié les produits obtenus par l'action de la gélatine en gelée sur quelques sels de chrome et d'aluminium; les résultats de leurs expériences sont si variés qu'il est impossible d'en déduire une loi générale.

Le *D^r Philipp* (4) combat la manière de voir d'Eitner. D'après lui, le sulfate d'alumine subit, dans le tannage à l'alun, une décomposition hydrolytique partielle en acide et en base qui sont fixés séparément par

(1) *Dingler's* (1866), p. 311; (1872), p. 358.

(2) *Gerb.* (1896), p. 14; (1890), p. 71.

(3) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1895), p. 252.

(4) *Zeitsch. f. ang. Chem.* (1877), p. 680. Voir également pour l'étude de la dissociation des sels d'aluminium: *Ley. Zeitsch. f. physik. Chem.* (1899), p. 193 et *Bruner. Zeitsch. f. physik. Chem.* (1900), p. 133.

la peau. La base mise en liberté, c'est-à-dire l'alumine provenant de cette décomposition, est intégralement fixée par la fibre dermique tandis qu'une partie seulement de l'acide est retenue par la peau, une autre portion restant dans la dissolution.

On conçoit donc que le sel retenu par la peau est constitué, comme nous le verrons également dans le tannage avec les sels de chrome, par un sel basique. Le sel neutre d'alumine est dissocié en alumine et acide sulfurique, l'alumine insoluble est fixée intégralement par certains groupes d'atomes de la molécule de substance dermique, une partie de l'acide sulfurique est retenue par d'autres groupements.

On peut prévoir que la basicité du sel fixé dépendra de la concentration de la liqueur de sulfate d'alumine, elle sera d'autant plus grande que la liqueur sera plus concentrée ; en effet, dans des solutions étendues, la petite quantité d'acide sulfurique mise en liberté pourra être intégralement absorbée par la peau, tandis que dans les liqueurs concentrées, une partie restera dans la dissolution.

D'ailleurs, si on soumet à un lavage la peau ayant subi l'action d'une solution concentrée de sulfate d'alumine, on constate qu'il y a à la fois départ d'acide sulfurique et d'alumine, mais le premier corps est beaucoup plus facilement entraîné que le second, de telle sorte que la basicité du sel restant sur la fibre est encore augmentée. Les cuirs tannés à l'alun ne résistant pas à l'action de l'eau, ils peuvent servir à la fabrication de la colle et de la gélatine au même titre que les peaux fraîches. Knapp a fait des essais pour rendre ce tannage plus résistant en transformant l'alumine fixée en un savon insoluble. Le *Castor* et le cuir de *Lappa* se fabriquent actuellement aux Etats-Unis par une méthode basée sur ce principe ; le cuir obtenu offre une grande résistance à l'eau et est très solide (1).

La dissociation du sulfate d'alumine par la substance dermique entraîne comme conséquence un gonflement notable dû à la fixation de l'acide sulfurique.

b) Action de l'alun en présence du sel. Nous avons déjà signalé que sous l'action du sel marin employé seul il y avait gonflement de la peau et que ce gonflement était encore plus accentué si on remplaçait le sel par un acide. Nous savons également que dans un mélange de sel et d'acide, la peau, au lieu de se gonfler, se contracte énergiquement et la quantité d'acide fixé augmente ; il se produit une déshydratation de la substance dermique (2). Si les peaux ainsi traitées sont séchées, elles

(1) Procter. *Castor Lectures*.

(2) Körner a tenté d'expliquer ces phénomènes, voir *Beitragen* (1899), I, p. 33 et (1900), II, p. 20. Voir également Procter, *loc. cit.*

donnent un cuir blanc, qui, après avoir été étiré et assoupli, ne diffère pas par son aspect du cuir aluné ordinaire.

Ceci étant posé, si nous plongeons une peau dans un mélange d'alun et de sel, le sulfate d'alumine de l'alun est décomposé en acide sulfurique et alumine qui sont fixés séparément par la peau ; en présence de l'acide sulfurique, la peau tendrait à gonfler, mais ce gonflement est empêché par la présence du sel qui intervient comme nous venons de l'indiquer. En outre, en présence du sel, la quantité d'acide et, conséquemment, la quantité de base fixées sont augmentées. On peut donc admettre que le tannage au moyen de l'alun et du sel est dû : 1° à l'action déshydratante du sel en présence d'acide sulfurique ; 2° à la combinaison de l'alumine avec la substance dermique.

135. Essai de l'alun. — Comme la forme cristalline et l'aspect de l'alun constituent une garantie suffisante de sa pureté, on se borne, dans la plupart des cas, à une recherche qualitative du fer et de l'acide sulfurique libre.

Pour rechercher l'*acide sulfurique*, on se sert de la teinture de bois de campêche qui devient jaune pâle en présence de l'acide libre et rouge violet foncé au contact de sels neutres (alun, sulfate d'alumine).

Il est important d'examiner, soit au point de vue de la mégisserie, soit au point de vue de la teinture, quelle est la teneur approximative de l'alun en fer ; on peut même dire que la valeur commerciale de l'alun dépend surtout de la quantité de fer qu'il renferme, la présence de ce dernier corps pouvant occasionner de graves accidents de fabrication.

Il suffit généralement de faire un essai colorimétrique en employant comme réactifs soit le sulfocyanure, soit le ferrocyanure de potassium et en comparant les teintes obtenues à des teintes types préparées à l'aide de liqueurs ferriques de composition connue.

Si on emploie le ferrocyanure de potassium, on doit régler la dilution de la liqueur d'alun de manière à ce que la teneur en fer soit suffisamment faible pour que l'on n'ait pas de précipité de bleu de Prusse, mais simplement une coloration bleue comparable à celle des types.

136. Analyse des bains de hongroyage. — L'analyse d'un bain de hongroyage formé d'alun de potasse et de sel, avant usage, nécessite simplement les dosages de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique par les méthodes ordinaires. Des calculs simples permettent, au moyen de ces résultats, de trouver les quantités d'alun de potasse cristallisé et de sel existant dans le bain. Si celui-ci a déjà été mis en tra-

vail, il faut ajouter aux deux déterminations précédentes, le dosage de l'alumine, pour avoir une idée de la composition du bain.

Dans le cas où l'on emploie l'alun d'ammoniaque à la place de l'alun ordinaire, on peut effectuer rapidement l'analyse des bains de hongroyage *neufs* par la méthode suivante due à F. Jean (1).

Pour cela, on filtre une portion du bain, on mesure 10 cc. du liquide clair, qu'on passe dans un verre à expérience placé sur une feuille de papier blanc; on ajoute 20 cc. d'eau et on colore le liquide avec quelques gouttes de teinture de tournesol sensible; puis à l'aide d'une burette graduée réglée avec une solution ammoniacale demi-normale, on verse la solution alcaline, jusqu'à ce que le mélange vire au bleu net, sans laisser de teinte rouge.

Le nombre de centimètres cubes de solution alcaline employés pour le titrage, multiplié par 8,333, donne la quantité d'alun d'ammoniaque cristallisé par litre de bain.

Pour déterminer la teneur du bain en chlorure de sodium, on passe dans le ballon jaugé de 100 cc. le liquide ayant servi pour le titrage de l'alun; on rince le verre avec de l'eau distillée que l'on passe dans le ballon jaugé, et on complète avec de l'eau distillée le volume à 100 cc.

Sur 5 cc. de mélange, qu'on étend de 20 cc. d'eau, on titre le chlore au moyen de la solution normale de nitrate d'argent, en présence de quelques gouttes de chromate de potasse. Le point final du titrage est indiqué par la coloration rougeâtre que prend le précipité blanc de chlorure d'argent; il suffit de multiplier par 11,68 le nombre de centimètres cubes de solution d'argent employés, pour connaître la teneur en chlorure de sodium par litre de bain.

Remarque. — Bien qu'il y ait 0 gr. 264 d'acide sulfurique (SO_3) combiné à l'alumine dans 1 gr. d'alun d'ammoniaque cristallisé, le titrage ne correspond qu'à 0 gr. 240 d'acide sulfurique saturé; on ne pourrait donc calculer la teneur en alun d'après la quantité d'acide sulfurique saturé, et il faut avoir recours à un facteur déterminé expérimentalement.

En opérant dans les conditions indiquées plus haut, ce facteur est 0,0833; c'est-à-dire que 1 cc. de solution ammoniacale demi-normale correspond à 0 gr. 0833 d'alun cristallisé.

(1) *Ann. Chim. analyt.* (1899), p. 239.

§ 2

MÉGISSERIE

137. Fabrication des cuirs mégissés. — Les peaux travaillées en mégisserie sont utilisées pour la ganterie et pour la chaussure fine. Pour la ganterie, on emploie les peaux de chevreau, d'agneau, de poulain; pour la chaussure, on fait usage du veau, de la chèvre, du mouton.

On mégisse également quelquefois les peaux de toutes espèces qui doivent conserver leur poil et qui sont employées pour la confection des tapis : peaux de mouton, de chèvre du Thibet, etc.

Les peaux destinées à être mégissées, après avoir été reverdies, sont ébourrées à l'aide d'un mélange d'orpin et de chaux (mouton, agneau, chevreau) ou à l'aide du sulfure de sodium (veau, chèvre) ou enfin par la chaux. Dans les deux premiers cas, l'ébourrage est suivi d'une mise en chaux.

Les peaux sont ensuite mises au confit de crotte de chien, écharnées, lavées à l'eau tiède, façonnées sur fleur pour éliminer la crasse et le mort-poil, rincées à nouveau et placées dans un confit de son. Elles sont alors égouttées sur le chevalet à l'aide du couteau rond et on procède à l'*habillage*.

L'*habillage* consiste à plonger les peaux dans une *nourriture* composée d'un mélange d'eau, d'alun, de sel, de farine et de jaune d'œuf. Les proportions à employer sont variables suivant les usines et suivant la nature des peaux travaillées.

Villon (1) indique les proportions suivantes :

Eau	15 parties.
Alun	9 »
Sel	2 »
Farine	6 »
Jaune d'œuf.	1/2 »

Eitner (2) donne les indications suivantes pour 100 peaux d'agneau :

	Légères	Moyennes	Fortes
Farine	5 à 6 livres	7 à 9 livres	10 à 12 livres.
Alun	2 à 2 1/2 »	3 à 3 1/2 »	4 à 6 »
Sel	1/3 du poids de l'alun.		
Œufs	6 à 7 œufs pour chaque livre de farine.		
Eau	1 litre à 1 litre 1/2 pour chaque livre de farine.		

(1) *Loc. cit.*

Bul. Synd. gén. (1904), p. 122.

Pour le veau mégi, les proportions sont généralement rapportées au poids de la peau en tripe et l'on compte :

10 0/0	du poids de la peau pour l'alun.
2 0/0	» » le sel.
20 0/0	» » la farine.
8 0/0	» » jaune d'œuf.

Pour confectionner la nourriture, on dissout à chaud l'alun et le sel dans l'eau, on laisse refroidir jusqu'à ce que la solution soit très légèrement tiède. On pétrit d'autre part la farine et le jaune d'œuf de manière à obtenir une pâte homogène dans laquelle on verse en agitant la solution d'alun et de sel.

L'habillage des peaux peut être effectué soit au foulon, soit au turbulent ; il dure environ une demi-heure. On reconnaît que l'opération est terminée en prenant quelques cuirets et en les regardant au jour, on ne doit voir aucun endroit translucide, ils doivent être parfaitement blancs et opaques. On laisse alors reposer quelques heures, puis on les porte au séchoir à une température de 35° C. de manière à les sécher rapidement.

Les peaux sèches sont alors dures et racornies ; pour leur redonner leur souplesse, on les humecte d'eau, on les foulonne et on procède alors à l'*ouverture* de la peau à l'aide d'un outil spécial appelé *palisson* ou à l'aide de la machine à palissonner dans le cas des peaux fortes.

On sèche les peaux de fond, on les passe une seconde fois sur le palisson et enfin, dans le cas du veau et du mouton, on égalise le côté chair par le *dolage*, opération qui consiste à les soumettre à l'action d'une meule recouverte d'émeri.

138. Théorie de la mégisserie. — a) Relativement au rôle de l'alun et du sel, on peut se reporter à la théorie du hongroyage. Nous avons vu en particulier, que le rôle du sulfate de potasse contenu dans l'alun était absolument nul ; aussi, dans certaines usines, on substitue le sulfate d'alumine à l'alun, ce qui permet de réaliser une légère économie (1).

L'emploi des sels basiques d'alumine, à la place des sels normaux, a été breveté par Bertram Hunt en 1850, mais il n'a pas reçu de consécration pratique. Ces sels basiques, obtenus par addition de soude aux sels

(1) On trouve actuellement dans le commerce des sulfates d'alumine assez purs, de formule $Al^2(SO^4)^3 + 18 H^2O$ et contenant par conséquent 50 0/0 de sulfate d'alumine anhydre ; l'alun ordinaire, $Al^2(SO^4)^3, K^2SO^4 + 21 H^2O$ n'en renferme que 35 0/0. Le sulfate d'alumine épuré est coté 15 fr. les 100 kilog. et l'alun épuré 17 fr. 50.

normaux, permettent de fixer sur la peau une proportion d'acide sulfurique plus faible et par conséquent de supprimer l'emploi du sel. Nous verrons, à propos du tannage au chrome, que ce mode opératoire a été adopté dans le procédé dit à un bain.

b) D'après Villon, la farine n'agit que par son gluten qui seul est absorbé par la peau ; la présence de l'amidon est utile, elle favorise l'état floconneux et très divisé du précipité, et en rend ainsi l'absorption plus facile.

c) Pour se rendre compte de l'influence du jaune d'œuf, il convient tout d'abord de donner sa composition.

D'après F. Jean (1) la composition moyenne des jaunes d'œuf de poule et de cane (2) peut être résumée comme suit :

	Jaune de poule	Jaune de cane
Eau.....	52.6	49.92
Cendres normales.....	1.4	1.20
Huile.....	28.0	31.25
Extrait aqueux	»	0.84
Vitelline et extrait aqueux...	18.0	17.30

Les jaunes d'œuf sont constitués par une matière albuminoïde, la *vitelline*, renfermant une huile *très bien émulsionnée*. Le rôle principal du jaune d'œuf en mégisserie tient à la présence de cette matière grasse, qui, en raison de son état d'émulsion, pénètre facilement à l'intérieur de la peau, lubrifie la fibre et communique au cuir mégi la souplesse et la douceur au toucher qui le caractérisent ; en outre cette huile produit également un léger tannage analogue à celui que nous étudierons au chap. VII.

Le rôle de la matière albuminoïde et son action sur la peau sont plus difficiles à définir, bien que cette matière soit retenue en forte proportion par la peau dans le cuir mégi.

D'après les analyses qui précèdent, on voit que les jaunes d'œuf de cane sont plus riches en matière grasse que les jaunes de poule, en outre, leur préparation, effectuée par les colons Européens, est plus soignée que celle des jaunes de poule de Syrie et de Russie. Leur emploi en mégisserie semblerait donc devoir être plus avantageux et cependant les mégisseries se montrent assez réfractaires à les utiliser.

Pour augmenter l'action de la matière grasse du jaune d'œuf, on

(1) *IV^e Congrès International de Chimie appliquée*. Paris (1900) t. I, p. 483.

(2) Les jaunes d'œuf de poule viennent principalement de Russie et de Syrie. Depuis quelques années le Tonkin, l'Annam, la Chine et le Japon, importent de grandes quantités d'œufs de cane provenant des rizières.

ajoute quelquefois dans l'habillage une petite proportion d'huile de pieds de bœuf.

Les jaunes d'œuf étant assez chers, il serait intéressant de trouver un mélange économique de matière albuminoïde et de matière grasse susceptible de s'émulsionner suffisamment pour pouvoir pénétrer dans la peau comme le jaune d'œuf, de manière à la lubrifier avec autant d'intensité. Les essais tentés jusqu'à présent n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

139. Analyse des jaunes d'œuf. — La méthode suivante, due à F. Jean (1), permet d'effectuer assez rapidement l'essai des jaunes d'œuf du commerce et de déterminer en outre les quantités d'eau et de blanc dont ils sont additionnés frauduleusement.

Dosage de l'eau. — Après avoir rendu l'échantillon bien homogène, on tare une capsule à extrait en même temps qu'un petit agitateur et l'on pèse 10 grammes du jaune à analyser; on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, on mélange bien avec l'agitateur et l'on dessèche très lentement au début, à une température de 50° ou 60°, en ayant soin de diviser la masse avec l'agitateur à mesure que la matière se dessèche; on achève la dessiccation à 110° et l'on pèse après s'être assuré que le poids reste constant. La perte par dessiccation, multipliée par 10, donne l'eau et par différence l'extrait sec.

Dosage des matières grasses. — On détache avec soin l'extrait de sa capsule, on le pulvérise et on l'épuise à chaud, dans un extracteur de Soxhlet, par l'éther de pétrole (2). Lorsque l'épuisement est terminé, on chasse l'éther de pétrole par distillation, on passe les matières grasses dans une capsule à extrait tarée, on sèche pendant une heure à 110-115° et l'on pèse les matières grasses qui donnent, après avoir ramené à 100, un certain nombre G.

Dosage de la vitelline. — En faisant passer dans l'extracteur un courant d'air chaud, on débarrasse la matière épuisée de l'éther de pétrole qu'elle retenait, puis on l'épuise dans le même appareil, en remplaçant l'éther de pétrole par l'eau distillée. L'extrait aqueux évaporé dans une capsule à extrait, puis séché à 110°, donne l'extractif soluble dans l'eau,

(1) *Monit. Quesn* (1892), p. 561.

(2) Au congrès de chimie appliquée tenu à Paris en 1900, la section IV a émis le vœu que le dosage dans les jaunes d'œuf de la matière grasse qui en forme la valeur marchande, soit fait par un procédé uniforme, au moyen d'un dissolvant unique. Celui-ci semble devoir être choisi parmi les éthers de pétrole. L'éther éthylique, la benzine, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone semblent devoir être écartés. Voir *Compte-rendu du IV^e Congrès de chimie appliquée*, t. I, p. 598.

dont il faut retrancher le poids de chlorure de sodium et des autres sels qui ont pu être ajoutés dans le jaune pour le conserver.

Dosage des cendres. — Dans une capsule en platine, on pèse 10 grammes de jaune d'œuf, on dessèche, puis on calcine à basse température jusqu'à ce qu'on ait des cendres blanches que l'on pèse.

Lorsqu'on opère sur des jaunes chargés de sel, l'obtention des cendres blanches est difficile, car si l'on élève trop la température, on s'expose à perdre du chlorure de sodium. Pour éviter cette cause d'erreur, on carbonise à basse température et l'on traite dans la capsule le charbon par l'eau chaude, on ayant soin de ne pas briser la masse charbonneuse, et l'on recueille l'eau tenant les sels en dissolution. Le charbon épuisé est alors calciné jusqu'à ce qu'on obtienne des cendres blanches; on ajoute ensuite dans la capsule l'eau de lavage du charbon, on évapore, on dessèche à 110° et l'on pèse les cendres totales.

En présence de l'acide borique, il est difficile d'éviter une perte en chlorure de sodium pendant la calcination; c'est pourquoi il est préférable de doser le chlorure de sodium, non sur les cendres, mais sur une nouvelle prise d'essai que l'on sèche à 110° et épuise par l'eau.

Ferdinand Jean a constaté, que le sel augmente la solubilité de la vitelline dans l'eau et qu'on obtient avec les jaunes salés un extractif, précipitable par le tanin, beaucoup plus élevé que celui qui est fourni par le jaune non salé. Comme la matière albuminoïde solubilisée rend les filtrations difficiles, on précipite l'extractif aqueux destiné au dosage du chlorure de sodium par un peu de tanin, on filtre, on fait un volume déterminé de la solution et dans une partie de cette solution, on détermine par précipitation par le nitrate d'argent et pesée du chlorure, la teneur en chlorure de sodium.

Dans une autre partie de la solution on cherche les sulfates, l'acide borique, les nitrates, l'acide salicylique, etc.

Si on retranche de 100 gr. de jaune d'œuf, le poids de l'eau, des matières grasses, des cendres et de l'extractif soluble dans l'eau, on obtient par différence la *vitelline insoluble*.

L'extractif soluble à l'eau augmenté de la vitelline insoluble donne la *vitelline totale V*.

1° *Détermination de la quantité de jaune pur contenu dans un jaune d'œuf commercial.* — Supposons un jaune d'œuf de poule commercial donnant à l'analyse :

Eau	50,76	}	Cendres normales . . .	1,112
Cendres	15,13		Chlorure de sodium . .	13,080
			Acide borique et divers	0,938
				<u>15,130</u>

Matières grasses . . .	19,78	}	Total	14,33
Vitelline	12,87			
Extractif dans l'eau . . .	1,46			

Puisque les jaunes de poule normaux contiennent 28 0/0 de matières grasses et que le précédent n'en renferme que 19,78 0/0, on peut admettre que la quantité de jaune pur contenu dans le jaune commercial est :

$$\frac{100 \times 19,78}{28} = 70,6 \text{ 0/0.}$$

2° *Détermination du blanc d'œuf en excès.* — Pour calculer l'albumine en excès, on cherche à combien de vitelline devraient correspondre les matières grasses trouvées à l'analyse si le jaune d'œuf était pur.

Dans l'exemple précédent, on trouve comme valeur de ce nombre :

$$\frac{18 \times 19,78}{28} = 12,70.$$

Or, l'analyse a donné 14,33.

La quantité de blanc d'œuf en excès est donc :

$$14,33 - 12,70 = 1,63.$$

3° *Détermination de la quantité d'eau ajoutée.* — Sachant que dans le jaune pur, à 28 de matières grasses correspondent 52,6 d'eau, l'échantillon précédent devrait contenir :

$$\frac{52,6 \times 19,78}{28} \text{ d'eau, c'est-à-dire } 37,18 \text{ d'eau normale.}$$

L'eau ajoutée est donc égale à :

$$50,76 - 37,18 = 13,66.$$

Remarques. — I. Les déterminations que nous venons de faire étant basées sur la quantité d'huile contenue dans le produit essayé, il sera bon de vérifier que celle-ci est bien constituée par de l'huile de jaune d'œuf. En particulier, on pourra vérifier que son point de solidification est compris entre 8 et 10° et qu'elle dévie de + 14° à l'oléoréfractomètre ; en outre, elle présente d'après F. Jean les constantes suivantes :

Indice de Kœttstorfer	183 (poule), 182 (cane) ;
Indice de Reichert	2 cc. 7 alcali décime ;
Non saponifiable	0,12 0/0 ;
Indice d'iode	34,3 ;
Point de fusion des acides gras	35°6.

II. La composition de l'échantillon de jaune de poule examiné ci-dessus pourra se résumer comme suit :

Jaune pur.	70,6
Blanc d'œuf	1,63
Eau ajoutée	13,66
Sel marin.	13,080
Acide borique et divers.	0,938
	<hr/>
	99,908

140. Tannage à l'alun combiné. — La mégisserie effectuée comme nous venons de l'indiquer et qui est employée en particulier pour la fabrication du gant glacé, constitue déjà un tannage combiné à l'alun et aux matières grasses. Dans ce qui va suivre, nous n'étudierons que la combinaison du tannage à l'alun et du tannage végétal.

Ce mode de tannage est connu depuis fort longtemps.

En 1765, de Lalande (1) décrit toute une variété de méthodes basées sur ce principe ; c'est ainsi que pour le tannage d'un cuir à gant, il indiquait le procédé suivant :

Préparer une mixture contenant, pour 10 peaux :

- 1 livre d'alun ;
- 1/4 livre de sel ;
- 1/2 livre de tartre ;
- 1 quart de lait ;
- Quelques blancs d'œuf ;
- 1/4 livre d'huile d'olive ;
- 1/4 boisseau de farine de froment (environ 3 litres).

On foulait alors avec les pieds les peaux dans la mixture pendant quelque temps et on les laissait pendant 48 heures ; puis, après les avoir suspendues pour les faire sécher un peu, on les foulait aux pieds pendant deux heures dans un jus chaud d'écorce. Le même auteur décrivait également un certain nombre d'autres procédés de fabrication de cuirs dans des mélanges de jus d'écorce, d'alun et de sel, ou bien il commençait le tannage dans des jus d'écorce et le terminait dans des solutions d'alun et de sel.

Au commencement de ce siècle, Vallet d'Artois introduisit en France une méthode de tannage combiné destinée à la fabrication d'un cuir à gant. Les peaux étaient tournées pendant une heure dans un jus d'écorce de saule additionné de madère pour donner la couleur, on les laissait ensuite dans le jus pendant 24 heures en les faisant tourner de temps en temps ; le lendemain, on opérait de même dans un nouveau jus, puis on

(1) *L'art du mégissier*, Paris (1765).

foulait et piétinait les peaux dans une pâte mégissante préparée dans un jus d'écorce de saule et qui, pour 12 douzaines de peaux de chèvre, renfermait :

4 livres d'alun ;
 1 livre de sel ;
 12 livres de farine ;
 300 jaunes d'œuf ;
 Un peu d'huile de bouleau (pour donner l'odeur de cuir de Russie).

ACTION COMBINÉE DE L'ALUN ET DU TANIN. — Les actions séparées des solutions d'alun et des liqueurs tannantes sont très différentes les unes des autres, en effet :

1^o Les solutions d'alun (*crystalloïdes*) possèdent un pouvoir de diffusion bien supérieur à celui des solutions de tanin (*colloïdes*) ;

2^o La proportion d'alumine fixée par la peau plongée dans une solution *étendue* ne dépasse guère 2 1/2 0/0 de son poids (1), tandis que la peau peut fixer son propre poids de tanin, de telle sorte que le cuir aluné est bien plus léger que le cuir tanné proprement dit ;

3^o Dans le tannage végétal, après dessiccation, les fibres n'adhèrent plus les unes aux autres, tandis qu'avec le tannage à l'alun, après dessiccation, les fibres sont collées les unes aux autres et le cuir ne reprend sa souplesse qu'après le palissonnage.

Si l'on mélange les solutions de sel d'alumine et de matières tannantes, il y a précipitation des tanins et des matières colorantes les moins solubles, tandis que les tanins très solubles, comme l'acide gallotannique par exemple, ne sont pas précipités. C'est ainsi qu'Eitner trouva qu'une addition de 1/2 0/0 d'alun à un jus d'écorce de pin, réduisait le total des matières tannantes et colorantes (estimé par la méthode à la poudre de peau), de 2,01 à 1,68 0/0. Des additions ultérieures d'alun, poussées jusqu'à 2 0/0, n'amenèrent pas d'autre précipité. Les laques d'alumine fournies par les matières colorantes d'un certain nombre de substances tannantes étant de couleur jaune, il peut en résulter un éclaircissement dans la teinte du cuir obtenu par tannage combiné ; c'est ce que l'on observe, en particulier dans le cas où l'on additionne les jus d'écorce d'hemlock avec une petite quantité d'alun.

PRINCIPALES APPLICATIONS DU TANNAGE COMBINÉ. — 1^{re} *Méthode.* — Pour la fabrication du cuir destiné à la préparation des gants *genre Suède ou Danois*, on a trouvé que le tannage combiné proprement dit rendait le cuir trop raide ; aussi, au lieu de tanner à l'écorce de saule avant ou après l'action de l'alun, on se contente de passer sur la surface des peaux

(1) D'après Reimer.

préalablement mégies à l'alun, de faibles infusions colorantes et tannantes, qui pénètrent à peine plus bas que la surface. Cette application se fait du côté chair, préalablement égalisé par un passage à la meule ou du côté fleur si l'on a pratiqué l'effleurage (1).

Le cuir ainsi obtenu est très souple, mais il ne dure pas autant que celui qui est obtenu par un véritable tannage combiné ; en outre, le travail de ponçage qui fait suite au tannage devient très délicat, car les inégalités dans le ponçage se traduisent par des inégalités de couleur très visibles.

2^e *Méthode*. — Cette méthode est employée pour la préparation du cuir à gants désigné sous le nom de *peau de chien* et qui sert surtout pour la confection des gants de cheval. Ce cuir était préparé primitivement à partir de la peau de chien, mais actuellement on emploie surtout la peau de mouton.

Eitner (2) indique le mode opératoire suivant :

Pour 1 kilogr. de peau en tripe, on prépare : 1^o une solution de 70 gr. de gambier dans 1/2 litre d'eau ; 2^o des solution de fustet jeune, de vieux fustet, de madère, de bois du Brésil, de bois de campêche, dans huit fois leur poids d'eau.

On mélange la solution de gambier avec les solutions de matières colorantes, à raison de 300 cmc. pour le fustet jeune, de 100 cmc. pour le vieux fustet, 75 cmc. de madère, 25 cmc. de bois du Brésil et 12 cmc. 5 pour le bois de campêche.

La liqueur ainsi obtenue est divisée en 12 parties égales. On place les peaux dans un tambour avec 1 litre 1/2 d'eau par kilogr. de peau et on ajoute 1/12 de la liqueur ; on fait tourner le tambour et on introduit successivement les 11/12 restant, à des intervalles d'une demi-heure.

On égoutte alors les peaux sur le chevalet, par une façon sur chair, pour éliminer la liqueur en excès et l'on mégisse à l'aide d'un habillage identique à celui que nous avons décrit et composé, par kilogr. de peau, de :

140 gr. de farine de froment ;
20 gr. de sel ;
50 gr. d'alun ;
40 cmc. de jaune d'œuf.

Le finissage s'opère comme dans le cas du gant glacé.

(1) Cette opération consiste à enlever la partie superficielle du derme désignée sous le nom de fleur.

(2) Eitner a publié des articles documentés sur le tannage combiné, voir *Gerb.* (1895, 96, 97). Voir également Procter, *Méthodes modernes de fabrication du cuir léger*, H. a. G. (1899).

3^e *Méthode*. — Eitner donne un autre procédé pour le tannage de la peau de mouton, façon peau de chien : Les peaux, préparées pour le tannage, sont plongées pendant quatre heures dans une cuve à palettes contenant une solution à 1/4 0/0 de bichromate de potasse, puis traitées ensuite de la même manière que dans la deuxième méthode. Comme le bichromate assombrit les matières tannantes et les bois de teinture, on supprime le bois de campêche et on réduit la quantité de bois du Brésil pour obtenir la couleur tan sur le cuir.

D'après Eitner, il y a réduction d'un peu d'acide chromique par les matières tannantes végétales et formation d'une petite quantité d'oxyde de chrome qui intervient à la fois comme agent tannant et comme mordant pour les matières colorantes.

Après le tannage végétal et la coloration, on laisse égoutter les peaux pendant vingt-quatre heures, puis on les nourrit dans un tambour tournant, avec de l'huile pour rouge ture(1) additionnée de deux fois son poids d'eau (70 à 80 gr. par kilogr. de peau).

La peau est ensuite mégissée comme dans la deuxième méthode.

4^e *Méthode*. — Cette méthode est employée en Allemagne pour la confection d'un cuir à gant désigné sous le nom de *Dongola* ou de *Nappa*, qu'il ne faut pas confondre avec le *Dongola* américain que nous signalons plus loin.

Eitner conseille le mode opératoire suivant :

Les peaux de chevreaux, après avoir été mégissées et séchées en croûte comme pour le gant glacé, sont lavées pour éliminer l'alun et le sel en excès, puis essorées dans un appareil à force centrifuge.

Les peaux sont alors placées dans un tambour contenant, par peau :

5 gr. de savon médicinal ;
Un œuf entier (blanc et jaune) ;
150 cmc. d'eau ;

on fait tourner une demi-heure ; on les laisse reposer pendant douze heures pour leur permettre d'absorber la mixture, puis on les tourne dans un tambour contenant, pour 100 peaux, 120 litres d'une solution à 1 pour 1000 de chromate neutre de potassium.

Les cuirs sont alors soumis à l'action du bain de tannage végétal ; celui-ci est constitué par une solution claire de gambier préparée à partir de 1 p. de gambier pour 20 p. d'eau. Cette solution est additionnée du jus de bois de teinture convenablement choisi pour obtenir la teinte demandée.

(1) Sulforicinate d'ammoniaque, voir *Matières grasses*.

On place 100 peaux dans un tambour, on ajoute 50 litres d'eau et 25 litres de jus tannant et colorant, on fait tourner le tambour pendant une demi-heure ; on enlève ensuite 25 litres de jus épuisé, que l'on remplace par 25 litres de jus de teinture frais, et ainsi de suite toutes les demi-heures pendant six heures. Au bout de ce temps, les peaux sont complètement tannées et colorées à fond.

On huile légèrement les peaux sur fleur soit avec du moellon, soit avec de l'huile de picds de bœuf ; on les sèche et on les ouvre comme d'habitude.

5^e *Méthode*. — Elle se rapporte à la fabrication américaine de la chèvre Dongola glacée pour chaussures. Procter (1) indique le mode opératoire suivant :

Les peaux de chèvre sèches sont trempées dans l'eau pendant trois jours en les travaillant au couteau rond sur le chevalet ; elles sont ensuite plongées pendant six jours dans des pelains contenant un peu d'orpin (1 0/0 du poids de la chaux) ; puis on procède à l'ébourrage à la machine. Les peaux sont ensuite passées au confit de crotte de chien ancien, écharnées, passées dans un confit frais, purgées à la machine avec des lames d'ardoise et passées au confit de son.

On procède ensuite au tannage dans des cuves à palettes. Le jus employé contient, par douzaines de peaux, 4 livres de gambier en bloc, 1/2 livre d'alun, 1/4 de livre de sel. On n'introduit d'abord que le gambier et le sel, on fait tourner les palettes et, vers la fin du tannage, on introduit l'alun.

Le tannage complet ne demande que vingt-quatre heures.

Une fois tannées, les peaux sont lavées à l'eau dans un tambour, nourries dans le même appareil, séchées, ouvertes, passées à la meule et teintées. Elles subissent alors un finissage particulier (2).

§ 3

TANNAGE AU CHROME

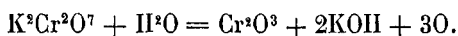
141. Généralités. — Le problème chimique à résoudre, dans une méthode de tannage minéral, consiste à déterminer la formation d'un

(1) *H. a. G.* (1899), p. 531.

(2) *H. a. G.* (1899), p. 534 et *Gerb.* (1896), p. 259.

oxyde métallique sur les fibres du tissu conjonctif de la peau, cet oxyde métallique étant tel qu'il puisse entrer en combinaison avec la substance même des fibres, pour donner naissance à un composé insoluble et imputrescible, ne se transformant pas en gélatine sous l'action de l'eau bouillante. Le tannage à l'alun, destiné à la fabrication des cuirs mégissés et hongroyés, était, il y a quelques années, la seule méthode de tannage réellement industrielle ; mais, nous avons vu que ces cuirs ne possèdent pas toutes les propriétés des peaux réellement tannées, en particulier, sous l'action prolongée de l'eau froide, ils perdent leur tannage et, en outre, ils se transforment en gélatine sous l'influence de l'eau bouillante.

En dehors des sels d'alumine, on s'est adressé surtout, en vue du tannage minéral, aux sels de peroxyde de fer, aux sels de peroxyde de chrome, aux chromates et aux bichromates alcalins. L'emploi des deux premiers repose sur la propriété qu'ils possèdent de perdre facilement une partie de leurs bases lorsqu'ils sont placés dans des conditions convenables, quant à l'origine de l'emploi des chromates et bichromates alcalins, il est fort probable que les premières recherches raisonnées furent inspirées par la propriété qu'ils exercent sur la gélatine en présence de la lumière. On sait en effet depuis longtemps, que si l'on imprègne d'une solution de bichromate de potasse de la gélatine, primitivement soluble dans l'eau, puis qu'on la soumette à l'action de la lumière, le bichromate de potasse est réduit et il se transforme en oxyde chromique, qui se combine avec la gélatine pour donner naissance à un composé insoluble et imputrescible. L'insolubilisation est d'autant plus profonde dans la couche de gélatine que l'intensité lumineuse et la durée de son action est plus grande (1). La réaction chimique qui se produit sous l'influence de la lumière est la suivante :



Les premiers essais de tannage minéral furent publiés en 1853 par *Cavalin*. Dans ce procédé, les peaux étaient plongées pendant 4 ou 5 jours dans une liqueur contenant :

22	parties	de bichromate de potasse ;
44	»	d'alun ;
396	»	d'eau.

(1) Cette propriété a été mise à profit dans la photographie au charbon ; en effet, si dans une couche de gélatine bichromatée, on incorpore au préalable un pigment coloré quelconque à l'état de poudre finement divisée, les parties devenues insolubles, emprisonneront la substance colorée sous une épaisseur d'autant plus grande que l'action lumineuse sera plus intense, tandis que dans les régions non insolubilisées par la lumière, le pigment sera facilement entraîné par un lavage à l'eau tiède.

En sortant de ce bain, elles étaient introduites dans une deuxième liqueur réductrice contenant :

22 parties de vitriol vert (sulfate ferreux) ;
22 » d'eau.

Ce procédé donnait un cuir raide, à grain cassant, perdant facilement son tannage.

En 1861, le *D^r Knapp* de Brunswick, obtint en Allemagne son premier brevet pour le tannage aux oxydes métalliques et, en particulier, aux oxydes de fer. Knapp employait une solution de sulfate ferrique basique, obtenue en additionnant de soude une solution de sulfate ferrique normal. Pour éviter que les peaux tannées perdent leur tannage par immersion dans l'eau, Knapp transformait les oxydes métalliques fixés sur la peau en savons insolubles, en plongeant et travaillant les peaux dans une solution de savon ordinaire. Knapp avait d'ailleurs fait remarquer dès 1858 (1), qu'en ajoutant à la solution du sel métallique employé pour le tannage une certaine quantité de carbonate ou d'hydrate de soude, le composé obtenu abandonnait beaucoup plus facilement l'oxyde métallique à la fibre de peau, en outre, l'acidité du bain qui tendait à augmenter en raison du départ de la base du sel, était diminuée d'autant, ce qui permettait d'obtenir un cuir beaucoup moins cassant et moins raide.

En 1864, *Pfanhauser* fit breveter un procédé ne différant du précédent que par la préparation du sel basique de fer. Dans ce procédé, pour préparer la liqueur tannante, on chauffait au rouge du sulfate ferrique, puis on le projetait dans l'eau chaude où il se dissolvait en grande partie. Sous l'action de la chaleur, le sulfate ferrique perdait une partie de son acide sulfurique et se transformait en un sulfate basique que l'on dissolvait dans l'eau. La liqueur, clarifiée par le repos, servait à la préparation de liqueurs tannantes de concentration croissante, à partir du 1/2° B^é. Après passage dans ces bains, les peaux étaient traitées par la solution de savon comme dans le procédé de Knapp.

En 1877, *Knapp* prit de nouveaux brevets relativement à la méthode de tannage aux sels de fer qu'il étudiait plus particulièrement. La solution tannante qu'il décrivait était préparée de la manière suivante : à une solution bouillante de sulfate ferreux il ajoutait de l'acide nitrique, de manière à l'oxyder et à la transformer en sulfate ferrique. A la solution ainsi obtenue, il ajoutait à nouveau du sulfate ferreux jusqu'à ce qu'elle acquière une couleur jaune rougeâtre et une consistance sirupeuse. Pour

(1) Knapp, *Die Natur und Wesen der Gerberei* (1858).

le tannage, les peaux étaient nettoyées et épilées comme d'habitude, puis abandonnées pendant 3 ou 4 jours dans la solution froide du sel ferrique. Au bout de ce temps, elles étaient retirées de la solution et graissées à la main à l'aide d'un mélange de stéarine et de paraffine. On les mettait à l'étuve de manière à permettre la pénétration de ces substances et à éliminer l'excès. Les peaux étaient alors introduites dans un tambour à fouler avec une pâte désignée sous le nom de *savon de fer* et obtenu en précipitant le sel ferrique de Knapp par une solution de savon. Le savon de fer pénétrait dans la peau sous l'influence du foulage ; un courant d'air continu qui passait dans le tambour amenait d'ailleurs la dessiccation du cuir. Ce procédé fournissait un cuir dont la couleur se rapprochait de celle du cuir tanné par les méthodes ordinaires à l'écorce de chêne ; il n'était pas absolument imperméable, mais tout au moins, il ne perdait pas son tannage sous l'action de l'eau froide.

Dans la suite, Knapp prit encore un brevet additionnel modifiant la préparation de la liqueur tannante précédente et remplaçant l'acide nitrique par un mélange d'acide sulfurique et de nitrate de soude, ce qui revient d'ailleurs au même.

Ces procédés étaient encore loin d'être réellement pratiques, car les cuirs de Knapp étaient toujours cassants. Le savon de fer n'était pas entraîné par l'eau froide, mais l'action de l'eau bouillante ramenait la peau à son état primitif et la transformait ensuite en gélatine.

En résumé, les travaux de Knapp ne conduisirent pas à la solution industrielle du problème du tannage minéral, ils sont cependant fort intéressants, en raison de la méthode scientifique logique avec laquelle ils furent conduits et en raison du bon marché des bains tannants expérimentés.

En 1880, le *D^r Heinzerling* de Francfort-sur-le-Mein, prit des brevets en Amérique et en Europe, pour un procédé de tannage au chrome qui fut acheté et mis au point par la « *Eglington Chemical Company* » de Glasgow. Cette compagnie, qui produisait la majeure partie du bichromate de potasse consommé en Angleterre, monta à ses frais une petite tannerie modèle dans laquelle elle étudia la mise au point définitive de ce procédé dont nous indiquons ci-dessous les grandes lignes :

Les peaux, après avoir été trempées, épilées et nettoyées comme d'habitude, étaient plongées dans une solution à 1/4 0/0 d'acide chromique ou à 1/2 0/0 de bichromates de potassium, de sodium ou de magnésium ; on pouvait également employer des solutions de sels de chrome à 1/2 0/0. A chacune de ces liqueurs, on ajoutait 1 0/0 d'alun et 1 0/0 de chlorure de sodium. Les peaux étaient maintenues dans ces bains pendant des

temps variant de 6 à 14 jours suivant leur épaisseur. Pendant ce temps, le bain tannant était peu à peu concentré, de manière à contenir vers la fin de la période de tannage :

6,5 0/0 de bichromate de potasse,
12 0/0 d'alun,
10 0/0 de chlorure de sodium.

Plus simplement, on pouvait plonger les peaux successivement dans des bains de concentration croissante. En sortant des liqueurs de tannage, les peaux étaient plongées dans une solution de 4 à 8 0/0 de chlorure de baryum ou d'acétate de plomb ou encore de savon, qui avaient pour but de se combiner avec le bichromate de potasse par exemple en donnant des composés insolubles. Les peaux étaient ensuite lavées, séchées et placées encore légèrement humides pendant 36 heures dans une solution de stéarine, ou de paraffine, de cire, de résine, dans la benzine ou dans un autre dissolvant approprié. Les cuirs étaient ensuite traités suivant l'usage auquel ils étaient destinés.

Le procédé Heinzerling fut le premier donnant des résultats pratiques un peu satisfaisants, bien que, d'après la description du procédé, on ne se rende pas nettement compte de quelle manière se formait la combinaison de la peau et de l'oxyde de chrome. A partir du moment où cette méthode fut lancée, on commença à concevoir la possibilité de la substitution du tannage minéral au tannage à l'écorce pour la fabrication de certains articles et en particulier pour les courroies et la chaussure ; l'attention des industriels fut attirée par cette méthode qui permettait de tanner en trois ou quatre semaines de grosses peaux pour cuirs à semelles demandant de 6 à 8 mois par le procédé ordinaire ; on remarqua également la résistance à la rupture du cuir obtenu, son élasticité, son imperméabilité, sa résistance au feu et à l'action de l'eau bouillante.

Malgré cela, le procédé Heinzerling n'eut pas grand succès en raison de la couleur verte que possédait le cuir et de sa faible épaisseur.

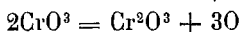
Nous passerons sous silence tous les procédés de tannage minéral brevetés après celui de Heinzerling, pour arriver aux méthodes en usage actuellement et qui peuvent se classer en deux catégories :

- 1° Les procédés dits à deux bains ;
- 2° Les procédés dits à un seul bain.

142. Procédés à deux bains. — PRINCIPE. — Ils reposent tous sur le principe suivant :

Si l'on plonge la peau dans une solution d'acide chromique, elle absorbe ce dernier corps en donnant une combinaison très instable, faci-

lement dissociable par un simple lavage à l'eau, qui dissout l'acide chromique; mais si après avoir été saturée d'acide chromique, la peau est plongée dans un deuxième bain possédant des propriétés réductrices; l'acide chromique est réduit et ramené à l'état d'oxyde de chrome qui forme alors avec la substance des fibres un composé stable insoluble et imputrescible, possédant toutes les propriétés d'un véritable cuir.



Il résulte donc de l'énoncé de ce principe, que le procédé publié en 1853 par Cavalin constituait une première méthode de tannage à deux bains, dans laquelle on mettait à profit les propriétés nettement réductrices du sulfate ferreux.

PROCÉDÉ AUGUSTUS SCHULTZ. — Le premier procédé de tannage à deux bains permettant d'obtenir économiquement des cuirs de bonne qualité est dû à *Augustus Schultz*, qui le fit breveter en Amérique en 1884. Ce procédé fut exploité en premier lieu par la « Tannage Patent Company », qui vendit des licences aux tanneurs américains pour sa mise en pratique. Nous résumons ci-dessous la description de ces deux brevets.

1^{re} *Patente* (n° 291.784). — Les peaux sont d'abord épilées et préparées de la même manière que pour le tannage ordinaire.

Si elles ont été picklées, elles sont traitées par une solution de bichromate de potasse; si elles n'ont pas été picklées, on ajoute à la solution précédente de l'acide chlorhydrique.

Dans ces solutions, les peaux sont abandonnées pendant un temps plus ou moins long, suivant leur épaisseur et la concentration des liqueurs employées. En tout cas, leur séjour dans le bain doit être suffisamment prolongé pour que la solution traverse la peau dans toute son épaisseur.

Les peaux sont ensuite égouttées et plongées dans un 2^e bain contenant une solution d'hyposulfite de soude dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Suivant le temps qu'elles restent dans l'hyposulfite, les peaux, à la sortie de ce bain, présentent une couleur blanchâtre, bleue ou verte.

Pour quelques peaux, comme celles de veau et de bœuf, il est préférable, après qu'elles ont été retirées de la solution d'hyposulfite, de les plonger à nouveau dans une solution de bichromate, qui leur donne une couleur brune et en plus favorise leur teinture en noir.

On peut également renverser la méthode et plonger les peaux en premier lieu dans l'hyposulfite et ensuite dans le bain de bichromate.

La durée des opérations peut être abrégée en opérant dans des liqueurs à 80°F. Le cuir est ensuite terminé comme d'habitude.

2^e *Patente* (n° 291.785). — Elle est identique à la précédente, mais spécifie que l'hyposulfite de soude peut être remplacé par le sulfite de soude, le bisulfite de soude, ou encore une solution aqueuse d'anhydride sulfuroux.

Quelques années après, M. Schultz fit connaître les proportions à employer pour la préparation des bains et publia quelques détails pour l'application de la méthode. Les indications de l'auteur étaient les suivantes :

« Les peaux picklées sont rincées dans l'eau chaude à 70° F. ou lessivées à l'eau froide pendant la nuit.

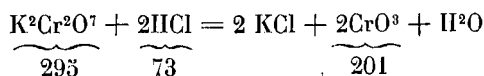
1^{er} Bain. — Pour 100 livres de peaux, dissoudre 4 livres de bichromate de potasse dans six à huit fois le poids d'eau bouillante. Ajouter deux livres d'acide chlorhydrique, agiter et laisser reposer pendant une demi-heure. Introduire cette liqueur dans la cuve contenant les peaux déjà recouvertes d'eau ; celles-ci doivent être suspendues à une distance suffisamment grande les unes des autres, pour permettre à la liqueur une pénétration uniforme qui ne peut être obtenue si les peaux sont pressées les unes contre les autres.

Abandonner les peaux dans cette solution jusqu'à ce que la couleur jaune du bichromate ait complètement pénétré, ce dont on se rend compte par des sections pratiquées dans les parties les plus épaisses de la peau. Les peaux sont alors retirées, égouttées, ou bien essorées au besoin à l'aide d'une turbine et plongées dans le 2^e bain.

2^e Bain. — Pour 100 livres de peaux, dissoudre dans une cuve contenant la quantité d'eau nécessaire pour les couvrir, 10 livres d'hyposulfite de soude, agiter jusqu'à dissolution complète. Ajouter 2 livres 1/2 d'acide chlorhydrique, agiter à nouveau. Introduire ensemble les peaux du premier bain et les maintenir suspendues dans cette liqueur jusqu'à ce que leur couleur jaune ait complètement disparu pour faire place à une couleur blanchâtre, ce dont on se rend compte par les sections faites dans les parties épaisses. Retirer les peaux, les laisser égoutter, la peau est transformée en cuir et peut être finie par les procédés ordinaires ».

Les réactions chimiques mises en jeu dans le procédé Schultz ainsi décrit sont les suivantes :

Dans le premier bain, l'acide chlorhydrique réagit sur le bichromate de potasse pour donner du chlorure de potassium et mettre de l'acide chromique en liberté, comme l'indique l'équation :



Cette équation nous montre, que 295 parties de bichromate de potassium exigent 73 parties d'acide chlorhydrique (HCl) pour se transformer complètement en 201 parties d'acide chromique (CrO³).

Pour les 4 livres employées dans le premier bain de Schultz, il faudra donc :

$$\frac{73 \times 4}{295} \text{ c'est-à-dire environ 1 livre d'acide chlorhydrique (HCl).}$$

En supposant que l'acide chlorhydrique commercial employé titre 20° B^é, il contient 32 0/0 d'acide. Il en résulte que la décomposition complète des 4 livres de bichromate exige :

$$\frac{100 \times 4}{32} \text{ environ 3 livres 12 d'acide commercial.}$$

Mais nous avons vu que la quantité indiquée par Schultz n'est que de 2 livres, il en résulte donc qu'une partie du bichromate seulement sera décomposée et que le premier bain contiendra un mélange de bichromate de potasse, d'acide chromique et de chlorure de potassium.

Or il résulte des expériences de Heal et Procter (1), reprises plus tard par Procter et Hamer (2), que, si l'on place la peau en présence d'un mélange d'acide chromique et de bichromate de potasse, obtenu par décomposition de ce dernier corps au moyen d'une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique, l'acide chromique libre est rapidement et presque complètement fixé par la peau, tandis que le bichromate n'est pas absorbé.

En sortant du premier bain de Schultz, la peau sera donc saturée d'acide chromique et elle n'entraînera que mécaniquement une très petite quantité de bichromate de potasse et de chlorure de potassium.

Dans le deuxième bain, formé d'hyposulfite de soude et d'acide chlorhydrique, la réaction qui se passe entre ces deux réactifs est très complexe lorsqu'ils restent longtemps en présence.

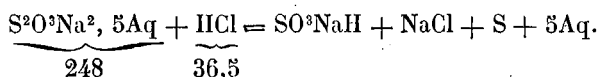
On a en effet démontré (3), que lorsqu'on fait réagir à froid l'acide chlorhydrique sur un excès d'hyposulfite de soude, il se forme de l'acide sulfurique, du chlorure de sodium, du bisulfite de soude, de l'acide sulfhydrique, du sulfate de soude et du soufre; les réactions secondaires donnant en outre à la longue de petites quantités de pentathionate de soude et de sulfure acide de sodium.

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1895), p. 248.

(2) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1900), p. 226.

(3) Chicandard et Seyewetz. *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 2.

Le 2^e bain de Schultz étant préparé immédiatement avant son emploi, on peut admettre que la réaction est plus simple et qu'elle se réduit surtout à une formation de bisulfite de soude, de chlorure de sodium et de soufre.



Cette équation montre facilement qu'en employant les proportions de Schultz, une partie seulement de l'hyposulfite sera décomposée et, qu'au moment où l'on plongera les peaux dans le deuxième bain, il contiendra principalement de l'hyposulfite et du bisulfite de soude, du chlorure de sodium et du soufre.

En arrivant dans ce bain, l'acide chromique qui sature la peau sera réduit et transformé en oxyde de chrome sous l'influence de l'hyposulfite de soude et du bisulfite de soude qui sont des réducteurs énergiques.

Par suite de cette réduction, il y a formation d'une certaine quantité d'acide sulfurique qui est absorbé par la peau et qui s'y trouve fixé en même temps que l'oxyde de chrome (1). Comme nous le ferons remarquer à propos de la méthode de Procter à un bain, il est assez difficile de se rendre compte si l'oxyde de chrome est combiné ou non à l'acide sulfurique ; on remarque cependant qu'un lavage de la peau au borax élimine une assez forte proportion d'acide sulfurique sans entraîner d'oxyde de chrome, ce qui semblerait plutôt indiquer que l'acide et l'oxyde sont fixés séparément par des groupements différents de la molécule de matière albuminoïde constituant le tissu dermique.

MISE EN PRATIQUE DU PROCÉDÉ SCHULTZ. — Le procédé de Schultz, qui est très simple en théorie, demande à être suivi de très près dans la pratique, en raison de la forte acidité des bains dans lesquels les peaux sont travaillées. D'ailleurs, un grand nombre de facteurs interviennent pour faire varier les résultats obtenus, aussi ce procédé demande à être mis au point avec une grande précision si l'on veut obtenir une fabrication *uniforme*.

Pour la préparation du premier bain, nous avons vu que l'on employait 2 parties en poids d'acide chlorhydrique à 20° B^e pour 4 parties de bichromate, de manière à ne décomposer que partiellement ce dernier corps et à obtenir un mélange d'acide chromique libre et de bichromate. Comme l'acide chromique est seul absorbé par la peau, on peut se demander pourquoi l'on n'emploie pas l'acide chlorhydrique en

(1) Dr Edmund Stiasny. *Gerb.* (1902), p. 121.

quantité suffisante pour décomposer la totalité du bichromate. L'expérience montre que le premier mode opératoire donne des résultats bien plus satisfaisants que le second ; le bichromate de potasse en excès semble modérer les effets nuisibles produits sur la peau par l'acide chromique qui est un acide énergique (1).

La proportion d'eau à ajouter dépend évidemment de la nature des peaux en travail, mais elle varie généralement entre 10 à 20 fois le poids de bichromate employé ; elle varie également suivant que l'on fait usage d'un tonneau-foulon ou d'une cuve munie d'une coudreuse. L'introduction du bichromate dans le bain se fait en une seule fois, tandis qu'il est préférable de n'ajouter tout d'abord que le tiers de l'acide chlorhydrique à employer avant d'entrer les peaux dans le bain ; le reste est ajouté en plusieurs fois, par petites portions.

On peut substituer avantageusement dans ce procédé le bichromate de soude au bichromate de potasse, car ils contiennent sensiblement la même proportion d'acide chromique ; le prix du bichromate de soude est toujours bien inférieur à celui du bichromate de potasse (2).

La durée du séjour des peaux dans le premier bain est évidemment fonction de l'épaisseur de la peau, elle est d'environ deux heures pour les peaux de chèvre et de mouton, mais il faut compter de cinq à six heures pour les peaux de bœuf. Dans tous les cas, il est facile de suivre la pénétration de l'acide chromique en pratiquant de temps en temps une coupe dans l'épaisseur de la peau, celle-ci doit présenter une couleur jaune uniforme. Lorsque ce point est atteint, on retire les peaux du bain et on les laisse égoutter dans un endroit sombre afin d'éliminer la majeure partie du liquide entraîné avant de les plonger dans le deuxième bain. Il est même souvent préférable de soumettre les peaux à l'action d'une presse. Il faut éviter, autant que possible, que les peaux saturées d'acide chromique ne subissent l'action d'une lumière vive, car il peut se produire un phénomène analogue à celui que nous avons indiqué pour la gélatine bichromatée, autrement dit, sous l'action de la lumière, l'acide chromique est réduit par la peau elle-même au lieu de l'être par le corps réducteur du deuxième bain ; de ce fait, le tissu dermique peut subir une altération plus ou moins profonde qui ne se produira pas dans l'obscurité.

(1) C'est pourquoi on peut augmenter la proportion d'acide chlorhydrique et par conséquent d'acide chromique dans le cas des peaux fortes ; au contraire, on doit la restreindre dans le cas où l'on travaille des peaux à fleur délicate.

(2) Le bichromate de potasse $K_2Cr_2O_7$, renferme 68,16 0/0 d'acide chromique CrO_3 , le bichromate de soude $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2Aq$ en contient 66,88. Le bichromate de potasse est coté au 1^{er} mars 1902 à raison de 74 fr. 0/0 k. tandis que le sel de soude n'est vendu que 54 fr.

Pour la préparation du deuxième bain, il y a plusieurs difficultés à résoudre ; tout d'abord, il est difficile de déterminer la quantité d'hyposulfite nécessaire pour la réduction, de telle sorte que l'on est toujours obligé d'en employer un grand excès. En outre, la réduction de l'acide chromique se produisant petit à petit, une partie de celui-ci est extrait de la peau par l'eau du deuxième bain, de telle sorte qu'il peut en résulter un tannage incomplet. Pour obvier à ce dernier inconvénient, Procter conseille d'introduire tout d'abord les peaux dans la solution d'hyposulfite en excès notable, puis de ne verser que petit à petit l'acide chlorhydrique, en maintenant constamment le liquide en mouvement. En opérant ainsi, on évite également les dépôts de soufre et en outre le rétrécissement de la peau est beaucoup moins accentué. D'autres auteurs conseillent d'effectuer une première réduction énergique de faible durée, n'agissant que sur l'acide chromique des couches externes, puis de terminer ensuite l'opération avec des solutions moins concentrées et moins acides. On peut d'ailleurs employer, pour produire la première action superficielle, des réducteurs plus énergiques que l'hyposulfite de soude et achever l'opération avec ce dernier corps qui est économique. D'après le Dr Srpeck, on peut éviter l'élimination de l'acide chromique de la peau dans le deuxième bain en laissant sécher partiellement pendant une nuit les peaux sortant du premier bain, puis en les plongeant ensuite pendant quelques instants dans une solution d'hyposulfite à 30-35° jusqu'à ce que les couches superficielles aient pris une couleur verte ; on termine ensuite la réduction lentement dans le bain normal.

UTILISATION DES VIEUX BAINS DE BICHROMATE. — Dans la plupart des usines, on ne cherche pas à tirer parti du premier bain et on le renouvelle à chaque opération. L'expérience a cependant montré qu'il était possible d'en tirer parti de trois manières différentes :

1° On peut utiliser le bain pour une nouvelle opération en le remontant par addition d'une quantité convenable de bichromate et d'acide chlorhydrique. Pour atteindre ce but, il est nécessaire de connaître quelle est la composition du liquide résiduel après la première opération ; on emploie pour cela les méthodes d'analyse que nous décrivons à la fin de ce chapitre. Il est évident que l'on ne peut pas remonter indéfiniment le même bain, car il s'enrichit chaque fois en chlorure de sodium et finirait par en contenir des quantités excessives, mais on peut sans inconvénient sérieux l'utiliser deux fois par addition de bichromate et d'acide. A partir de ce moment, il faut rejeter le bain ou bien lui appliquer une des deux méthodes que nous allons décrire.

2° On peut traiter le bain épuisé par de la chaux, de manière à trans-

former l'acide chromique libre et le bichromate de potasse en chromate de chaux soluble. La solution est évaporée après filtration et le chromate de chaux est transformé en bichromate par l'addition d'acide sulfurique en quantité calculée. Le bichromate de chaux est enfin transformé en bichromate de potasse au moyen du carbonate de potasse, qui élimine la chaux à l'état de carbonate de chaux insoluble (1). L'extraction de l'acide chromique du bain, au lieu d'être effectuée par la chaux, peut être obtenue au moyen du nitrate ou de l'acétate de plomb.

3° Le procédé le plus pratique consiste à faire usage des vieux bains d'hyposulfite. Pour cela, il suffit de mélanger les solutions résiduelles des deux bains. Sous l'influence de l'hyposulfite de soude, le bichromate et l'acide chromique sont réduits et ramenés à l'état de sels chromiques. Cette solution de sels chromiques peut être utilisée pour tanner par le procédé à un bain que nous allons décrire, en se conformant aux indications relatives à ce procédé.

On peut également tirer parti de la solution de sels chromiques en l'additionnant de soude, qui précipite le chrome à l'état de sesquioxyde hydraté (2). Le précipité est recueilli, passé au filtre-pressé, séché et revendu aux fabriques de bichromate qui l'utilisent avantageusement dans leur fabrication, comme nous l'indiquerons à propos des méthodes à un bain.

MODIFICATIONS DU PROCÉDÉ DE SCHULTZ. — Le procédé de Schultz a servi de base à la publication d'un grand nombre de méthodes qui diffèrent simplement les unes des autres par la nature de la substance réductrice employée dans le deuxième bain. Nous avons déjà signalé précédemment que Schultz avait prévu dans son deuxième brevet la substitution du sulfite de soude, du bisulfite de soude et même des solutions d'acide sulfureux à l'hyposulfite qu'il préconisait dans son premier brevet. Toutes les méthodes que nous allons décrire sont d'une application moins économique que le procédé Schultz, ce dernier est presque universellement adopté par les tanneurs pratiquant le procédé à deux bains.

1. *Emploi des sels cuivreux.* — L'emploi des sels cuivreux comme

(1) *Leath. Trad. Rev.*, t. XXXIII, p. 956. — Voir également le *Brev. améric.* de Sadtler et Hless, n° 599.197 (1898), ainsi que le *Brev.* de Henrik J. Krebs. *H. a. C.* (1900), p. 148.

(2) Il ne faut pas ajouter un excès de soude, car le précipité qui se forme au début se redissoudrait dans l'excès d'alcali. Si au lieu d'employer la soude, on fait usage de carbonate de soude, on précipite un carbonate basique de chrome, également soluble dans un excès de réactif, mais plus difficilement que dans la soude.

agent de réduction a été breveté par Zahn en 1892 (1). Dans ce procédé, les peaux en tripe sont plongées dans un premier bain contenant :

Bichromate de potasse	5 k.
Chlorure de sodium	2 k.
Acide chlorhydrique	2 k. 500
Eau	50 litres.

Après absorption suffisante d'acide chromique et élimination de l'excès de liquide, les peaux sont plongées dans le deuxième bain réducteur formé de :

Sulfate de cuivre.	2 k. 750
Chlorure de sodium.	1 k. 500
Alun	3 k.
Tournure de cuivre .	en excès.

Sous l'influence de la tournure de cuivre, le sel cuivrique est ramené à l'état de sel cuivreux qui réduit l'acide chromique. L'alun et le sel donnent un tannage complémentaire et agissent comme en mégisserie. D'après l'auteur, le cuivre peut être facilement régénéré dans les vieux bains.

2. *Emploi des sels ferreux.* — Nous avons déjà signalé précédemment que l'emploi des sels ferreux avait été préconisé par Cavalin en 1853. Sager Chadwick (2) breveta en 1896 un procédé de tannage basé sur l'emploi de ce sel en présence d'acide acétique. Dans ce procédé, le premier bain est constitué par une solution concentrée d'acide chromique (22 0/0), additionnée d'acide acétique, et le deuxième bain par une solution formée de :

1 p. sulfate ferreux ;
9 p. eau ;
6 p. acide acétique.

D'après l'auteur, la présence de l'acide acétique permettrait la pénétration parfaite du bain réducteur, dont l'action est superficielle en l'absence de cet acide.

L'emploi des sels ferreux comme réducteurs serait économique s'il donnait lieu à de bons résultats, mais, malheureusement, on se trouve en présence d'une grosse difficulté pratique. En effet, les couches superficielles de la peau, saturées d'acide chromique, entrent facilement en contact avec le sel ferreux et la réduction se produit immédiatement ; l'acide chromique est ramené à l'état d'oxyde de chrome et le sulfate ferreux passe à l'état de sulfate ferrique. Or, les sels ferriques possèdent la

(1) *Brev. améric.* 472.071 (1892).

(2) *Brev. améric.* 561.044 (1896).

propriété de se combiner facilement avec la plupart des matières albuminoïdes et, en particulier, avec le tissu dermique en donnant des combinaisons insolubles. Cette combinaison constitue un deuxième tannage aux sels de fer et elle présente le grave inconvénient d'empêcher la pénétration du sel ferreux dans les couches profondes de la peau.

3. *Emploi des arsénites alcalins.* — Breveté par Zahn en 1893 (1). Dans cette méthode, le premier bain est constitué comme d'habitude par un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique. Le deuxième bain réducteur est formé d'un mélange d'arsénite de potasse ou de soude et de nitrate de soude. L'arsénite alcalin, après réduction passe à l'état d'arséniate.

Ce procédé n'est pas économique, en outre, il est très dangereux en raison de la toxicité des arsénites.

4. *Emploi de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins.* — L'emploi de ces substances a donné lieu à la prise de deux séries de brevets américains, concédés en 1893 d'une part, à MM. Norris et Burck, d'autre part à M. Zahn.

Dans le premier brevet de Norris et Burck (2), les peaux sont épilées au sulfure de sodium, puis plongées ensuite sans lavage et sans pelanage dans une solution de bichromate de potasse additionnée d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, l'acide chromique fixé par la peau est réduit par l'hydrogène sulfuré provenant du sulfure avec formation d'oxyde de chrome. Ce mode opératoire est défectueux, car il se forme à l'intérieur de la peau des bulles d'hydrogène sulfuré qui empêchent la pénétration de l'acide chromique, en outre, la réduction se produit non seulement sur les fibres dermiques, mais aussi dans le bain lui-même, ce qui occasionne des pertes.

Dans le cas où la chaux a été employée conjointement avec le sulfure pour l'épilage, il est nécessaire de purger tout d'abord la peau, de la plonger ensuite dans le bain de bichromate et enfin dans le bain de sulfure additionné petit à petit d'acide chlorhydrique (3).

Dans un nouveau brevet (4) qui s'applique au tannage des cuirs forts, Norris effectue la réduction dans un tambour tournant dans lequel arrive de l'acide sulfhydrique préparé à part au moyen du sulfure de fer et de l'acide sulfurique. L'hydrogène sulfuré étant vénéneux et possédant une odeur très désagréable, son emploi nécessite une installation parfaite.

(1) *Brev. améric.* 504.013 (1893).

(2) *Brev. améric.* 498.067 (1893).

(3) *Brev. améric.* 498.077 (1893).

(4) *Brev. améric.* 498.214 (1893).

Nous ne décrivons pas les brevets de Zahn (1), qui fut cependant un des promoteurs du tannage au chrome en Amérique, car ils semblent inutilement compliquer les méthodes de travail.

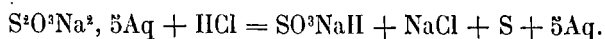
5. *Emploi de l'acide hydrosulfureux.* — Norris breveta en 1887 (2) un procédé identique à celui de Schultz, mais consistant à placer dans le deuxième bain des lames de zinc. Tout d'abord, les peaux sont placées dans une solution renfermant, pour 100 livres de peaux :

5 livres bichromate de potasse ;
2 livres 1/2 d'acide chlorhydrique à 21° Beaumé.

Au bout d'un temps suffisant, elles sont retirées, pressées, puis plongées dans le deuxième bain contenant :

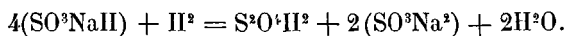
12,5 livres d'hyposulfite ;
5 livres d'acide chlorhydrique à 20° Beaumé ;
65 gallons d'eau ;
6 livres de grenaille ou de lames de zinc.

Nous avons vu à propos du procédé Schultz, que la réaction de l'acide chlorhydrique donnait principalement du bisulfite de soude, du chlorure de sodium et du soufre suivant l'équation :



D'après les proportions indiquées par Norris, on voit que la quantité d'acide chlorhydrique du deuxième bain est beaucoup plus forte que dans le brevet Schultz, néanmoins, après calcul, on constate qu'elle correspond environ à une molécule d'acide chlorhydrique pour une d'hyposulfite. On peut donc conserver encore dans ce cas la même équation.

Le zinc, en présence de l'acide chlorhydrique, donne de l'hydrogène naissant qui réagit sur le bisulfite en formant de l'acide hydrosulfureux $\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$ et du sulfite neutre de soude, comme l'indique l'équation :



L'acide hydrosulfureux est un réducteur énergique qui ramène l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome.

D'après Norris, cette méthode permet d'éviter en grande partie les dépôts de soufre du deuxième bain et elle réalise une économie d'hyposulfite.

6. *Emploi de l'hydroxylamine.* — Les propriétés réductrices des déri-

(1) *Brev. améric.* 504.012 (1893),

» » 504.014 (1893).

» » 511.007 (1893).

(2) *Brev. améric.* 588.874 (1897).

vés de l'hydroxylamine et en particulier du chlorhydrate de cette base, ont été utilisées par Hugo Schweitzer en 1896 (1), pour la préparation du deuxième bain du procédé Schultz. Ce procédé n'offre aucun intérêt pratique en raison du prix des dérivés de l'hydroxylamine.

7. *Emploi de l'acide nitreux.* — Dans cette méthode, brevetée par Hermann Dannenbaum (2), le premier bain est composé comme d'habitude à l'aide de 5 kg. de bichromate et de 2 kg. 500 d'acide chlorhydrique pour 100 kg. de peau. Le deuxième bain est constitué par une solution renfermant :

4 k. de nitrite de soude ;
2 à 4 k. d'acide sulfurique.

Par l'action de l'acide sulfurique sur le nitrite de soude, il se forme de l'acide nitreux, qui réduit l'acide chromique dont les peaux se sont saturées dans le premier bain et se transforme en acide nitrique. Lorsque la transformation est complète à l'intérieur de la peau, les cuirs sont retirés, pressés et lavés dans une solution faible d'alcali ou de carbonate alcalin pour éliminer les dernières traces d'acide libre.

L'emploi du nitrite de soude en présence d'acide sulfurique n'est pas très pratique, en raison du dégagement de vapeurs nitreuses qui se produit pendant l'opération.

8. *Emploi de l'eau oxygénée.* — Breveté par Samuel P. Sadtler en 1896 (3). Dans ce procédé, les peaux sont travaillées dans le premier bain comme d'habitude. Lorsqu'elles sont saturées d'acide chromique, on les plonge dans une solution d'eau oxygénée. Au contact de l'acide chromique, l'eau oxygénée joue d'abord le rôle d'oxydant et il y a formation d'acide perchromique (4). Or, l'acide perchromique est un corps très instable, qui ne tarde pas à se dédoubler en oxyde de chrome et oxygène. L'eau oxygénée doit être très légèrement acide, car en milieu alcalin, elle tend à retransformer le sesquioxyde de chrome en chromate alcalin (5). Les peaux doivent être maintenues continuellement en agitation dans le bain d'eau oxygénée de manière à obtenir une réduction uniforme et à faciliter le dégagement de l'oxygène des pores de la peau.

Cette méthode deviendrait fort intéressante, si l'eau oxygénée pouvait

(1) *Brev. améric.* 573.362 (1896).

(2) *Brev. améric.* 613.898 (1898).

(3) *Brev. améric.*, 556.235 (1896)

(4) La formule de l'acide perchromique est, d'après M. Berthelot, $\text{Cr}^2\text{O}_7, \text{H}^2\text{O}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Sa décomposition sur la fibre dermique serait donc exprimée par l'équation
 $\text{Cr}^2\text{O}_7, \text{H}^2\text{O}^2, 2\text{H}^2\text{O} = \text{Cr}^2\text{O}_3 + 5\text{O} + 3\text{H}^2\text{O}$.

D'après M. Moissan, la formule de l'acide perchromique est $\text{CrO}_3, \text{H}^2\text{O}^2$.

(5) Martinon, *Bul. soc. chim.*, t. XLV, p. 864.

être livrée à un prix suffisamment réduit. D'après l'auteur, on consomme environ 20 kilos d'eau oxygénée à 10 volumes dans le deuxième bain, pour 5 kilos de bichromate de potasse dans le premier bain. Le procédé Schultz consomme environ 12 à 15 kilos d'hyposulfite pour 5 kilos de bichromate. Actuellement, les prix comparés de ces deux bains réducteurs seraient donc :

20 kilos d'eau oxygénée à 10 volumes. .	5 fr.
15 kilos hyposulfite de soude cristallisé.	2 fr. 50

Cette méthode peut rendre des services dans certains cas particuliers. On peut, par exemple, commencer la réduction de l'acide chromique au moyen de l'eau oxygénée, qui agit plus vite que l'hyposulfite, puis la terminer ensuite à l'aide de ce dernier corps ; on évite ainsi l'entraînement d'acide chromique dans le bain et par conséquent un défaut de tannage.

9. *Emploi des sels d'aniline.* — Ce procédé repose sur une réaction utilisée depuis longtemps pour la teinture en noir des fibres textiles. On sait, en effet, que si l'on manœuvre un tissu de coton dans un bain de chlorhydrate d'aniline additionné de bichromate de potasse et d'un acide, il se forme lentement dans le bain une matière colorante noire, qui est absorbée par la fibre au fur et à mesure de sa production. Le coton prend des teintes de plus en plus foncées et devient finalement noir. La formation de la matière colorante noire, dite *noir d'aniline*, résulte de l'oxydation du chlorhydrate d'aniline sous l'influence de l'acide chromique qui passe à l'état d'oxyde ou de sel de chrome. Otto P. Amend (1), a basé sur cette réaction un procédé de tannage et de teinture, s'appliquant non seulement aux peaux en tripe, mais encore aux fourrures.

Les peaux, dégraissées comme d'habitude, sont plongées dans une solution aqueuse froide d'acide chromique à 1 0/0. Après saturation, elles sont introduites dans un bain réducteur constitué par un sel d'aniline, de préférence le chlorhydrate. La réaction de l'acide chromique sur ce sel donne d'une part du noir d'aniline, qui teint la peau et les poils, d'autre part de l'oxyde de chrome, qui détermine le tannage (2).

10. *Emploi de l'acide lactique.* — L'acide lactique, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ — CO_2H ,

(1) *Brev. americ.*, 542.971 (1895).

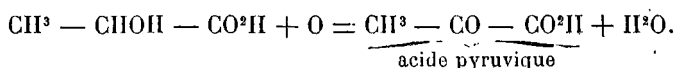
(2) Pour la mise en pratique de cette méthode, il sera bon de s'inspirer des ouvrages publiés sur le noir d'aniline :

Noelting. *Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline*. Mulhouse (1889).

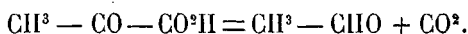
Noelting et Lehno. *Anilinschwartz und seine anwendung in Farberei und Zeugdruck*. Berlin (1892).

Kielmeyer. *Die Entwicklung der anilinschwartz in der Druckerei und Farberei*. Leipzig (1894).

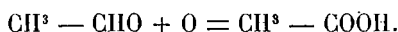
est un acide alcool possédant des propriétés réductrices assez énergiques. Sous l'influence des agents d'oxydation et en particulier de l'acide chromique, il se transforme d'abord en acide pyruvique



Cet acide pyruvique possède encore des propriétés réductrices énergiques, de telle sorte, qu'en présence d'une nouvelle quantité d'acide chromique, il se dédouble d'abord en acide carbonique et aldéhyde



L'aldéhyde s'oxyde à son tour et se transforme en acide acétique



Ces oxydations successives de l'acide lactique se font aux dépens de l'acide chromique, qui est réduit à l'état d'oxyde de chrome.

L'emploi de l'acide lactique comme agent de réduction dans le tannage au chrome a été breveté en 1896 par Bœhringer (1).

11. *Emploi du courant électrique.* — L'emploi du courant électrique pour la réduction de l'acide chromique a été breveté en Amérique en 1877 par Samuel P. Sadtler. Dans ce procédé, les peaux sont d'abord saturées d'acide chromique au moyen d'un bain de bichromate et d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Le deuxième bain est constitué par un électrolyseur contenant une solution à 5 0/0 de bichromate et à 3 0/0 d'acide sulfurique. La cathode est constituée par une série de plaques en plomb de grandes dimensions disposées verticalement et parallèlement les unes aux autres. Elles sont toutes réunies entre elles par une lame conductrice communiquant avec le pôle négatif de la dynamo. L'anode est simplement formée d'une tige de plomb ou de charbon roliée au pôle positif de la dynamo. Les peaux sont suspendues par des cordes isolantes entre les différentes plaques constituant la cathode.

Dès que le courant passe, le bain est électrolysé et l'acide chromique, qui imprègne les peaux placées dans les cellules cathodiques, est ramené à l'état d'oxyde de chrome par l'hydrogène naissant.

L'économie de ce procédé est loin d'être démontrée, car le bénéfice résultant de la suppression de produits chimiques réducteurs doit être largement compensée par l'augmentation de frais généraux qu'entraîne une pareille installation dans une usine à grand débit.

(1) *Brev. all.*, n° 91.822 (1896). — *Brev. fr.*, n° 259.960 (1896), etc.

Pour la mise en pratique du procédé à l'acide lactique, consulter la brochure de A. Lonhienne fils à Verviers, fournisseurs de l'acide lactique 50 0/0 utilisé également pour le déchaufrage des peaux.

De tout ce qui précède, nous pouvons donc conclure avec assurance, que, *parmi les procédés dits à deux bains*, le procédé original de Schultz constitue jusqu'à présent la meilleure méthode industrielle de tannage au chrome, à raison de la simplicité de son application et surtout de son économie. Il demande il est vrai une mise au point très soignée et très précise, *pour chaque genre de fabrication*, si l'on veut obtenir des résultats constants et éviter les accidents. La concentration des bains, leur température, les quantités d'acide dont ils doivent être additionnés, le mode d'introduction des acides dans les bains, etc., etc., doivent être déterminés spécialement pour le traitement de chaque variété de peau et faire l'objet d'une étude conduite méthodiquement et non au hasard de l'inspiration. En dehors de ces déterminations se rapportant au tannage proprement dit, il ne faut pas perdre de vue, que les peaux destinées à être chromées doivent subir un travail de rivière parfait. Un grand nombre de praticiens se sont rendus compte que les conditions que doit remplir une peau en tripe destinée à être tannée au chrome sont beaucoup plus rigoureuses que pour une peau qui doit subir le tannage à l'écorce.

143. Procédés à un seul bain. — PRINCIPLE. — Nous avons vu que dans les méthodes à deux bains, la peau absorbait tout d'abord de l'acide chromique dans le premier bain et que cet acide était réduit à l'état d'oxyde de chrome dans le deuxième.

Dans les méthodes dites à un bain, on combine directement l'oxyde de chrome ou, plus exactement, un sel de chrome, avec la fibre, en plongeant les peaux, non plus dans une solution d'acide chromique, mais dans une solution d'un sel chromique, chlorure, sulfate, etc.

Le sel chromique employé doit être un sel basique, car ce dernier agit plus facilement que le sel normal. Ce sel basique est obtenu pratiquement par l'addition d'un alcali ou d'un carbonate alcalin à la solution du sel normal, en s'arrêtant avant le commencement de la précipitation.

Le premier procédé à un bain fut breveté en Angleterre par Alexander et Avas en 1886 (1) et consistait, en principe, à additionner un sel de chrome, d'alumine ou de fer (au maximum) par une solution alcaline étendue, jusqu'à ce que l'on obtienne un précipité permanent. Les peaux étaient travaillées dans la liqueur ainsi obtenue. Les auteurs indiquaient également un mode opératoire consistant à plonger d'abord les peaux dans la solution du sel normal, puis dans une liqueur alcaline ; il est facile de se rendre compte que cette dernière méthode ne doit pas être adoptée et qu'elle ne peut donner de bons résultats.

(1) *Brev. angl.* n° 5.491 (1886).

Le procédé d'Alexanderson et Avass n'eut pas grand succès et les méthodes de tannage à un seul bain ne se développèrent sérieusement qu'à partir de la publication du procédé Martin Dennis que nous allons décrire avec quelques détails.

PROCÉDÉ MARTIN DENNIS. — Le procédé Dennis fut annoncé tout d'abord par un brevet américain accordé le 11 avril 1893 (1) puis complété par un brevet additionnel du 26 décembre 1893 (2). Ce procédé est exploité en Amérique par la « Martin Dennis Chrome Tanning Company de Newark (N. J.) ». Cette société ne délivre pas de licences aux tanneurs américains, mais elle fabrique et vend, sous le nom de *Tanolin*, la substance servant à préparer directement le bain de tannage.

Nous décrivons ci-dessous le brevet additionnel de Dennis en laissant à l'auteur la responsabilité d'un certain nombre de ses assertions, nous réservant de mettre en lumière la théorie de presque toutes les méthodes de tannage à un bain au sujet du procédé préconisé par Procter et basé sur l'emploi de l'alun de chrome.

Dans un brevet déposé le 3 octobre 1892 (3), j'ai décrit et expliqué le mode d'emploi de ma liqueur ; le brevet actuel est relatif à sa composition et à son mode de préparation.

On sait depuis longtemps que l'oxyde chromique possède la propriété de se combiner avec la gélatine de la peau pour donner un corps insoluble et imputrescible et qu'en outre cet oxyde est capable de transformer la peau en cuir ; mais, le principe n'a été appliqué à la manufacture du cuir que depuis un petit nombre d'années.

La difficulté que présentait l'emploi de l'oxyde chromique consistait dans son insolubilité dans l'eau et par suite dans la difficulté de le faire entrer en contact intime avec la peau destinée à être tannée.

Dans ce but, on a essayé, mais sans succès, l'alun de chrome ; car, en raison de la stabilité de ce sel, on éprouve une grande difficulté à en précipiter l'oxyde de chrome.

On a obvié à cet inconvénient, dans quelques procédés, en imprégnant la peau avec l'acide chromique et réduisant par l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, le sulfate ferreux, etc. L'acide chromique, dans ces procédés, est généralement introduit dans la peau par immersion de celle-ci dans un bain de bichromate de potassium et d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique. Toutefois l'acide chromique est un oxydant énergique et en même temps un agent corrosif, par suite, il attaque plus ou moins la peau et s'il

(1) *Brev. améric.* 495.028 (1893).

(2) *Brev. améric.* 511.414 (1893).

(3) Accordé le 11 avril 1893.

n'est pas employé avec de grandes précautions, il produira un cuir qui deviendra dur, cassant et possèdera une odeur désagréable.

Une des altérations probables du cuir ainsi préparé provient de ce que l'acide chromique semble entrer en combinaison avec la gélatine de la peau ; dans cette combinaison, il n'est pas entièrement réduit à l'état d'oxyde de chrome par l'agent de réduction employé ; dès lors, lorsque le cuir est terminé, emmagasiné, ou transformé en souliers, l'action oxydante et corrosive de l'acide chromique devient manifeste, le cuir perd sa force et sa souplesse, il devient dur et cassant, en outre son épaisseur diminue.

Mes expériences ont eu pour but de découvrir une combinaison d'oxyde chromique très instable et neutre destinée au tannage des peaux.

On sait que, lorsqu'on ajoute une base forte à une solution de sels de chrome normaux, une partie de l'acide qui était combinée avec l'hydrate d'oxyde de chrome se combine à la base, tandis que l'hydrate se transforme en une combinaison qui peut être considérée comme un sel de chrome basique, dans lequel l'excès de base est facilement abandonné à tout corps possédant quelque affinité pour elle.

Le sel de chrome que j'ai employé est le chlorure ; à mon avis, il donne les meilleurs résultats.

Je prépare d'abord une solution de chlorure de chrome ordinaire, que l'on peut obtenir par dissolution de l'oxyde de chrome commercial (1) dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, en ayant soin d'obtenir une solution aussi neutre que possible ; pour cela, il suffit d'avoir un léger excès d'oxyde :

8 onces d'acide commercial dissolvent une livre d'oxyde. J'ai alors une solution de chlorure de chrome normal. Pour la transformer en sel basique, j'ajoute doucement une solution d'une base forte, jusqu'à ce que l'oxyde de chrome commence à précipiter. Les bases que j'emploie sont les alcalis ou les carbonates alcalins (de préférence le carbonate de soude, que l'on ajoute jusqu'à ce que l'effervescence cesse). Il faut en général une demi-livre de carbonate de soude cristallisé pour une livre d'oxyde de chrome.

La solution renfermera en outre du chlorure de sodium qui protégera le grain contre l'action astringente du sel de chrome et facilitera le tannage. Pour renforcer l'effet de ce corps, j'en ajoute directement à la solution, surtout dans le cas où j'emploie la potasse ou le carbonate de potasse.

La liqueur tannante est alors préparée.

(1) L'auteur veut probablement parler de l'oxyde hydraté $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$, attendu que l'oxyde anhydre Cr^2O^3 est très difficilement soluble dans les acides.

Nous allons indiquer le procédé qui doit être employé par exemple pour le tannage des peaux de veau et de chèvre à l'aide du *tanolin* (1) :

En retirant les peaux du confit de son, il est bon de les fouler dans un tambour avec une solution faible d'alun et de sel ; ce traitement, qui est facultatif, a pour but de maintenir la peau ouverte et gonflée et de préserver le grain de toute altération ; en outre, les peaux ayant subi ce traitement possèdent un poli parfait après le tannage et elles conservent leur élasticité, ce qui est avantageux au point de vue du travail et du corroyage du cuir tanné au chrome.

Les peaux sont alors retirées du tambour, placées dans un bain contenant une solution à 3 0/0 de tanolin, à laquelle on a ajouté une certaine quantité de sel.

Au fur et à mesure de l'absorption du tanolin par la peau, la liqueur baisse en couleur ; on la renforce en ajoutant de 1/4 à 1 gallon d'une solution concentrée de tanolin, de manière à maintenir la concentration entre 3 et 4 0/0. Il est bon, en même temps, d'ajouter de temps en temps une solution de sel de soude à raison de 1 livre pour 3 gallons d'eau.

Cette addition de la solution de sel de soude peut se faire jusqu'à ce que le bain tannant commence à précipiter. En opérant de cette manière, on arrive à fixer sur la peau la totalité des matériaux tannants contenus dans le bain.

Quand les peaux ont acquis une couleur bleu verdâtre uniforme et une structure entièrement fibreuse, le tannage est terminé.

Les peaux sont alors rincées à l'eau claire et leur finissage est effectué comme d'habitude.

PROCÉDÉ HEINZERLING. — En 1893, Heinzerling fit breveter en Amérique et en Angleterre un nouveau procédé de tannage au moyen des substances suivantes :

1° *Le chromate chromique* $(\text{CrO}^{\text{VI}})^3\text{Cr}^{\text{III}}$, obtenu soit par dissolution d'une molécule d'hydrate chromique dans trois molécules d'acide chromique ou encore par décomposition d'un sel chromique au moyen de l'acide chromique ;

2° *Le chromate monosulfonate chromique* $(\text{CrO}^{\text{VI}})^2\text{SO}^{\text{VI}}\text{Cr}^{\text{III}}$, obtenu par dissolution d'une molécule d'hydrate chromique dans un mélange de deux molécules d'acide chromique et d'une molécule d'acide sulfurique.

Le chromate disulfonate chromique $\text{CrO}^{\text{VI}}(\text{SO}^{\text{VI}})^2\text{Cr}^{\text{III}}$, obtenu par dissolution d'une molécule d'hydrate chromique dans un mélange de deux molécules d'acide sulfurique et d'une molécule d'acide chromique, etc. ;

(1) Ce mode opératoire est celui qui est conseillé par la Compagnie concessionnaire des brevets de Dennis.

3° *Le chromate d'alumine*, obtenu par dissolution d'alumine dans l'acide chromique chaud ;

4° *Le chlorure, le sulfate, le sulfite, l'hyposulfite chromeux*, obtenus soit par réduction des sels chromiques correspondants, soit par double décomposition ;

5° *Le sulfocyanate de chrome* ;

6° *Les hydrosulfites de fer, de zinc, de manganèse, de soude* ;

7° *Les hyposulfites de fer, d'aluminium, de zinc, de manganèse, etc.*

Heinzerling décrit dans ses brevets un certain nombre de modes opératoires pour l'emploi des substances précédentes ; nous ne les indiquons pas, car ils ne semblent pas susceptibles d'une application industrielle, soit en raison de leur complexité, soit en raison du prix des substances mises en jeu.

PROCÉDÉ ADLER (1). — Ce procédé consiste à dissoudre du bichromate de potasse dans une solution étendue d'acide sulfurique, de manière à mettre l'acide chromique en liberté. Cet acide chromique est ramené ensuite à l'état de sel de chrome par réduction au moyen de l'alcool ou du glucose, en présence d'acide acétique ou d'acide formique. La solution du sel de chrome est additionnée de carbonate de soude de manière à déterminer la formation d'un précipité que l'on redissout ensuite dans l'acide chlorhydrique.

Ce procédé complexe présente peu d'intérêt ; il semble difficile d'expliquer le but de ce mode opératoire. Nous ne signalerons également que pour mémoire le procédé de Wagner et Maier (2), qui consiste à employer comme bain tannant un mélange de :

10 kgr. alun de chrome ;
 3 » salpêtre ;
 6 » acide chlorhydrique ;
 15 » sel ;
 10 » céruse ;
 100 litres eau.

PROCÉDÉ DE BENDA (3). — En 1896, le professeur Procter avait indiqué la préparation d'une liqueur tannante destinée au tannage à un seul bain et consistant à réduire par le glucose à chaud une solution d'acide chromique obtenue au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique.

Le procédé de MM. Georges Benda et frères de Paris, est identique à celui de Procter et consiste à réduire par le glucose, l'amidon, etc., un

(1) *Brev. améric.* n° 573.631 (1896). *Brev. angl.* 14.293 (1896).

(2) *Brev. améric.* 547.074 (1896).

(3) *Brev. all.* 104.279. (1897). *Brev. fr.* 266.267 (1897).

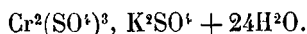
chromate additionné d'acide chlorhydrique en quantité insuffisante pour former le chlorure normal Cr^2Cl^6 .

D'après les indications de l'auteur, on doit obtenir le corps $\text{Cr}^2(\text{OH})^6\text{Cl}$ ou bien $\text{Cr}^2(\text{OH})^6 + \text{Cr}^2(\text{OH})^4\text{Cl}^2$.

Ce procédé se rapproche donc théoriquement de celui de Dennis, puisqu'il consiste simplement dans l'emploi d'un chlorure chromique basique que les auteurs désignaient sous le nom de *chromin*.

PROCÉDÉ PROCTER. — Avant de décrire le procédé Procter, qui constitue la plus simple des méthodes de tannage à un seul bain, nous donnerons quelques indications théoriques spéciales sur l'alun de chrome, qui forme la matière première utilisée dans ce procédé.

On sait que l'alun de chrome normal est constitué par un sulfate double de chrome et de potasse, de formule :



Ce corps se présente sous forme d'octaédres de couleur violette. Si l'on dissout ce corps dans l'eau froide, on obtient une liqueur violette susceptible de cristalliser par évaporation lente à froid, en donnant des cristaux octaédriques violets. On a observé depuis longtemps que les dissolutions violettes de ce sel normal portées à l'ébullition prennent une couleur verte ; on les désigne alors généralement sous le nom de *sels verts de chrome*. Mais c'est là une modification instable, et lorsqu'on les abandonne ensuite à elles-mêmes, elles reprennent au bout d'un temps plus ou moins long (quelques jours au moins), leur couleur primitive violette. Les dissolutions vertes obtenues par l'ébullition des dissolutions violettes ne cristallisent jamais ; elles peuvent, à la longue, se transformer en solutions violettes et cristalliser en octaédres violets, mais non sous forme de cristaux verts. L'alun de chrome peut enfin fournir une troisième variété de solution, nettement distincte des deux précédentes ; en effet, si l'on déshydrate partiellement par la chaleur des cristaux violets d'alun de formule $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3, \text{K}^2\text{SO}^4 + 24\text{H}^2\text{O}$, en les maintenant à l'étuve à une température convenable, jusqu'à ce qu'ils ne renferment plus que quatre molécules d'eau de cristallisation, on obtient un corps solide vert. Ce corps, mis en contact de l'eau froide, s'y dissout en quelques heures et cette dissolution étendue, de couleur verte, ne précipite pas par le chlorure de baryum et ne présente pas les caractères d'un sel de chrome ; par contre, elle précipite immédiatement par le chlorure de platine ou l'acide picrique. Ainsi donc, l'alun de chrome déshydraté partiellement par la chaleur n'est plus un sulfate, ce n'est pas un sel de chrome, mais un sel

de potassium, désigné par M. Recoura (1) sous le nom de *chromosulfate de potassium* $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)\text{K}^2$. Ce serait donc le sel de potassium de l'acide *chromosulfurique* $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^2\text{H}^2$.

En résumé, l'alun de chrome peut donc fournir trois dissolutions différentes :

1. La dissolution violette qu'on obtient en dissolvant dans l'eau froide le sel violet cristallisé ;

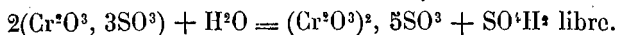
2. La dissolution verte que l'on obtient en portant la précédente à l'ébullition ;

3. La dissolution verte que l'on obtient en dissolvant dans l'eau le produit de la déshydratation partielle des cristaux d'alun violet.

Les deux premières variétés possèdent les caractères des sulfates et des sels de chrome, la troisième ne les possède pas. Cette troisième variété ne possède pas d'intérêt au point de vue du tannage à l'alun de chrome, aussi nous ne l'étudierons pas davantage et nous examinerons de préférence les deux premières.

D'après les remarquables recherches de M. Recoura (2), il résulte que, si l'on chauffe la dissolution violette d'alun de chrome, le sulfate chromique de l'alun se dédouble, abandonne le sixième de son acide qui devient libre et les cinq sixièmes restent combinés avec l'oxyde de chrome en donnant un sulfate basique vert soluble, d'une composition parfaitement définie.

L'équation suivante exprime ce dédoublement ;



Cette réaction, qui est intégrale à l'ébullition, semble pourtant se produire partiellement à des températures plus basses, autrement dit, si l'on prépare une solution d'alun de chrome violet et qu'on la maintienne pendant un temps suffisant à une température déterminée et constante T , elle est constituée, en dehors du sulfate de potasse, par un mélange de sulfate violet normal, de sulfate vert basique et d'acide sulfurique libre, dans des proportions déterminées, dépendant seulement de la température T pour une même concentration. A la température ordinaire, une fois l'équilibre atteint, la proportion de sulfate basique et, par conséquent, d'acide sulfurique libre, est très faible ; cette proportion augmente lorsque la température s'élève et la transformation est intégrale à l'ébullition.

(1) On peut trouver l'ensemble des recherches de M. Recoura sur les sels de chrome dans sa conférence faite à la Société chimique de Paris en 1896.

(2) *Id.*

Action des solutions de carbonates alcalins sur les solutions d'alun de chrome. — 1. Supposons, par exemple, que nous ayons une solution violette d'alun de chrome renfermant 10 gr. d'alun par litre et préparée à froid. Prélevons 50 cmc. de cette liqueur et ajoutons-y *goutte à goutte* une solution de carbonate de soude pur renfermant 10 gr. CO^3Na^2 par litre. On constate que chaque goutte du carbonate alcalin produit un précipité qui disparaît par agitation et la liqueur reste limpide mais devient verte. On remarque qu'il en est ainsi jusqu'à ce que l'on ait ajouté environ 13 cmc. de la solution alcaline. A partir de ce moment, le précipité ne disparaît plus et la liqueur reste trouble ; le précipité formé augmente d'ailleurs très rapidement avec le temps, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de nouvelles proportions de carbonate de soude. Ce précipité peut cependant se redissoudre dans un grand excès d'alcali ou de carbonate alcalin.

2. Si nous portons les solutions d'alun de chrome violettes à des températures de plus en plus élevées, immédiatement avant l'introduction du carbonate de soude, on constate que la quantité de ce dernier réactif, nécessaire pour déterminer l'apparition du précipité permanent, devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la température s'élève.

Si nous prenons toujours 50 cmc. de la solution d'alun de chrome précédente et qu'avant l'addition du carbonate alcalin, on la porte à 50° , on constate qu'il ne faut plus que 9 cmc. 5 de cette dernière solution pour obtenir le précipité permanent. Si on opère à 100° il n'en faut que 1 cmc. 5.

3. Si l'on chauffe à des températures croissantes la solution d'alun de chrome violette et qu'on la refroidisse ensuite rapidement, on constate qu'il faut toujours la même quantité de la liqueur de carbonate alcalin pour obtenir le précipité permanent, à condition de ramener toutes les solutions à la même température. Si nous prenons par exemple 50 cmc. de la solution violette d'alun de chrome et qu'on la porte à l'ébullition, elle devient verte ; en refroidissant rapidement sous un courant d'eau la solution verte, sa couleur ne change pas, et, lorsqu'elle a pris la température ambiante, on constate qu'il faut encore 13 cmc. de la liqueur de carbonate de soude pour obtenir le précipité permanent, c'est-à-dire la même quantité que pour les solutions violettes qui ne sont pas du tout soumises à l'action de la chaleur.

4. L'addition des alcalis ou des carbonates alcalins aux solutions d'alun de chrome, donne naissance à des sulfates basiques de chrome, qui sont d'autant moins stables qu'ils sont plus basiques ; autrement dit, la facilité avec laquelle ils peuvent céder de l'oxyde de chrome est d'autant

plus grande que la quantité d'alcali ou de carbonate alcalin ajoutée est plus forte.

5. Si, au lieu d'additionner les solutions d'alun de carbonates alcalins, on les additionne d'alcalis caustiques, les résultats obtenus ne sont plus les mêmes. Nous n'examinerons pas ce dernier cas, attendu que dans les procédés de tannage qui nous intéressent, on fait toujours usage des carbonates alcalins.

Tannage à l'aide de l'alun de chrome. — Le professeur Procter a montré qu'il était possible d'obtenir un cuir de très bonne qualité, en employant simplement un bain d'alun de chrome ou mieux un bain d'alun de chrome additionné d'une proportion convenable de carbonate de soude, de manière à transformer le sulfate chromique de l'alun en sulfate basique.

1°) Si l'on fait usage d'une simple solution d'alun, pour 100 kilogrammes de peau, il faut dissoudre 5 kilogr. d'alun et 5 kilogr. de sel dans une quantité d'eau suffisante. Le tannage s'effectue en trois ou quatre heures dans une cuve munie d'agitateurs à palettes. D'après Procter, le cuir ainsi fabriqué est d'une belle couleur grise, il est doux au toucher, résiste à l'action de l'eau bouillante et présente tous les caractères du cuir tanné au chrome.

Il est bien évident que dans ce cas, les solutions d'alun de chrome employées doivent être des solutions violettes préparées à froid. Nous avons vu en effet précédemment, que dans les solutions vertes obtenues à l'ébullition, il y a eu dissociation du sulfate chromique normal Cr^2O^3 , 3SO^3 en sulfate basique soluble de couleur verte $(\text{Cr}^2\text{O}^3)^2$, 5SO^3 et en acide sulfurique libre. Cet acide sulfurique peut exercer une action fâcheuse sur le cuir.

2°) Si l'on veut employer une solution d'alun de chrome additionnée de carbonate de soude, on doit adopter, d'après Procter, les proportions suivantes : Pour 100 kgr. de peau, employer 9 kgr. d'alun de chrome dissous dans 90 litres d'eau à la température ordinaire, ajouter petit à petit 2 k. 500 de carbonate de soude cristallisé (1) préalablement dissous dans 10 litres d'eau ; agiter avec soin. Verser 30 litres de ce mélange dans une cuve à palettes contenant 8 hectolitres d'eau environ, ajouter 7 kgr. de sel. Plonger les peaux dans le bain ainsi préparé, les agiter pendant une demi-heure. Renforcer graduellement le bain en y ajoutant petit à petit ce qui reste de la liqueur chromique.

Quand le tannage est terminé, on plonge les peaux pendant une demi-

(1) Cristaux de soude ; CO^2Na^2 , $10\text{H}^2\text{O}$.

heure dans un bain additionné de borax ou de blanc d'Espagne, de manière à éliminer avec soin toute trace d'acide restant dans la peau. Nous pouvons remarquer dès maintenant que la quantité de carbonate de soude indiquée par Procter est nettement inférieure à celle qui est nécessaire pour obtenir le précipité permanent.

Nous avons dit en effet précédemment, que pour 50 cmc. d'une solution à 10 pour 1.000 d'alun de chrome, il fallait 13 cmc. d'une liqueur à 10 pour 1.000 de carbonate de soude anhydre CO_3Na^2 . On en conclut que, pour 9 kg. d'alun de chrome, dans les mêmes conditions de concentration, il faudra 2 kg. 34 de carbonate de soude anhydre ou bien 6 kg. 31 de carbonate de soude cristallisé (cristaux de soude) de formule $\text{CO}_3\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Procter n'indiquant que 2 kg. 500 de ce dernier sel, il est donc possible d'augmenter notablement la proportion de carbonate alcalin indiquée par ce dernier auteur, si l'on veut augmenter l'instabilité du sel basique employé pour le tannage. Il est bon de ne pas oublier que, pour une même concentration, l'instabilité de ces solutions chromiques basiques est d'autant plus accentuée que leur température est plus élevée; autrement dit, une solution d'alun de chrome additionnée de carbonate de soude peut être parfaitement limpide à la température ordinaire, mais se troubler rapidement si on la chauffe.

Notons enfin que la dissolution de l'alun de chrome dans l'eau peut être effectuée à chaud si la liqueur est destinée à être additionnée de carbonate de soude, il faudra cependant la laisser refroidir avant l'introduction de ce dernier réactif.

ABSORPTION DES SELS DE CHROME BASIQUES PAR LA PEAU. — L'action de la peau sur les solutions d'alun de chrome basiques, additionnées ou non de sel marin, a été étudiée par MM. Procter et Griffiths (1). Ces savants prirent deux échantillons de 100 gr. de peau de mouton humide en tripe, parfaitement purgés. Ces échantillons A et B furent placés chacun dans un vase pouvant être bouché hermétiquement, ils furent recouverts de 200 cmc. d'eau, de 100 cmc. d'une solution à 10 0/0 d'alun de chrome, puis de 25 cmc. d'une solution de carbonate de soude contenant 1 gr. $32 \text{ Na}^2 \text{ CO}^3$. L'échantillon B fut en outre additionné de 25 cmc. d'une solution de sel à 20 0/0.

Les bouteilles, bien bouchées, furent soumises à l'action d'un appareil rotatif permettant de les agiter de temps en temps. L'opération du tannage fut ainsi poursuivie pendant 19 heures. Au bout de ce temps, les cuirs furent retirés avec précaution, lavés à l'eau pour éliminer les subs-

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1900), p. 223.

tances non fixées par la peau ; les eaux de lavage furent réunies aux liqueurs résiduelles auxquelles elles correspondaient. On préleva alors deux échantillons *a* et *b* sur chacun des morceaux A et B et on les conserva pour l'analyse. Les morceaux *a'* et *b'* restant, furent lavés par agitation avec une solution étendue de borax, puis les cuirs furent exprimés, séchés et soumis à l'analyse.

On dosa ensuite le chrome et l'acide sulfurique :

1° Dans les liqueurs résiduelles de tannage ;

2° Dans les échantillons de cuir *a* et *b* après lavage à l'eau ;

3° Dans les échantillons de cuir *a'* et *b'* après lavage avec la solution de borax.

On dosa enfin l'acide chlorhydrique :

1° Dans la liqueur résiduelle de tannage avec sel ;

2° Dans les échantillons de cuir *b* et *b'* tannés en présence de sel.

Les résultats obtenus sont consignés dans les deux tableaux suivants :

TABLEAU I. — QUANTITÉS EMPLOYÉES ET TROUVÉES

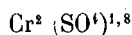
	Tannage sans sel		Tannage avec sel		
	Cr	SO ⁴	Cr	SO ⁴	Cl
Liquueur résiduelle.....	0,369	3,032	0,420	3,162	2,910
Fixé par le cuir.....	0,725	0,944	0,625	0,864	0,150
Total.....	1,094	4,026	1,045	4,026	3,060
Quantité existant normalement dans la peau.....	0,000	0,186	0,000	0,186	0,000
Reste après déduction.....	1,094	3,840	1,045	3,840	3,060
Composition théorique du bain.....	1,040	3,840	1,040	3,840	3,050
Différences.....	0,054	0,000	0,005	0,000	0,010

On entend par acide sulfurique existant normalement dans la peau, l'acide sulfurique provenant de l'oxydation du soufre entrant dans la constitution de la substance dermique.

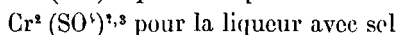
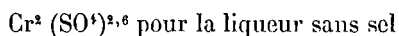
TABLEAU II. — COMPOSITION DES CUIRS.

	Tannage sans sel			Tannage avec sel		
	Cuir lavé à l'eau	Extrait par le borax	Laisser dans le cuir	Cuir lavé à l'eau	Extrait par le borax	Laisser dans le cuir
Cr.....	3,6	0,0	3,6	3,0	0,0	3,0
SO ⁴	5,0	3,0	2,0	4,2	2,5	1,7
Cl.....	0,0	0,0	0,0	0,7	0,5	0,2
Cuir (par différence)...	91,4			92,1		
Total.....	100,0			100,0		

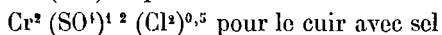
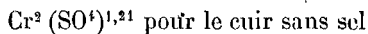
Si, dans la liqueur tannante primitive, on déduit par le calcul de l'acide sulfurique total, celui qui existe dans cette liqueur à l'état de sulfate de potasse et à l'état de sulfate de soude, on constate que la formule du sulfate chromique basique peut être exprimée par :



Si on effectue le même calcul pour les liqueurs résiduelles après tannage, on constate que les formules des sulfates chromiques qu'elles renferment, peuvent être exprimées par :



Autrement dit, le sulfate chromique résiduel est *moins* basique que celui qui existait primitivement. Il est bien évident, dans ces conditions, que le sulfate chromique fixé par la peau doit être *plus* basique que celui qui existait primitivement; en effet, il peut être exprimé par les formules



En résumé, il semble résulter des expériences de Procter et Griffiths, que la peau extraite des solutions d'alun de chrome additionnées de carbonate de soude, un sulfate chromique plus basique que celui qui existait primitivement dans la liqueur.

MM. Jean Krutwig et M. Dalimier (1) ont étudié l'action de la peau sur des solutions de sulfate chromique dans l'eau (2), sans addition de carbonate de soude. De l'ensemble de leurs déterminations, il résulte que dans les solutions de sulfate chromique, la peau absorbe $\text{Cr}^2(\text{SO}^1)^3$ et non un sel basique; autrement dit, le rapport entre les poids de chrome et d'acide sulfurique qui existent dans la liqueur ne change pas pendant le tannage. Ces résultats ne sont pas en opposition avec ceux de Procter et Griffiths, attendu que ces derniers auteurs opéraient sur des sels basiques et non sur des sels normaux.

Dans un travail communiqué au Congrès de l'Association Internationale des Chimistes de l'industrie du cuir en 1901 (3), M. Krutwig rend également compte d'expériences faites à l'aide d'un sel basique de chrome de formule $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2 \text{Cr}^2(\text{SO}^1)^3$ agissant sur une peau épilée à l'échauffe. Dans tous les essais de ce savant, le rapport entre l'oxyde de chrome et l'acide sulfurique dans les solutions est encore resté constant, ce qui prouverait que, contrairement aux expériences de Procter, l'assimilation du sulfate de chrome même basique est intégrale. La discordance entre les résultats de Procter et de Krutwig n'est qu'apparente et provient de ce que le cuir tanné a été lavé à l'eau avant l'analyse dans les expériences de Procter, ce qui ne semble pas avoir été fait dans les expériences de Krutwig. En dehors du liquide retenu mécaniquement, ce lavage entraîne une partie de l'acide sulfurique fixé par la peau; tandis que l'oxyde de chrome correspondant reste intégralement fixé. Il en résulte que l'absorption se fait comme l'indique Krutwig, mais qu'après lavage à l'eau, le sel retenu par la peau a la composition indiquée par Procter.

Il est assez difficile de se rendre compte de quelle manière l'acide sulfurique est fixé dans ces expériences. Il est fort probable que l'oxyde de chrome d'une part et l'acide sulfurique d'autre part, sont fixés par des groupements différents de la molécule de matière albuminoïde qui constitue le tissu dermique. Dans le cas de l'absorption des sels basiques, il est évident que la composition du sel absorbé par la peau n'est pas constante, elle dépend de la basicité de la liqueur primitive.

Nous avons vu précédemment que les lavages au borax, ou d'une manière générale, à l'aide d'une solution alcaline faible, éliminaient une

(1) *Revue Universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts*, t. XLVIII (1899), p. 23.

(2) Dans leur mémoire, les auteurs indiquent bien qu'ils font leurs essais de tannage à la température de 18°, mais ils ne disent pas à quelle température la dissolution du sulfate chromique a été effectuée. Il aurait été intéressant de savoir s'ils avaient des solutions violettes ou vertes et si les résultats étaient les mêmes dans les deux cas.

(3) *Collegium* (1902), p. 161.

partie de l'acide sulfurique fixé par la peau ; aussi, on a constaté que les cuirs tannés qui ont subi ce traitement étaient plus résistants et se conservaient mieux que les autres, c'est pourquoi il est avantageux au point de vue pratique, de ne pas négliger ce traitement final. Il s'effectue généralement à l'aide d'une solution de borax à 0,5 0/0 ou à l'aide de solutions très étendues de carbonate et de bicarbonate de soude.

Remarque. — Des expériences qui précèdent, il résulte que la présence du sel ne facilite nullement l'absorption du chrome dans les bains de tannage ; au contraire, il semble la diminuer, l'épuisement du bain est moins rapide et moins complète que dans le cas du tannage sans sel. Cependant, on a constaté que les cuirs tannés en présence de ce corps étaient plus doux et plus minces.

La proportion de chrome qui semble nécessaire pour déterminer un tannage suffisant est d'environ 3 0/0 du poids du cuir.

MISE EN PRATIQUE DU TANNAGE A UN BAIN. — On trouve dans le commerce un grand nombre de produits désignés sous des noms variables (Tanolin, Chromin, Tan liquor, Corin, Extrait de chrome, etc.) et destinés à la préparation des bains de tannage au chrome par la méthode dite à un bain. D'après ce que nous avons dit du procédé Procter et de sa théorie, il est beaucoup plus économique d'effectuer soi-même la préparation de la liqueur à partir de l'alun de chrome et du carbonate de soude, en déterminant par quelques essais comparatifs la proportion de ce dernier corps qui convient le mieux dans chaque fabrication. Nous avons vu que Procter indiquait qu'il fallait employer 2 kg. 500 de cristaux de soude et 9 kg. d'alun pour 100 kg. de peau en tripe. Ces proportions peuvent être modifiées avantageusement suivant les cas.

Quoi qu'il en soit, on dissout l'alun dans l'eau froide ou chaude, en accélérant la dissolution par l'agitation. On dissout à part le carbonate de soude dans l'eau et on l'introduit petit à petit dans la solution d'alun en agitant de manière à redissoudre immédiatement le précipité qui se forme tout d'abord. La liqueur basique ainsi obtenue servira à la préparation de la liqueur de tannage. Cette dernière sera préparée en se conformant aux indications données précédemment, c'est-à-dire que l'on renforcera graduellement la solution au fur et à mesure que le tannage avancera ; il faut en effet éviter un tannage trop rapide des couches externes, ce qui empêcherait la pénétration de la liqueur tannante ; celle-ci devra être additionnée de sel marin au début de l'opération. On peut faire usage de cuves munies de coudreuses ou encore de tambours tournants ; mais il serait préférable d'employer des appareils identiques à ceux que l'on utilise pour le tannage aux extraits et dans lesquels les

peaux sont suspendues verticalement à des cadres qui peuvent être animés d'un mouvement de rotation. En opérant ainsi, les cuirs ne se creusent pas et se maintiennent parfaitement plats.

Le tannage est terminé lorsque le cuir a pris dans toute son épaisseur une couleur gris bleuâtre. Sa durée peut varier de quatre heures à quatre jours suivant l'épaisseur des peaux traitées.

À la sortie des cuves, les peaux sont rincées à grande eau, puis à l'aide d'une solution à 1 0/0 de carbonate de soude. Les liqueurs résiduelles peuvent servir pour une nouvelle opération ; il suffit pour cela de déterminer leur titre en oxyde de chrome et de les utiliser pour la préparation d'un nouveau bain en les remontant avec de l'alun de chrome. Cette régénération ne peut pas être poursuivie indéfiniment, car la teneur des liqueurs en sulfate de potasse et sulfate de soude croît très rapidement et atteint des valeurs exagérées, qui nuisent à la qualité du produit fabriqué. Lorsque les bains sont inutilisables, on peut en extraire l'oxyde de chrome ; il suffit pour cela de les porter à l'ébullition après les avoir additionnés au besoin d'une nouvelle quantité de carbonate de soude Solvay. Il se précipite un carbonate basique de chrome que l'on peut utiliser soit pour la préparation de l'alun de chrome, soit pour la production de l'acide chromique (1) ou du bichromate de potasse. Dans le cas des peaux grasses, et, en particulier, dans le cas des peaux de mouton, il est nécessaire avant de procéder au tannage, d'éliminer aussi bien que possible la graisse, si l'on veut obtenir un cuir de bonne qualité et régulièrement tanné.

144. Comparaison entre les méthodes de tannage à deux bains et à un bain. — Le procédé de Schultz à deux bains ayant été le premier procédé de tannage au chrome donnant de bons résultats, il a été adopté tout d'abord par la plupart des tanneurs, malgré les grandes difficultés rencontrées pour une bonne mise au point de ce procédé. Il présente l'inconvénient de demander une surveillance et un contrôle très suivis, en raison des accidents très graves que peut occasionner la moindre négligence. En outre, les peaux traitées par ce procédé se rétrécissent très notablement, en particulier pour le veau. Malgré cela, il semble donner de meilleurs résultats dans le cas de la chèvre et du mouton glacés.

(1) Voir en particulier les procédés de traitement électrolytiques :

Farbwerke vormals Meister, Lucius et Bruning. *Brev. angl.* 15.724 (1898).

» » » » *Brev. all.* 403.760 (1898).

Schneider, *Brev. angl.* 19.029 (1900).

Böhringer et fils, *Brev. all.* 115.463 (1899).

Consulter également : Le Blanc, *Zeitsch. für Elektrochem.* (1900), p. 290-295.

Les procédés à un bain de Procter ou de Dennis, par exemple, sont d'une application beaucoup plus simple que le précédent et comportent beaucoup moins d'accidents. Ils sont précieux en particulier pour les petites usines qui peuvent trouver dans le commerce des bains tout préparés. Ils donnent enfin des cuirs d'une teinte différente de celle que l'on obtient dans le procédé à deux bains.

Au point de vue économique, il est bien évident que le procédé à un bain est bien préférable au procédé en deux bains ; en effet, nous avons vu précédemment que pour 100 kgr. de peau en tripe, il faut, d'une part, environ :

5 kg.	bichromate de soude	Soit.	2 fr. 70
12 »	hyposulfite de soude.	»	2 28
5 kg. 5	acide chlorhydrique à 21° Beaumé. »		0 40
			<hr/> 5 fr. 38

et, d'autre part :

9 kg.	alun de chrome.	2 fr. 52
2 kg. 5	cristaux de soude	0 35
7 kg.	sel marin	0 25
		<hr/> 3 fr. 12

La main-d'œuvre, l'installation, la consommation d'eau, etc., sont également réduites dans de fortes proportions dans le procédé à un bain, puisque l'on opère avec une seule solution.

145. Tannage au chrome combiné. — Le tannage au chrome par les procédés à un ou à deux bains peut être combiné avec une autre méthode de tannage au moyen d'extraits, de sels d'alumine ou de matières grasses. Dans cet ordre d'idées, nous citerons :

1°) Le procédé de *Zahn* (1), applicable aux peaux de chevreaux, et qui consiste à leur faire subir d'abord un tannage au chrome par la méthode de Schultz, puis à les travailler ensuite dans un troisième bain contenant une émulsion d'huile de pied de bœuf saponifiée à la soude et un extrait d'écorce de quercitron ou d'une autre substance tannante ;

2°) Le procédé de *Julius Walker et Bergmann* (2), dans lequel les peaux sont soumises d'abord à l'action d'une solution contenant 10 0/0 d'alun et 5 0/0 de chlorure de sodium, puis on complète le tannage au moyen d'un bain d'acide chromique ou de sel de chrome, etc., etc.

(1) *Brev. améric.* 385.222 (1888).

(2) *Brev. franç.* 247.289 (1895).

116. Méthodes analytiques se rapportant au tannage au chrome. — I. ESSAI DU BICHROMATE DE POTASSE. TITRAGE DES SOLUTIONS DE CE SEL. — La seule détermination intéressante à effectuer sur le bichromate de potasse utilisé dans le tannage au chrome est celle de l'acide chromique.

Cette détermination peut s'effectuer par l'une des méthodes suivantes :

a. Dosage à l'état de chromate de plomb. — Dans la solution moyennement étendue de bichromate de potasse, on ajoute de l'acétate de soude en quantité suffisante pour transformer en sels de soude les acides libres ou les sels non alcalins qui pourraient exister dans la liqueur. On ajoute de l'acide acétique au besoin, jusqu'à réaction acide. On précipite par l'acétate de plomb neutre. On lave par décantation autant que possible. On jette sur filtre taré et on continue à laver jusqu'à élimination complète du sel de plomb. On sèche à 100°. On pèse ; soit p le poids obtenu.

Le poids d'acide chromique CrO_3 est :

$$p \times \frac{50,3}{161,8} = p \times 0,31.$$

Quelquefois le précipité reste adhérent au verre ; on le dissout alors dans un peu d'acide azotique ; on ajoute de nouveau de l'acétate de soude pour transformer l'acide nitrique en nitrate de soude, on acidule par l'acide acétique ; on précipite ensuite par l'acétate de plomb.

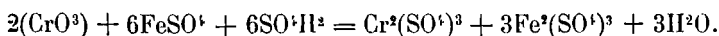
b. Dosage à l'état d'oxyde chromique Cr_2O_3 . — Prendre 20 cmc. d'une solution contenant à peu près 1 gr. d'acide chromique, la concentrer jusqu'à 10 cmc. environ, et ajouter 2 à 3 cmc. d'acide chlorhydrique pour déplacer l'acide chromique, puis 2 à 3 cmc. d'alcool ordinaire. Chauffer quelques instants ; la liqueur devient verte par réduction de l'acide chromique. Chasser l'alcool par la chaleur et précipiter par l'ammoniacque, jusqu'à odeur franche, maintenir une demi-heure près de l'ébullition au bain-marie. Tout l'oxyde de chrome est précipité lorsque la liqueur surnageante est incolore.

On laisse reposer, on lave deux ou trois fois à l'eau chaude par décantation, puis on fait passer sur un filtre non taré. On continue les lavages jusqu'à ce que le liquide qui passe ne répande plus d'odeur ammoniacale. On sèche d'abord à l'air, puis à l'étuve Gay-Lussac. On calcine dans une capsule tarée, la capsule étant couverte d'un entonnoir, en chauffant doucement et progressivement pour éviter la décrépitation. Il est nécessaire d'opérer ainsi, parce que le précipité par voie humide est hydraté. Les projections sont surtout à craindre au moment de l'incandescence qui se produit au passage de l'oxyde soluble à l'état d'oxyde insoluble. On pèse après refroidissement dans un exsiccateur, soit p le poids obtenu.

Le poids d'oxyde de chrome $\text{Cr}^2\text{O}^3 = p$.

Ce dosage s'applique, en général, à tous les sels de chrome en solution dans l'eau, ou pouvant être ramenés à cet état, non mêlés à d'autres substances précipitables par l'ammoniaque.

c. Au moyen du sulfate ferreux. — Lorsque dans une solution sulfurique, on met en contact de l'acide chromique ou un chromate avec un excès de sulfate de protoxyde de fer, il se produit la réaction suivante :



On mêle un volume déterminé de solution chromique avec un volume excédent et déterminé de la liqueur de sulfate de protoxyde de fer ou de sulfate double de fer et d'ammoniaque exempt de peroxyde. On ajoute de l'acide sulfurique pour aciduler fortement. La réaction terminée, on dose par le permanganate le fer restant à l'état de protoxyde. On dose ensuite le fer dans un volume de solution ferreuse égal à celui employé. On prend la différence. Elle représente le fer qui a été transformé par l'acide chromique.

Pour 1 gr. de fer, on a 0,5981 d'acide chromique.

Il est à remarquer que la réaction finale du titrage est d'autant plus nette que l'on acidifie plus fortement avec l'acide sulfurique ; celui-ci rend plus pâle la couleur de l'oxyde de chrome.

Cette méthode convient pour l'analyse de tous les composés chromiques qui peuvent se transformer en acide chromique, ce que l'on peut faire facilement en faisant bouillir la solution potassique de l'oxyde de chrome avec un peu de brome.

d. Au moyen de l'iodure de potassium. — Dans le cas de solutions de bichromate assez étendues, comme celles que l'on utilise dans le procédé de tannage au chrome dit procédé à deux bains, on peut employer avec succès le procédé suivant :

On mesure une certaine quantité de la liqueur de bichromate, de manière à ce qu'elle ne contienne pas plus de 0,01 gr. de ce sel, ou une quantité équivalente d'acide chromique, on les place dans un flacon bouché à l'émeri de 250 cm³, on ajoute 5 cmc. d'acide chlorhydrique et 10 cm³ d'une solution à 10 0/0 d'iodure de potassium. On bouche le flacon et on agite fortement. On laisse reposer quelques minutes et on titre avec une solution décime normale d'hyposulfite de soude (24 gr. 8 par litre) jusqu'à ce que la coloration brune due à l'iode mis en liberté ait sensiblement disparue. On ajoute alors 1 cmc. d'une solution d'empois d'amidon et on continue d'ajouter la liqueur d'hyposulfite jusqu'à

ce que la couleur bleu violacée de l'empois d'amidon ait fait place à la couleur vert pâle du chlorure chromique.

Chaque molécule d'acide chromique met en liberté trois atomes d'iode et par conséquent 1 cmc. de la liqueur décime normale d'hyposulfite correspond à 0,0049 mgr. de bichromate de potassium ou à 0,0033 d'acide chromique.

2. DOSAGE DE L'ACIDE CHROMIQUE LIBRE EN PRÉSENCE DE BICHROMATE DE POTASSE (1^{er} bain du procédé Schultz). — 1^o *Méthode de Heal et Procter* (1). — Cette méthode est basée sur ce fait, que l'acide chromique libre est oxydé par l'eau oxygénée et transformé en acide perchromique de couleur bleue, tandis que le bichromate de potasse n'est pas altéré par le même réactif. L'analyse est réalisée comme il suit :

On introduit dans une éprouvette graduée, bouchée à l'émeri, un volume convenablement choisi de la liqueur à essayer ; on ajoute 1 à 2 cmc. d'eau oxygénée à 10 volumes et une couche d'éther de 2 cm. environ d'épaisseur. Il faut bien s'assurer avant de les employer, que l'éther et surtout l'eau oxygénée sont parfaitement neutres. On ajoute alors un volume exactement mesuré d'une solution décime normale de carbonate de soude afin de rendre la liqueur légèrement alcaline et enfin une solution décime normale d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'une goutte détermine une faible coloration bleue visible sur un fond blanc bien éclairé.

On déduit le nombre de cmc. d'acide nécessaires pour atteindre ce but du nombre de cmc. de carbonate de soude employés, le reste représente le carbonate de soude nécessaire pour transformer l'acide chromique libre en bichromate et chaque cmc. de ce réactif correspond à 0,010 de CrO^3 libre.

2^o *Méthode de Heal*. — Cette méthode est basée sur la formation d'un précipité de chromate basique de cuivre qui prend naissance par l'action d'une trace de chromate alcalin neutre sur une solution bouillante de sulfate de cuivre.

Pour effectuer l'essai, on ajoute 3 ou 4 gouttes d'une solution neutre de sulfate de cuivre à 5 0/0 à un volume déterminé de la liqueur à analyser. On porte à l'ébullition et on ajoute à l'aide d'une burette une liqueur décime normale de soude caustique, jusqu'à commencement de formation du précipité brun de chromate basique de cuivre.

3^o *Méthode générale*. — Cette méthode est basée sur les observations suivantes :

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1895), p. 248.

a) Une solution contenant 0 gr. 1 d'acide chromique CrO_3 , libre ou combiné, exige 30 cmc. d'hyposulfite décime normal pour réagir sur l'iode que cet acide chromique est susceptible de mettre en liberté dans une solution d'iodure de potassium.

b) Si l'acide chromique existe intégralement dans la solution à l'état libre, il exigera 20 cmc. de soude décime normale pour devenir neutre à la phénolphthaléine (1).

c) Si l'acide chromique est intégralement à l'état de bichromate, il exige seulement 10 cm³ de soude pour atteindre le même but.

d) Si l'acide chromique est tout entier à l'état de chromate neutre, la première goutte de soude colorera la phénolphthaléine.

Dès lors, sur deux volumes égaux de la liqueur à essayer, on détermine :

1° Le nombre n de cmc. d'hyposulfite (décime normal) nécessaire pour réagir sur l'iode mis en liberté dans une solution d'iodure de potassium. On opère pour cela comme nous l'avons indiqué précédemment.

2° Le nombre n' de cmc. de la solution décime normale de soude caustique nécessaire pour neutraliser la liqueur, en employant la phénolphthaléine comme réactif coloré.

Si l'on a :

$$n' < \frac{n}{3}$$

La liqueur à essayer est un mélange de bichromate et de chromate neutre, chaque cm³ de soude correspond à 0 gr. 0147 de bichromate de potassium. Il suffit alors de retrancher de l'acide chromique total indiqué par l'hyposulfite, l'acide chromique à l'état de bichromate indiqué par la soude, pour avoir l'acide chromique à l'état de chromate neutre.

Si l'on a :

$$n' = \frac{n}{3}$$

La liqueur ne contient que du bichromate de potasse et le poids de ce dernier sel est égal à :

$$n' \times 0,0147.$$

Si l'on a :

$$\frac{n}{3} < n' < \frac{2n}{3}$$

(1) L'acide chromique libre et les bichromates alcalins sont acides à la phénolphthaléine, tandis que les chromates neutres sont neutres vis-à-vis de ce réactif.

La liqueur essayée est constituée par un mélange de bichromate et d'acide chromique libre. Le poids d'acide chromique libre Cr^2O^3 contenu dans la liqueur est :

$$\left(n' - \frac{n}{3}\right) \times 0 \text{ gr. } 010.$$

Il suffit de retrancher ce poids de celui de l'acide chromique total déterminé par l'hyposulfite pour avoir l'acide chromique à l'état de bichromate.

Si l'on a :

$$n' > \frac{2n}{3}.$$

Dans ce cas, tout l'acide chromique est à l'état libre et la différence $n' - \frac{2n}{3}$ correspond à la quantité de soude nécessaire pour saturer un acide existant avec l'acide chromique dans la solution.

3. DOSAGE DU CHROME DANS LES SOLUTIONS DE SELS DE CHROME (Liqueurs de tannage des procédés à un bain). — Le dosage de l'oxyde de chrome, dans les liqueurs de sels de chrome, peut s'effectuer facilement par l'une des deux méthodes suivantes :

1° Par pesée à l'état d'oxyde de chrome, après précipitation par l'ammoniacque, en suivant le mode opératoire que nous avons indiqué précédemment ;

2° Volumétriquement, après transformation en acide chromique par le permanganate de potasse. Pour cela, on mesure un volume déterminé de la solution de sel de chrome, qui ne doit pas contenir plus de 0 gr. 05 de Cr^2O^3 . On alcalinise franchement cette solution par la soude caustique si cela est nécessaire et on porte à l'ébullition. On ajoute alors une liqueur titrée de permanganate de potassium jusqu'à ce que la liqueur surnageante reste rose après deux ou trois minutes d'ébullition. On ajoute alors de l'alcool goutte à goutte à la solution chaude, jusqu'à ce que la couleur rouge disparaisse. La solution, après refroidissement, est filtrée, portée à un volume déterminé, 250 cc. par exemple. Dans 50 cme. de cette dernière liqueur, on dose alors l'acide chromique au moyen de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude, comme nous l'avons indiqué précédemment.

4. DOSAGE DU CHROME DANS LES CUIRS TANNÉS AU CHROME. — Pour doser l'oxyde de chrome dans un cuir tanné au chrome, on commence par incinérer un poids déterminé de cuir dans un creuset ou une capsule de

platine. Les cendres résiduelles contenant le chrome à l'état d'oxyde sont fondues avec un mélange de deux parties de carbonate de soude et de une partie de nitrate de potasse (3 gr. de mélange pour 1 gr. de cuir). Dans ces conditions, l'oxyde de chrome est oxydé, transformé en acide chromique puis en chromates alcalins solubles. Le résidu est repris par l'eau chlorhydrique qui doit le dissoudre entièrement. La liqueur ainsi obtenue est titrée, soit au moyen du sulfate ferreux, soit enfin par la méthode à l'iodure de potassium.

CHAPITRE VII

TANNAGE A L'HUILE

§ 1

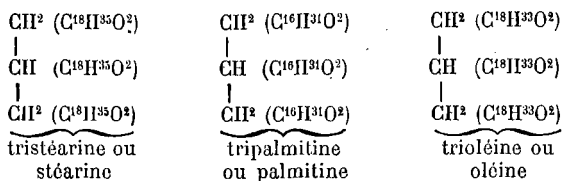
MATIÈRES GRASSES EMPLOYÉES EN TANNERIE

147. Généralités. — Les matières grasses sont constituées par des corps neutres donnant sur le papier une tache transparente ne disparaissant pas, même après un long contact avec l'air.

Elles sont constituées par des éthers de la glycérine ou *glycérides*. La glycérine, $\text{CII}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CII}^2\text{OH}$, étant un alcool triatomique, elle peut se combiner avec trois molécules d'acides monobasiques pour donner des éthers neutres. Les acides qui entrent dans la constitution des matières grasses sont principalement :

l'acide stéarique... $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$ fusible à $69^{\circ}2$;
 l'acide palmitique.. $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2$ fusible à 62° ;
 l'acide oléique..... $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^2$ fusible à 4° ; etc.

Ces acides, en se combinant avec la glycérine, donnent :



La stéarine présente trois points de fusion : 51° , 63° , $66^{\circ}5$, suivant la température à laquelle elle a été portée avant la détermination de son point de fusion.

La palmitine chauffée devient liquide à 46°C . ; puis, si on la chauffe à

une température plus élevée, elle se solidifie à nouveau, puis fond ensuite à 61°7, se solidifie au-dessus et enfin fond définitivement à 62°8.

L'oléine se solidifie au-dessous de 5°.

De l'examen de ces points de fusion, il résulte évidemment qu'une matière grasse tendra d'autant plus à revêtir l'état liquide qu'elle sera plus riche en glycérides à point de fusion peu élevé, comme l'oléine; au contraire, elle tendra vers l'état solide si elle est riche en tristéarine et en tripalmitine.

De là une division des corps gras en deux grandes classes :

1° Les huiles ou corps gras liquides ;

2° Les graisses ou corps gras solides.

148. Principaux caractères analytiques des corps gras.

— Nous ne signalerons que les caractères les plus importants, susceptibles d'être étudiés dans un laboratoire industriel et permettant l'examen des corps gras utilisés dans la fabrication des cuirs. Pour l'essai des autres matières grasses, nous renvoyons aux excellents ouvrages de M. F. Jean (1) et de M. G. Halphen (2).

I. DENSITÉ. — La détermination de la densité peut s'effectuer de trois manières différentes :

1° *Par le densimètre.* — Cette méthode s'emploie dans le cas des huiles. L'huile à examiner est placée dans une éprouvette assez large pour que le densimètre ne frotte pas contre les parois; elle est abandonnée pendant une demi-heure dans une salle dont la température est voisine de 15°C; on introduit doucement le densimètre dans l'huile, de manière à ce que sa tige ne plonge pas beaucoup plus loin qu'au degré d'affleurement final et on lit l'indication de l'instrument.

Il suffit alors de faire la correction de température. Bien que toutes les huiles n'aient pas exactement le même coefficient de dilatation, on admet qu'aux environs de 15°, la correction est sensiblement égale à 0,00064 par degré centigrade. Ce facteur est à ajouter pour les observations faites au-dessus de 15°; il est à retrancher pour celles qui sont faites au-dessous. Ainsi, pour une observation faite à 17°, on devra ajouter au nombre lu deux fois 0,00064 soit 0,00128.

2° *Par la balance aréothermique.* — Cette méthode, très rapide, s'emploie également pour les huiles; il suffit, pour son application, de se reporter aux notices accompagnant les différents modèles de balances aréothermiques (modèles de Mohr, de Dalican, etc.)

(1) F. Jean, *Chimie analytique des matières grasses*. Roussel et Co, édit. Paris, (1892).

(2) G. Halphen, *Revue générale de Chimie pure et appliquée* (1901), p. 153.

La correction de température s'effectue comme dans le cas du densimètre.

3° *Par la méthode du flacon.* — Dans le cas des huiles, on emploie la méthode ordinaire indiquée en physique.

Dans le cas des graisses, on détermine la densité à 100°, c'est-à-dire le rapport entre le poids d'un certain volume de graisse à 100° et le poids du même volume d'eau à 15°. On emploie dans ce but le tube de Sprengel; celui-ci se compose de deux petits tubes de verre verticaux, réunis par un tube capillaire à leur partie inférieure et pourvus à leur partie supérieure de deux branches capillaires coudées horizontalement. On introduit dans le tube de Sprengel la matière grasse en fusion, en l'aspirant par une des extrémités, puis on le place dans un vase contenant de l'eau à la partie inférieure, de manière à ce que les deux extrémités horizontales du tube se trouvent à l'extérieur du vase.

On fait bouillir l'eau; lorsque l'élimination de la graisse en excès est terminée, on enlève avec du papier à filtrer l'huile adhérente, puis on retire le tube et on détermine son poids π . La densité D du corps gras est :

$$D = \frac{\pi - P}{P' - P}$$

P désignant le poids du tube vide et P' le poids du tube plein d'eau à 15°.

II. DOSAGE DES ACIDES LIBRES DANS LES CORPS GRAS. — Le dosage des acides gras libres contenus dans les huiles présente une assez grande importance, car les constantes physiques et chimiques qui caractérisent les huiles pures et fraîches ne sont pas intégralement applicables aux huiles riches en acides gras libres, en raison de leur ancienneté ou pour toute autre cause.

Pour le dosage des acides gras libres, Halphen conseille le mode opératoire suivant :

On introduit dans un vase en verre 20 cmc. d'alcool amylique, auxquels on ajoute 5 à 10 gouttes d'une solution de phénolphthaléine, puis goutte à goutte, une solution alcoolique à 1/5 normale de potasse ou de soude, jusqu'à virage au rouge. On verse alors cet alcool amylique dans un autre vase en verre, dans lequel on a placé préalablement 20 gr. du corps à essayer; on verse alors, à l'aide d'une burette graduée, la solution alcaline alcoolique titrée, en agitant constamment, jusqu'à ce que la coloration rose produite persiste au moins une dizaine de minutes. On note alors le volume de solution alcaline employé, soit N cmc., et on en déduit l'acidité de l'huile que l'on exprime ordinairement en acide oléique.

Le poids moléculaire de l'acide oléique étant 282, un litre de liqueur alcaline normale saturerait exactement 282 gr. d'acide oléique, donc 1 cm³ de liqueur à 1/5 normale sature $\frac{282}{5000}$ d'acide oléique.

L'acidité pour 100 gr. du corps essayé sera donc :

$$5 \text{ N} \times \frac{282}{5000} = 0,282 \text{ N.}$$

Si la liqueur alcaline n'est pas exactement 1/5 normale, un calcul simple permet de trouver l'acidité.

On peut également doser l'acidité par le procédé suivant dû à Burysten.

On agite dans un vase bouché à l'émeri, 100 cmc. d'huile et 100 cmc. d'alcool à 90°. Après deux ou trois jours de repos, on prélève à l'aide d'une pipette, 25 cmc. de la solution alcoolique, que l'on additionne d'une petite quantité de teinture de curcuma. On titre alors avec une solution normale de potasse caustique, jusqu'à ce que le passage du jaune au rouge brun indique le point de saturation. On exprime le résultat en acide oléique comme précédemment.

III. DÉTERMINATION DE L'ÉCHAUFFEMENT ABSOLU OU DEGRÉ MAUMENÉ.

— On prend un verre à expérience de forme conique, d'une contenance de 150 cmc. ; on y verse 50 gr. du corps gras à analyser dont on note la température ; on laisse ensuite écouler dans la masse 10 cmc. de SO³H² à 66°Bé, à la même température que l'huile (la pointe de la pipette doit être située à 1 cm. environ au-dessus de la couche d'huile). On mélange rapidement les deux liquides pendant 1 minute à l'aide d'un agitateur. On plonge le réservoir d'un thermomètre de précision dans la couche supérieure de la masse, on tourne lentement jusqu'au moment où la colonne mercurielle atteint son maximum de hauteur. La différence entre la température finale de la masse et la température initiale de l'huile donne l'*échauffement absolu ou degré Maumené*.

IV. DÉTERMINATION DU POINT DE CONGÉLATION. — Le point de congélation d'une huile est facile à déterminer. Il suffit de plonger un tube à essai contenant l'huile à examiner dans de l'eau qu'on refroidit progressivement en ajoutant des morceaux de glace.

Si l'huile ne se congèle pas, même après avoir été maintenue pendant un laps de temps suffisant à la température de la glace fondante, on plonge le tube dans des mélanges réfrigérants dont la température s'abaisse graduellement.

On note le point de solidification à l'aide d'un thermomètre de précision gradué en dixièmes.

Cet essai présente peu d'intérêt, sauf pour l'huile de foie de morue.

V. POINT DE FUSION DES ACIDES GRAS. — a) *Obtention des acides gras.* — Pour saponifier parfaitement l'huile, on en verse une quantité déterminée dans une capsule ; on la recouvre de deux fois son volume d'alcool à 92° ; on chauffe graduellement, et, au moment où l'alcool entre en ébullition, on verse goutte à goutte, en agitant sans cesse avec une baguette, un volume d'une solution de soude à 36° B^e égal à celui de l'huile.

Dès que la masse en ébullition est devenue homogène et limpide, on ajoute de l'eau distillée chaude (20 fois le volume d'huile employée) et on laisse bouillir pendant 1 heure pour chasser tout l'alcool.

Si l'on veut isoler le savon formé, on ajoute une solution concentrée de sel marin, dans laquelle il est insoluble, et on le recueille à la surface du liquide sous forme de petits grains. On peut le purifier en le dissolvant dans l'eau, dont on le sépare encore une fois à l'aide du sel marin.

Si l'on veut seulement obtenir les acides gras, on verse dans la dissolution savonneuse dont on a chassé tout l'alcool, une quantité suffisante d'acide sulfurique pur dilué au dixième, jusqu'à réaction très légèrement acide.

Si les acides gras doivent être employés tels qu'ils montent à la surface, pâteux et hydratés, on les recueille immédiatement. Si, au contraire, on doit opérer sur les acides fondus, on laisse la fusion s'achever par l'action d'une douce chaleur, en ayant soin, pour abrégier la durée de l'opération, de placer sur la capsule un couvercle en porcelaine ou en verre. On décante l'eau acide à l'aide d'un siphon, on lave 3 fois à l'eau distillée chaude, et au dernier lavage, on doit constater que l'eau ne rougit plus le papier de tournesol. On décante l'eau et l'on dessèche les acides gras à 105° jusqu'au moment où leur poids reste invariable. La fin de l'opération doit être particulièrement surveillée, pour éviter la formation de vapeurs acides et les pertes qui en résulteraient.

b) *Détermination du point de fusion des acides gras.* — On peut effectuer cette détermination de différentes manières :

1° En opérant comme pour la détermination des points de fusion des substances organiques, soit à l'aide d'un petit tube de verre accolé au réservoir d'un thermomètre sensible, soit en plaçant une trace d'acide gras à la surface d'un bain de mercure dans lequel plonge un thermomètre sensible.

2° Placer sur le réservoir aplati d'un thermomètre, une parcelle d'acide gras (il suffit pour cela de fondre à part une petite quantité d'acide, de

plonger dans le liquide fondu la pointe effilée d'un agitateur et de l'appliquer sur le thermomètre où elle laisse un point grassex), on chauffe alors le thermomètre très lentement jusqu'à ce que l'on obtienne la fusion limpide de l'acide. On note à ce moment la température indiquée par le thermomètre.

VI. DÉTERMINATION DU POINT DE SOLIDIFICATION DES ACIDES GRAS. — La détermination du point de solidification peut se faire :

1° En laissant refroidir lentement le thermomètre précédent sur le réservoir duquel se trouve la petite parcelle d'acide gras fondu.

2° Plonger le réservoir d'un thermomètre ordinaire dans un tube à essai contenant l'acide gras fondu. Lorsque le thermomètre est en équilibre de température, on le retire et on le laisse refroidir lentement jusqu'à ce que la solidification de la petite couche d'acide restée adhérente se produise. Ce point est facile à saisir, car la solidification masque l'éclat du mercure du réservoir. On note à ce moment l'indication du thermomètre.

La détermination du point de fusion et du point de solidification des acides gras présente peu de valeur, car il arrive fréquemment que le point de fusion d'un mélange d'acides gras ne présente aucune relation avec les points de fusion des composants.

VII. INDICE DE SAPONIFICATION OU INDICE DE KÆTTSTORFER. — Cette détermination est basée sur ce fait, que les matières grasses exigent, pour se saponifier, d'autant plus de potasse qu'elles renferment des acides gras à poids moléculaire moins élevé.

On prépare une solution alcoolique de potasse, en dissolvant environ 30 à 40 gr. de potasse caustique dans un litre d'alcool. On filtre la liqueur dans un ballon bouché par un bouchon de caoutchouc. D'autre part, on prépare une solution d'acide chlorhydrique 1/2 normale.

Dans 2 ballons, on introduit :

25 à 50 cmc. de solution de potasse alcoolique (le même volume exactement mesuré) ; puis, dans l'un deux seulement, 3 à 5 gr. de l'huile à analyser, pesés très exactement, l'autre servant de témoin.

Les deux ballons sont chauffés au bain-marie, au réfrigérant ascendant, jusqu'à limpidité complète, puis encore 1/4 d'heure. On ajoute ensuite 3 gouttes de solution alcoolique de phénol-phthaléine dans chaque ballon et on titre l'alcali au moyen de HCl 1/2 normal. La différence entre le nombre trouvé pour le ballon témoin et celui contenant l'huile est calculé en potasse KOH.

En rapportant cette quantité exprimée en milligrammes à 1 gramme d'huile, on obtient ce que l'on appelle l'indice de *saponification* ou de *Kættstorfer*.

VIII. INDICE D'IODE. — Il existe dans les matières grasses des corps non saturés, l'acide oléique par exemple, sur lesquels on peut fixer un nombre d'atomes de Cl, de Br ou de I, égal au nombre d'atomes d'hydrogène nécessaire pour saturer la molécule.

La quantité absorbée pour une même huile peut servir à déterminer la nature, et même, jusqu'à un certain point, la pureté d'une huile, puisqu'elle est à peu près constante pour une même espèce, et varie sensiblement d'une espèce à l'autre.

Il est préférable de prendre l'iode, qui est plus fixe et plus maniable que le chlore et le brome. Pour écarter toute cause d'erreur et éviter les différences que donnent les huiles de même espèce, mais d'acidité variable, on opère sur les produits de saponification débarrassés de toutes les matières qui peuvent fixer de l'iode. Les résultats exprimant les indices d'iode se rapportent alors aux acides gras. En opérant sur les acides gras, on a également l'avantage de pouvoir se servir d'alcool pour les dissoudre ; ce corps exerce sur l'iode une action moins sensible que le chloroforme qu'on serait obligé d'employer comme solvant si on opérait sur l'huile en nature.

Pour une analyse précise, on opérera comparativement sur un échantillon témoin, ne contenant que l'alcool en quantité égale à celle employée pour le dosage et la différence donnera exactement la quantité d'iode absorbée par l'huile dans un laps de temps déterminé.

En faisant la détermination sur les acides gras, il faut avoir soin, si l'on veut comparer l'indice trouvé à celui de l'huile, de multiplier les résultats par 0,955.

a) *Liqueurs nécessaires* : — on prépare :

- 1° Une solution alcoolique d'iode bisublimé à 50 gr. par litre ;
- 2° Une solution aqueuse d'hyposulfite de soude à 24 gr. 8 par litre ;
- 3° Une solution alcoolique de bichlorure de mercure à 60 gr. par litre ;
- 4° Une solution à 100 gr. par litre d'iodure de potassium.

5° Une solution d'empois d'amidon, obtenue en versant 100 cmc. d'eau bouillante sur 2 gr. d'empois d'amidon, agitant et filtrant. On conserve cette solution à l'aide d'une trace de biiodure de mercure.

b) *Mode opératoire*. — On commence par déterminer la relation qui existe entre la liqueur d'iode et la liqueur d'hyposulfite de soude. Pour cela, on verse 5 cmc. de la solution d'iode dans un verre contenant une solution d'iodure de potassium en quantité suffisante pour maintenir l'iode en dissolution ; on ajoute goutte à goutte l'hyposulfite, en se servant vers la fin de l'opération de l'amidon comme indicateur coloré. Soit a le

nombre de cmc. d'hyposulfite employés ; comme 1 cmc. de la liqueur d'hyposulfite à 24 gr. 8 par litre correspond à 0,0127 d'iode, il en résulte que 1 cmc. de la liqueur d'iode contient :

$$\frac{a \times 0,0127}{5} \text{ d'iode.}$$

Pour déterminer ensuite l'indice d'iode des acides gras, on saponifie 20 gr. d'huile par le procédé indiqué précédemment ; toutefois, lorsque les acides gras sont fondus, au lieu d'opérer le lavage dans la capsule même, on verse les acide gras sur un filtre mouillé et on les lave sur le filtre avec 1 litre d'eau chaude. Lorsque toute l'eau s'est écoulée, on sèche l'intérieur de la douille de l'entonnoir avec un papier filtre, on perce le filtre avec une aiguille de verre et l'on reçoit les acides gras qui s'écoulent dans une petite capsule. On les chauffe ensuite à 100 ou 105° jusqu'au moment où, ne perdant plus de poids, ils sont complètement déshydratés. On en pèse 5 gr. dans un ballon jaugé de 100 cmc., on complète le volume avec de l'alcool à 92°, on en prélève 10 cmc. avec une pipette, on les laisse écouler dans un flacon, on ajoute 20 cmc. de la liqueur d'iode, puis 20 cmc. de la solution de bichlorure de mercure, on bouche le flacon, on agite et on laisse reposer pendant 3 heures très exactement, la durée du contact influant sensiblement sur les résultats.

On procède au titrage de l'iode non absorbé, au moyen de la liqueur d'hyposulfite, en ayant soin d'ajouter au préalable 20 cmc. de la solution d'iodure de potassium et d'agiter pendant une ou deux minutes.

Lorsque la décoloration est presque complète, on ajoute quelques gouttes de solution d'amidon et l'on continue à verser l'hyposulfite goutte à goutte jusqu'à complète décoloration.

c) Calculs. — Supposons que l'on ait employé pour la décoloration 35 cmc. 8 d'hyposulfite.

La proportion d'iode en excès est :

$$0,0127 \times 35,8$$

Les 20 cmc. d'iode introduits au début contenaient :

$$\frac{a \times 0,0127 \times 20}{5} \text{ d'iode}$$

La quantité d'iode fixée est donc :

$$\frac{a \times 0,0127 \times 20}{5} - 0,0127 \times 35,8 = 0,0127 (4 a - 35,8)$$

Cette quantité correspond à 0 gr. 5 d'acides gras ; pour 100 gr. elle sera :

$$25,4 (4 a - 35,8)$$

L'indice d'iode de l'huile sera ;

$$0,955 \times 25,4 (4 a - 35,8)$$

Remarque. — Si l'on veut déterminer l'indice d'iode en opérant directement sur l'huile, on emploie la méthode suivante :

On pèse 0 gr. 5 à 0 gr. 8 d'huile dans une petite nacelle en verre et on les introduit dans un flacon avec 10 à 15 cmc. de chloroforme, 20 cmc. de la solution d'iode et 20 cmc. de la solution de bichlorure de mercure. On bouche le flacon, on agite et on laisse en repos pendant 2 heures.

On fait en même temps un témoin avec 10 cmc. de chloroforme, 20 cmc. de la solution d'iode et 20 cmc. de la solution de sublimé.

Au bout de 2 heures, on titre les deux solutions à l'aide de la liqueur d'hyposulfite, après avoir ajouté dans chacun d'eux quelques gouttes d'empois d'amidon et une quantité d'iodure de potassium suffisante pour tenir l'iode en dissolution.

La différence des deux titrages donne la quantité d'hyposulfite correspondant à l'iode combiné.

On détermine alors l'indice d'iode comme précédemment.

IX. DÉTERMINATION DE LA PROPORTION DE SUBSTANCES NON SAPONIFIABLES. — On saponifie 10 gr. d'huile par la potasse alcoolique (1) ; on évapore à sec, on dissout le savon dans l'alcool méthylique, on ajoute 5 gr. de bicarbonate de soude et 70 gr. de sable sec, on évapore au bain-marie. La masse desséchée et pulvérulente est épuisée dans un appareil Soxhlet par de l'éther de pétrole qui, évaporé, abandonne les substances non saponifiables que l'on pèse et dont on détermine la nature.

Dans le cas où la matière soumise à la saponification est constituée par de la suintine ou renferme une certaine proportion de cette matière grasse, on constate, comme nous le verrons plus loin, que la saponification ainsi effectuée, est partielle ; la portion saponifiée ne dépasse pas 40 à 45 0/0 du poids total des corps gras de la suintine. La portion non saponifiable dans les conditions précédentes est constituée par des espèces de cires difficiles à saponifier ; Ces cires sont formées par des éthers d'alcools à poids moléculaire beaucoup plus élevé que celui de la glycérine ; tel est par exemple le cérotate d'isocholestérine.

(1) Il faut environ 20 cmc. de potasse alcoolique binormale.

Pour faire passer ces cires dans la solution du non-saponifiable, il est préférable de substituer l'éther éthylique à l'éther de pétrole (1); il en est de même dans le cas des huiles de poissons et d'animaux marins, riches en cholestérine.

L'emploi de l'éther éthylique à la place de l'éther de pétrole présente cependant un inconvénient, attendu que les savons de potasse sont un peu solubles dans l'éther éthylique alors qu'ils sont complètement insolubles dans l'éther de pétrole.

Il faut évidemment avoir soin d'employer un éther éthylique aussi pauvre que possible en alcool et en eau; on obtient ce résultat en agitant l'éther avec de l'eau, ce qui enlève l'alcool, desséchant ensuite sur du chlorure de calcium, puis sur du sodium et enfin en distillant.

Détermination de la nature de la matière insaponifiable. — La matière insaponifiable peut être constituée.

1° Par de l'huile minérale;

2° Par de l'huile de résine;

3° Par des éthers difficilement saponifiables provenant de la présence de suintine;

4° Par de la cholestérine ou de l'isocholestérine, qui provient soit de la présence d'huiles de poissons ou d'animaux marins, soit encore de la présence de suintine.

La présence de la suintine peut être caractérisée en effectuant la détermination de l'indice de saponification :

1° Avec une solution alcoolique de potasse demi-normale;

2° Avec une solution alcoolique potasse double normale, sous pression à 105-110°.

Dans le cas de la présence de la suintine, l'indice de saponification doit être plus élevé dans le deuxième cas que dans le premier, par suite de la saponification d'une partie des éthers qui résistent à l'action de la potasse, dans les conditions de la première détermination (2).

On peut également employer la méthode de Simand que nous décrivons à propos du dégras.

On remarque enfin que la détermination du non-saponifiable, d'une part, par épuisement à l'éther de pétrole, d'autre part, à l'éther éthylique pur et anhydre, donne des résultats un peu différents, comme nous l'avons fait remarquer précédemment.

(1) Lewkowitsch. *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1896), p. 14.

(2) Herbig. *Dingler's* (1894), p. 42 et 66 ou *Monit. Quesn.* (1894), p. 842; Cochenhausen. *Dingler's* (1894), p. 91 ou *Monit. Quesn.* (1894), p. 845.

Les huiles minérales et les huiles de résine peuvent être distinguées par leur différence de densité :

La densité des huiles minérales varie de ...	0,850 à 0,920
La densité des huiles de résine varie de ...	0,960 à 0,900

Les huiles de résine sont miscibles avec l'acétone en toutes proportions, tandis que les huiles minérales exigent leur volume d'acétone pour se dissoudre.

Les huiles de résine sont solubles dans l'alcool chaud, tandis que les huiles minérales sont insolubles.

Si la matière insaponifiable existe en petite quantité et présente un aspect plus ou moins cristallin, elle provient probablement de la cholestérine ou de l'isocholestérine (1). Ces corps peuvent être reconnus en dissolvant la matière insaponifiable dans un peu de chloroforme et agitant avec un volume égal d'acide sulfurique concentré ; la cholestérine colore le chloroforme en rouge ; l'isocholestérine communique une forte fluorescence verte à l'acide sulfurique et donne au chloroforme une teinte jaunâtre qui masque souvent la coloration rouge due à la cholestérine. Dans le cas où le non saponifiable est complexe, on s'assure d'abord de la présence de la suintine par une détermination de l'indice de saponification, dans les conditions indiquées ci-dessus. Le non saponifiable est traité par l'alcool chaud qui dissout la résine ou l'huile de résine et la cholestérine, laissant comme résidu l'huile minérale.

La solution alcoolique est évaporée à sec, reprise par l'essence de térébenthine qui dissout la résine ou l'huile de résine et laisse comme résidu la cholestérine (F. Jean).

149. Suifs. — On donne le nom de suif à la matière grasse extraite des ruminants ; bœufs, moutons, etc.

À l'état brut, c'est-à-dire, encore incluse dans le tissu cellulaire des animaux qui la produisent, cette matière est appelée *suif en rames* ou *suif en branches*. On désigne sous le nom de *dégraisse*, les portions de graisse restées adhérentes à la viande et qui sont séparées par les bouchers au moment du débit.

(1) Dans le cas d'adultération d'une huile animale par une huile végétale, le non saponifiable peut renfermer une certaine proportion de phyllostérine, dont les réactions colorimétriques sont voisines de celles de la cholestérine. On peut distinguer ces deux substances, car la cholestérine cristallise en tables rhombiques minces, fusibles à 146°, tandis que la phyllostérine fournit des cristaux étoilés ou des amas d'aiguilles longues et rigides fusibles à 132°. Le point de fusion d'un mélange de cholestérine et de phyllostérine fondra donc au-dessous de 146°.

Les suifs bruts peuvent être traités de deux manières différentes :

1° Ils sont fondus le plus rapidement possible, surtout pendant la saison chaude, pour éviter la putréfaction des matières azotées qui communiquent aux suifs une odeur désagréable; on enlève la matière fondue avec de grandes poches et on la verse sur des tamis en osier ou en cuivre placés au-dessus de moules cylindro-coniques appelés *tinnes* ou *jalots*; on obtient ainsi ce que l'on appelle le *suif fondu*.

2° La graisse de bœuf est broyée, immédiatement après l'abat, entre deux cylindres dentés qui déchirent les membranes enveloppantes; elle est ensuite fondue vers 60°, puis après refroidissement partiel à 20 ou 25°, elle est renfermée dans des sacs et soumise à l'action de la presse hydraulique qui la sépare en deux portions; celle qui reste à l'intérieur des sacs constitue le *suif pressé*, elle est riche en stéarine et sert principalement pour la fabrication des bougies; la deuxième portion, qui est fluide, constitue l'*oléo margarine* et sert à la fabrication du beurre artificiel.

ESSAI DES SUIFS. — *Echantillonnage*. — L'échantillonnage doit être fait avec beaucoup de soins; en effet, en se solidifiant, soit en fûts, soit sous forme de pains, la matière grasse subit des liquations qui modifient souvent le titre des diverses parties de la masse.

S'il s'agit de suifs en fûts, chacun des fûts que le lot comprend doit être sondé au moins trois fois à des hauteurs différentes. S'il s'agit de pains, le nombre des sondages peut être moindre, mais il doit toujours être fait dans des régions différentes.

Les cylindres de sonde sont alors réunis et fondus au bain-marie dans une marmite de cuivre, en évitant de dépasser 60°; la masse est ensuite agitée à l'aide d'un morceau de bois jusqu'à ce que la solidification soit complète.

On prélève sur cette masse un échantillon de 250 gr. pour l'analyse.

La valeur d'un suif dépend des proportions relatives d'acide stéarique et d'acide oléique qu'il renferme, proportion qui est exprimée par le *titre du suif*.

On détermine généralement :

1° L'humidité;

2° Les matières étrangères;

3° Le titre du suif.

DOSAGE DE L'HUMIDITÉ. — On pèse 50 gr. de suif dans une capsule tarée à 120° et on sèche à l'étuve à 115° jusqu'à poids constant, en ayant soin d'agiter de temps en temps à l'aide d'un agitateur qui est taré avec la capsule. On pèse après refroidissement sous un exsiccateur.

La tolérance d'humidité n'est que de 0,5 0/0; si l'on en trouvait une

quantité supérieure, il y aurait lieu de supposer l'addition d'eau, ce qui constitue une fraude.

DOSAGE DES MATIÈRES ÉTRANGÈRES. — Lorsque le suif contient des matières étrangères minérales, elles se déposent à la partie inférieure du vase contenant le suif lorsqu'il est fondu. D'une manière générale, pour doser les matières étrangères, on pèse 25 gr. de suif que l'on introduit dans un entonnoir à brôme de 125 cc. de capacité et on verse dessus 70 cc. de sulfure de carbone ; on agite pour activer la dissolution. On laisse reposer et on fait écouler le liquide trouble qui s'est rassemblé à la partie inférieure sur un filtre taré et mouillé au sulfure de carbone.

On lave le filtre au sulfure de carbone jusqu'à ce que quelques gouttes de la liqueur filtrée, reçues sur une feuille de papier, ne laissent plus, après évaporation, de tache huileuse. On sèche à 110° et on pèse.

Les suifs ordinaires contiennent environ 0,5 0/0 d'impuretés (tissus cellulaires, membranes), mais les suifs d'os peuvent en contenir jusqu'à 20 0/0 ; elles sont alors formées de carbonate et de phosphate de calcium.

Pour reconnaître le poids et la nature des impuretés minérales, on calcine le filtre et son contenu au rouge sombre ; on pèse.

On procède alors à l'examen des cendres en suivant la marche habituelle.

DÉTERMINATION DU TITRE. — La valeur des suifs et des graisses est établie d'après la quantité de matières grasses solides qu'ils renferment ; cette quantité s'évalue par la détermination du point de fusion des acides gras obtenus par la saponification du suif ou de la graisse soumis à l'examen.

L'opération comprend trois parties :

- 1° Saponification ;
- 2° Mise en liberté et récolte des acides gras ;
- 3° Détermination du point de fusion.

1° *Saponification.* — Dans une capsule de 1 litre et demi en fonte émaillée, on introduit 50 grammes du produit à essayer et on le fond au moyen d'un bec de gaz, jusqu'au moment où la graisse commence à dégager quelques vapeurs.

A ce moment, on y introduit vivement, en agitant au moyen d'une spatule, un mélange, antérieurement préparé, de 40 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 36° Baumé et de 25 centimètres cubes d'alcool à 96°.

La masse mousse d'abord et, au bout de quelque temps, commence à se solidifier ; on éteint alors le feu et on ajoute un litre d'eau distillée. On

fait bouillir pendant 45 minutes, en ajoutant de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore.

2^o *Mise en liberté des acides gras.* — On a préparé une solution d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau ; on verse cet acide (60 centimètre cubes environ) dans la capsule, jusqu'à réaction franchement acide, en continuant l'ébullition jusqu'à ce que tout le savon soit décomposé et que les acides gras fondus forment à la surface une couche huileuse. L'addition de l'acide doit se faire avec précaution, en agitant, pour éviter au liquide de mousser et de déborder par dessus la capsule.

On décante alors l'eau placée au-dessous de la couche des acides gras, en enlevant les dernières parties au moyen d'une pipette effilée : puis, les acides fondus sont coulés dans une petite capsule, maintenus quelque temps dans une étuve à 95° pour séparer les dernières traces d'eau et finalement coulés dans une petite soucoupe où on les laisse se prendre en masse solide.

3^o *Détermination du point de fusion.* — Les acides étant solidifiés, on les coupe en petits morceaux. On prend alors un tube de 10 à 12 centimètres de longueur, 20 à 22 millimètres de diamètre, on y introduit assez de la matière, pour que, fondue, elle occupe environ les deux tiers de sa capacité et on chauffe avec précaution un peu au-dessus de la température de fusion.

On place alors un thermomètre dans la masse fondue ; ce thermomètre doit être divisé en cinquièmes de degrés. On observe la descente du mercure ; lorsque la cristallisation gagne le tour du tube, on imprime au thermomètre un mouvement circulaire, trois fois à droite, trois fois à gauche : on voit alors le mercure descendre de plusieurs fractions de degré, puis remonter rapidement jusqu'à un certain point où il reste stationnaire au moins deux minutes.

C'est ce dernier degré qui est pris pour le titre du suif.

Il est bon de répéter cette opération plusieurs fois et de prendre la moyenne des chiffres trouvés.

La table ci-après donne la quantité d'acides stéarique et oléique correspondant au point de fusion trouvé. (Dalican et Jean), défalcation faite de 4 0/0 pour la glycérine et de 1 0/0 pour humidité et impuretés (voir p. 483).

PETITS SUIFS. — Les petits suifs proviennent des épiluchures du suif en branches, des grattures de boyaux, des abatis, etc. Ils sont généralement colorés.

SUIFS D'OS. — C'est le suif extrait des os, soit par cuisson avec de l'eau chaude, soit par le sulfure de carbone.

Point de fusion	Quantité p. 100 d'acide stéarique	Quantité p. 100 d'acide oléique	Point de fusion	Quantité p. 100 d'acide stéarique	Quantité p. 100 d'acide oléique
40.00	35.15	59.85	45.50	52.25	42.75
40.50	36.10	58.90	46.00	53.20	41.80
41.00	38.00	57.00	46.50	55.10	39.90
41.50	38.95	56.05	47.00	57.95	37.05
42.00	39.90	55.10	47.50	58.90	36.10
42.50	42.75	52.25	48.00	61.75	33.25
43.00	43.70	51.30	48.50	66.50	28.50
43.50	44.65	50.35	49.00	71.25	23.75
44.00	47.50	47.50	49.50	72.20	22.80
44.50	49.40	45.60	50.00	75.05	19.95
45.00	51.30	43.70			

SUIF DE CORROIERIE. — Il est extrait de la matière appelée, en terme de corroyeur, dégrasse. Il est de couleur jaune, son odeur rappelle celle du dégras.

150. Suintine. — Dans les usines de délainage, de lavage de laine et dans la fabrication des draps, on emploie une assez grande quantité de savon et d'huile pour nettoyer et graisser la laine. Les eaux résiduaires sont traitées par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique; les corps gras viennent surnager, on les recueille, on les laisse égoutter à fond et, après les avoir placés dans des sacs, on les soumet à l'action de la presse hydraulique. C'est au produit gras qui s'échappe des sacs que l'on donne le nom de *suintine*.

La suintine se présente sous forme d'une masse de couleur brun noir, à surface brillante et à odeur spéciale caractéristique. Elle est très visqueuse, fusible vers 44°.

La suintine contient des acides gras, des matières non-saponifiables, des huiles neutres. La nature des acides gras libres varie avec la composition du savon ou des huiles employées. La matière non-saponifiable est constituée par un mélange d'éthers de la cholestérine et de l'isocholestérine provenant de la graisse naturelle de la laine; elle peut même contenir un peu d'huile minérale employée quelquefois pour faire glisser les fibres.

Le tableau suivant emprunté à l'ouvrage de F. Jean (1) montre la composition de quatre échantillons de suintine, encore appelée graisse d'Yorkshire :

	I	II	III	IV
Densité à 15°C :	0.9391	0.9417	»	0.9570
Densité à 98°C	0.8900	0.8952	»	0.8720
Eau	0.98 0/0	1.53 0/0	1.21 0/0	0.94 0/0
Acides gras	18.61 »	24.25 »	24.15 »	26.43 »
Huile neutre.	68.62 »	58.25 »	30.02 »	16.86 »
Huile non saponifiable . . .	11.68 »	15.83 »	44.44 »	55.74 »
Cendres	0.11 »	0.14 »	0.18 »	Tracc

La suintine brute peut être soumise à la distillation, décolorée et fournir ainsi le produit désigné sous le nom de *lanoline*, qui est employé souvent en médecine pour remplacer l'*axonge* ou graisse de porc.

Des résultats d'analyse qui précèdent, on conclut que la composition de la suintine est excessivement variable, c'est ce qui explique l'incertitude à laquelle on est soumis dans la détermination quantitative de la suintine lorsqu'elle est employée pour falsifier une autre matière grasse de plus grande valeur.

D'après F. Jean, les constantes analytiques de la graisse de suint distillée sont les suivants :

Point de fusion	42°1
Point de solidification	40°0
Point de fusion des acides gras	41°8
Indice de saponification de la graisse	169,8
Indice de saponification des acides gras	170,8
Indice d'iode	36,0

D'après Lewkowitsch (2), le pourcentage des acides gras dans la suintine pure est d'environ 60, et leur poids moléculaire moyen 327 ; l'indice d'iode varie de 17 à 29 ; le pourcentage des matières insaponifiables, déterminé par la méthode ordinaire, est d'environ 44.

Une saponification plus avancée de la suintine pure peut être réalisée par chauffage sous pression à 105-110 avec une solution double normale

(1) *Loc. cit.*, p. 529.

(2) Benedikt and Lewkowitsch : *Oils, Fats and Waxes*, p. 528.

alcoolique de potasse ; on peut également employer de l'éthylate de sodium obtenu en dissolvant 5 gr. de sodium métallique dans 100 cmc. d'alcool absolu ; dans ce dernier cas, la saponification peut être effectuée au bain-marie (1).

D'après Schmitz-Dumont (2), l'indice de saponification de la suintine pure et neutre est égal à 84-86 lorsqu'on le détermine par le procédé ordinaire ; il augmenterait très peu sous l'influence d'une ébullition prolongée.

D'après Lewkowistch (3), l'indice de saponification devient égal à 102 lorsqu'on effectue la saponification sous pression.

Pour l'analyse complète de la graisse de suint, on peut se reporter au travail de Lewkowitsch (4).

La suintine est utilisée dans la fabrication du dégras des corroyeurs, en raison de ses propriétés émulsives et de son prix relativement bas.

151. Huile de lin. — Elle est obtenue à partir des graines de lin ; ces graines sont abandonnées pendant 3 ou 4 mois dans un lieu sec, légèrement torréfiées, réduites en farine et enfin soumises à l'action de la presse. On obtient ainsi l'*huile de lin crue*.

Si on la fait bouillir avec de la litharge, du minium ou du bioxyde de manganèse, on la transforme en *huile de lin cuite*.

L'huile de lin est épaisse ; elle possède une couleur jaune d'or et une odeur caractéristique.

C'est le type des *huiles siccatives*, c'est-à-dire des huiles qui, au lieu de rancir au contact de l'air, se dessèchent en absorbant l'oxygène et en donnant une matière résinoïde insoluble dans l'éther ; cette dernière propriété explique son emploi dans la fabrication des cuirs vernis.

L'huile de lin cuite est beaucoup plus siccative que l'huile de lin crue, c'est pourquoi on l'emploie toujours dans la fabrication des vernis.

Pour la cuisson de l'huile de lin, nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spéciaux (5)

a) CONSTANTES PHYSIQUES ET CHIMIQUES :

Densité à 15° 0,930 à 0,935 (Jean) 0,925 à 0,935 (Coffignier),
 Degré Maumené 133 (Jean) 90 à 98 (Coffignier),

(1) Kossel et Obermüller. *Zeitsch. f. Physiol. Chem.*, XV, p. 321, 330.

(2) *Dingler's* (1895), p. 234.

(3) *Oils, Fats and Waxes*, p. 523.

(4) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1892), p. 134.

(5) Voir en particulier : Coffignier, *Manuel du fabricant de vernis*, p. 129 ; Livache, *Vernis et huiles siccatives*, p. 177 ; Halphen, *Couleurs et vernis*, p. 279 ; Naudin, *Fabrication des vernis* ; Villon, *Les corps gras* ; Lemoine et du Manoir, *Manuel pratique de la fabrication des couleurs*,

Point de congélation — 16 à — 27,
 Point de fusion des acides gras 11 à 17 (Jean) 23° (Coffignier),
 Point de solidification 13°,
 Indice de saponification 189 à 195,
 Indice d'iode de l'huile 155 à 158 (Jean) 161 à 176 (Coffignier),
 Indice d'iode des acides gras 155,2 à 155,9.

b) DÉTERMINATION DE LA SICCATIVITÉ DE L'HUILE DE LIN. — Cette détermination est basée sur la détermination de la quantité d'oxygène absorbée par l'huile exposée à l'air en présence du plomb précipité. Nous allons décrire le mode opératoire indiqué par Livache (1).

1°) *Préparation du plomb divisé.* — On acidule par quelques gouttes d'acide azotique, une solution d'azotate de plomb à 10 0/0. On plonge dans cette solution une lame de zinc qui précipite le plomb à l'état métallique.

On lave plusieurs fois le précipité par décantation à l'eau distillée, on le filtre sur le coton de verre, le lave à l'alcool puis à l'éther et enfin on le sèche dans le vide sur l'acide sulfurique pendant 2 à 3 jours. Le précipité de plomb est ensuite exposé à l'air libre en couche mince pendant 2 heures. Une certaine quantité de ce plomb, mis dans un verre de montre taré, ne doit accuser aucune variation de poids pour 2 pesées faites à une heure d'intervalle.

2°) *Mode opératoire.* — On étale 1 gr. de précipité dans un verre de montre un peu large et taré ; soit p le poids total. Au moyen d'un tube effilé, on prélève environ 0 gr. 6 d'huile à essayer et on laisse tomber ce liquide sur le plomb, en espaçant les gouttes, de manière à ce qu'il reste du plomb sec entre chacune d'elles.

On pèse à nouveau ; soit p' le poids trouvé.

On abandonne le verre de montre dans une salle où règne une température moyenne, en ayant soin que la lumière arrive largement, ce qui active beaucoup l'oxydation. On pèse ensuite chaque jour jusqu'à ce que l'on obtienne un poids constant (3 à 4 jours pour l'huile de lin). Soit P le poids trouvé.

L'augmentation de poids 0/0 est égale à :

$$\frac{P - p'}{p' - p} \times 100$$

3°) *Interprétation des résultats.* — La valeur des huiles siccatives et des huiles de lin en particulier, étant en rapport avec la propriété qu'elles possèdent d'absorber plus ou moins promptement l'oxygène de l'air, ce procédé permet de comparer leurs valeurs industrielles relatives.

(1) Livache, *Monit. Quesneville* (1888), p. 1185.

Les huiles de lin donnent des augmentations de poids variant de 14 à 15,5 0/0, tandis que

L'huile de noix ne donne que de...	7,5 à 8,5	0/0
L'huile d'œillette ne donne que.....	7	0/0
L'huile de coton ne donne que de...	5 à 6	0/0
L'huile de faine ne donne que de....	4 à 5	0/0

Les huiles non siccatives donnent des augmentations de poids comprises entre 1 et 3 0/0. Ce n'est qu'après plusieurs mois qu'on obtient des augmentations de poids comprises entre 4 et 5 0/0.

Remarque. — On peut substituer à la méthode de Livache, la méthode de Bishop, basée sur la détermination de l'oxydation de l'huile en présence de résinate de manganèse (1).

THÉORIE DE LA SICCATIVITÉ DE L'HUILE DE LIN. — L'huile de lin est un glycéride de différents acides gras qui sont entre eux dans les rapports suivants :

Acide oléique.....	5
Acide linoléique.....	15
Acide linoléique et acide isolinéoléique.....	80

L'acide oléique est un acide incomplet, qui peut fixer 2 atomes de chlore, de brome, d'iode ou 1 atome d'oxygène ; l'acide linoléique peut fixer 4 atomes d'iode ou 2 atomes d'oxygène ; l'acide linoléique peut fixer 6 atomes d'iode ou 3 atomes d'oxygène. Les travaux de Hasura et Bauer ont permis d'établir que pendant l'oxydation d'une huile siccative, l'oxygène qui était absorbé satisfaisait les valences libres et substituait en même temps des groupes oxhydriles à des atomes d'hydrogène, de manière à créer des groupements alcooliques.

La siccativité de l'huile de lin tient donc à la présence des acides linoléique et linoléique, car l'oxydation de l'acide oléique au contact de l'air ne fournit pas un produit solide.

Le produit solide résultant de l'oxydation complète de l'huile de lin a été désigné par Mulder sous le nom de *linoxime*.

Dans l'huile de lin cuite, une partie de l'oxydation est déjà produite sous l'influence des différents agents utilisés pour la cuisson ; il en résulte que la dessiccation au contact de l'air est obtenue beaucoup plus rapidement.

FALSIFICATIONS DE L'HUILE DE LIN. — L'huile de lin est falsifiée :

1° *Avec de l'huile de chènevis.* — On peut caractériser cette fraude par les deux réactions suivantes :

(1) *Monit. Quesn.* (1896), p. 259.

a) L'huile de chènevis, traitée par l'acide nitrique ou par l'eau régale, devient épaisse et brune sous l'action de la soude caustique, tandis que l'huile de lin fournit une masse liquide jaune.

b) L'acide nitrique donne une coloration vert sale dans l'huile adul-téré et une coloration jaune avec l'huile pure.

2° Avec de l'huile de colza et d'aillette. — Ces huiles seront caractérisées par l'abaissement du degré Maumené et de l'indice d'iode. On a en effet :

	Degré Maumené	Indice d'iode
Huile de colza	46°	100
Huile d'aillette	86°	130 à 136
Huile de lin.....	133°	155 à 158

3° Avec de l'huile de résine. — Un mélange d'huile de lin et d'huile blanche de résine fait tourner à droite le plan de polarisation d'un angle très sensiblement proportionnel à la quantité d'huile de résine qu'il contient.

D'après F. Jean, si l'on désigne par $[\alpha]D$ la rotation observée sous une épaisseur de 20 cm. et par h le poids d'huile de résine contenu dans 100 gr. de mélange on a :

Pour le mélange d'huile de lin et d'huile de résine raffinée.....	$[\alpha]D = + \frac{14}{15} h$
Pour le mélange d'huile de lin et d'huile blanche de choix.....	$= + \frac{17}{15} h$
Pour le mélange d'huile de lin et d'huile fine rectifiée.....	$= + \frac{21}{15} h$

4° Avec l'huile de coton. — On peut déceler cette falsification :

a) Par le réactif Hauchecorne; pour cela, on verse dans un tube à essai 3 volumes d'huile et un volume du liquide que l'on obtient en mélangeant trois parties d'acide azotique pur à 40°B et une partie d'eau distillée; on agite vivement et on chauffe à l'ébullition, l'huile de coton donne une coloration rouge vif et brunit très rapidement, tandis que l'huile de lin pure donne une coloration vernillon.

b) Par l'indice d'iode, qui est égal à 106-108 pour l'huile de coton, au lieu de 155 à 158 pour l'huile de lin pure.

5° Avec des huiles de poisson. — Les huiles de poisson donnent avec une lessive de soude de densité 1,34 et avec l'acide phosphorique sirupeux une coloration rouge; les acides sulfurique, nitrique ou l'eau régale les colorent en rouge, en brun ou en noir violacé. Le chlore gazeux les colore

en noir. Avec les mêmes réactifs, l'huile de lin reste jaune ou devient verte.

6° *Avec des huiles minérales.* — Elles sont caractérisées par l'abaissement du degré Maumené, de l'indice d'iode, de l'indice de Kœttstorfer et par le taux de l'insaponifiable.

152. Huile de ricin. — L'huile de ricin est extraite à froid des graines décortiquées du ricin commun. C'est une huile épaisse, peu colorée, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole.

Parmi les acides gras que l'on rencontre dans l'huile de ricin, l'*acide ricinique* ou *ricinologique* est celui qui prédomine. Elle se saponifie facilement en donnant un savon transparent.

Le *Blown oil* est une huile de ricin oxydée sous l'action de l'air chaud, qu'on emploie pour la préparation des laques et des vernis ; cette huile oxydée est insoluble dans l'alcool et elle est miscible avec les huiles minérales.

L'huile de ricin est utilisée pour la préparation des *huiles pour rouge turc* employées pour la nourriture des cuirs au chrome. Les constantes analytiques des huiles de ricin sont les suivantes (F. Jean) :

Densité à 15°	0,960 à 0,964
Point de congélation.....	— 18°C
Point de fusion des acides gras.	+ 13°C
Indice de saponification.....	181
Indice d'iode	84,4
Indice d'iode des acides gras....	86 à 88

Huiles pour rouge turc. — Les huiles pour rouge turc sont obtenues par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles de ricin et saturation subséquente par la soude ou l'ammoniaque ; elles sont constituées par des sulforicinates d'ammoniaque ou de soude.

Pour les préparer, on mélange dans une cuve munie d'un agitateur, 4.000 kilogr. d'huile de ricin avec 200 kilogr. d'acide sulfurique à 66° que l'on ajoute en mince filet pour éviter l'élévation de température. Après 3 ou 4 heures de contact, on ajoute 200 litres d'eau, on mélange ; après dépôt, on sépare la couche aqueuse, on lave encore une fois à l'eau froide et on sature l'acide sulfuricique ainsi obtenu par de l'ammoniaque ou une lessive de soude.

Les huiles pour rouge turc présentent comme caractère principal d'être solubles dans l'eau ; leurs solutions moussent par l'agitation (1).

(1) Pour l'analyse des huiles pour rouge turc voir F. Jean, *loc. cit.*, p. 318. L'étude complète des huiles pour rouge turc a été faite par M. Scheurer-Kestner d'abord puis par M. Juillard. Le lecteur trouvera leurs travaux dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* (1892).

153. Huile de pieds de bœuf. — Elle est obtenue par la cuisson, en présence de l'eau, de pieds de bœuf ou de vache débarrassés des chairs et des nerfs ; l'huile vient surnager à la surface de l'eau.

C'est un liquide incolore ou jaune clair, à odeur faible, se conservant très longtemps sans rancir.

Les constantes analytiques sont les suivantes :

Densité à 15°	0,915 à 0,917
Indice d'iode des acides gras....	61 à 63
Point de fusion des acides gras.	29 à 30

Le prix de l'huile de pieds de bœuf étant assez élevé, il en résulte que cette huile est soumise à de nombreuses falsifications avec de l'huile de pieds de cheval, des huiles végétales, etc.

L'huile de pieds de bœuf est employée en corroierie pour le finissage d'un grand nombre de cuirs ; elle entre également dans la composition de quelques nourritures pour cuirs au chrome.

154. Huiles dites de poisson. — (*Thran, Fish-oil*). Elles proviennent du traitement des déchets de la préparation des sardines et des anchois.

Cette huile possède une densité comprise entre 0,925 et 0,930 ; sa couleur varie du jaune pâle au brun, son odeur est désagréable.

Elle est employée en chamoiserie, en raison de son bon marché.

155. Huile dite de Menhaden. — Cette huile provient de l'Amérique du Nord ; elle est fournie par l'*Alosa Menhaden*. On l'utilise en chamoiserie et dans la fabrication du dégras.

156. Huile du Japon. — Elle est préparée à Yesso et à Yokohama avec une espèce particulière de sardine. Sa densité est comprise entre 0,928 à 0,931.

Elle est employée en chamoiserie, comme les huiles de poisson et de Menhaden, en raison de son prix inférieur à celui des huiles de morue et de baleine.

157. Huile de foie de morue. — On l'obtient en soumettant les foies de morue à l'action de la vapeur d'eau. On obtient ainsi successivement une huile blonde, une huile brune et enfin une huile noire.

Les huiles blondes et légèrement brunes sont réservées à la pharmacie ; les huiles brunes sont utilisées en chamoiserie.

L'huile de foie de morue renferme une assez forte proportion de cholestérine fusible à 146° que l'on retrouve dans le non-saponifiable.

Les caractères analytiques de l'huile de foie de morue sont :

Densité à 15°C.....	0,923 à 0,930
Point de fusion des acides gras.	50 à 52°
Indice d'iode.....	123 à 141
Indice de saponification	213,2 (Valenta), 182 à 187 (Allen), 171 à 189 (Krunel).

Les huiles de foie de morue sont falsifiées avec des huiles de poisson inférieures, des huiles végétales, des huiles minérales et des huiles de résine.

Il est assez difficile de reconnaître l'adultération des huiles de foie de morue avec d'autres huiles de poisson.

Les huiles végétales comme l'arachide, l'œillette, diminuent la densité et l'indice d'iode. On pourra également les caractériser de la manière suivante :

A 30 gouttes d'huile suspecte, ajouter 3 gouttes du réactif :

Acide phosphorique à 40°.	0,70
Acide sulfurique à 66°.....	1,22

L'huile pure sera colorée en rouge cerise; falsifiée avec les huiles végétales, elle sera d'un gris jaunâtre. Les huiles minérales et de résine sont caractérisées dans le non-saponifiable.

L'huile de morue est consommée en très grande quantité en chamoiserie.

158. Huile de baleine. — L'huile de baleine est obtenue en faisant fondre le lard de baleine; par refroidissement, on obtient une huile tenant en suspension des lamelles cristallines constituant le *blanc de baleine*. Le blanc de baleine est séparé de l'huile de baleine.

La densité de cette huile varie de 0,923 à 0,927.

Le point de fusion des acides gras est de 27°.

D'après F. Jean, les huiles de baleine donnent environ 2 0/0 de matières non-saponifiables.

Cette huile constitue la variété la plus chère des huiles de chamoiserie; sa présence n'est pas nécessaire pour le chamoisage, mais elle présente l'avantage de corser le dégras.

159. Autres variétés d'huiles de chamoiserie. — Endehors des principales huiles que nous venons de signaler, on peut utiliser en chamoiserie :

L'huile de foie de raie ;
 L'huile de foie de squalé ou de requin ;
 L'huile de dauphin ;
 L'huile de cachalot ;
 L'huile de phoque ;
 L'huile de thon ;
 L'huile de spermaceti ; etc.

§ 2

CHAMOISERIE

D'une manière générale, on peut dire que les peaux qu'on chamoise le plus fréquemment, sont celles de mouton, d'agneau, de chèvre et de chevreau, qui sont surtout destinées à la confection des gants dits de *peau de daim*.

Les peaux de veau, de bœuf et de vache sont utilisées dans la buffleterie.

On chamoise enfin à l'occasion, les peaux de daim, de cerf, d'élan, de chevreuil, de chamois, de renne et de chien.

Le chamoiserie travaille enfin le côté chair d'un grand nombre de peaux de mouton sciées en tripe et dont la fleur est tannée au sumac pour être utilisée comme cuir à chapeau.

160. Pratique de la chamoiserie. — Les opérations qui précèdent le tannage proprement dit sont identiques à celles que nous avons indiquées pour la mégisserie et comprennent le reverdissage, l'ébourrage, l'écharnage et la mise au confit de son. Il arrive d'ailleurs très souvent que les chamoiseurs reçoivent les cuirets prêts à être tannés, en particulier dans le cas des cuirs sciés.

TORDAGE. — Il a pour but de débarrasser la peau de l'eau qu'elle renferme. Pour l'effectuer, on place quelques peaux sur une traverse de bois, puis, à l'aide d'une tige de fer d'une forme particulière ou d'un morceau de bois, on tord puis détord les peaux un certain nombre de fois, en ayant soin de renouveler les surfaces, de manière à exprimer l'eau aussi complètement que possible.

EFFLEURAGE. — Il consiste à enlever la fleur, qui possède peu de sou-

plasse. Il ne s'effectue pas sur toutes les peaux et s'applique surtout à celles qui doivent être mises en couleur et qui sont destinées à être lavées. Il est d'ailleurs facile de comprendre que les peaux effleurées prennent mieux l'huile.

L'effleurage se pratique sur le chevalet de rivière, avec un couteau concave appelé couteau d'effleurage ; pour cela, on coupe d'abord les endroits les plus durs et, quand ils sont à moitié détachés, on achève de les arracher en promenant dessus, de haut en bas, la partie non coupante du couteau.

Si la fleur tend à se trouser, on n'arrache pas, mais on rase simplement l'épiderme.

MISE EN HUILE. — On utilise les huiles de poisson et d'animaux marins ; les plus employées sont les huiles de foie de morue, les huiles de poisson, les huiles du Japon, etc. L'huile de baleine est employée quelquefois, surtout pour obtenir un dégras corsé, mais elle est d'un prix trop élevé.

Pour donner l'huile, on étend la peau sur une table, on projette avec les doigts de l'huile, on l'étend avec la paume de la main, on plie la peau et on la porte au foulage, qui a pour but de faire pénétrer intimement la matière grasse en chassant l'eau. On fait usage pour cela du *foulon de chamoiseur* (fig. 88). Celui-ci se compose essentiellement d'une auge en

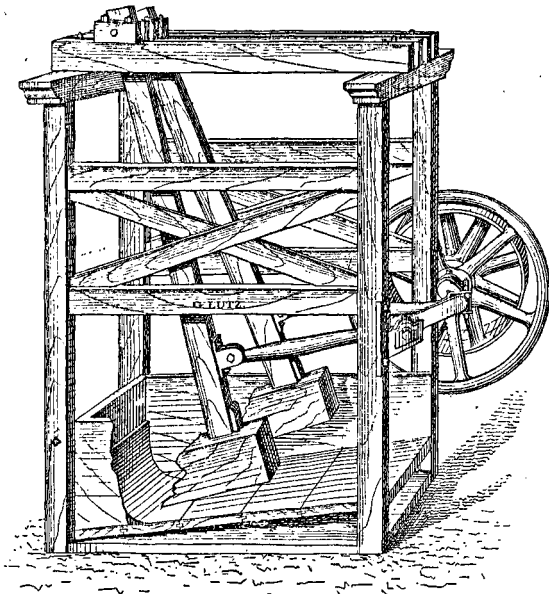


Fig. 88. — Foulon de chamoiseur.

bois, dans laquelle on place les peaux qui sont frappées par de lourds marteaux de bois, alternativement soulevés par un mécanisme spécial. Les peaux sont foulées pendant quelques heures, après quoi, on les dispose sur le sol, au contact de l'air, pendant un temps variable suivant les saisons, en renouvelant les surfaces lorsque, par suite de l'oxydation de l'huile, elles s'échauffent trop.

Au bout d'un temps variable suivant les saisons, on les reporte dans les auges et on les foule à nouveau pendant quelques heures ; on les soumet à nouveau au contact de l'air et ainsi de suite, en ayant soin de passer en huile entre les foulages autant de fois que cela est nécessaire.

ETUVAGE. — Pendant les foulages et les expositions à l'air, l'eau que contenait les peaux s'est évaporée en partie, cédant la place à l'huile. Toutefois, la combinaison de l'huile avec les fibres dermiques n'est encore que partielle ; pour l'activer, on procède à l'étuvage. Pour cela, on porte les peaux dans des étuves chauffées par des tuyaux de vapeur ou simplement par un foyer ; on les suspend à des perches munies de clous, et on les maintient ainsi jusqu'à ce que l'eau ait été complètement éliminée et le tannage complété, ce que l'on reconnaît lorsque les peaux ont acquis une teinte jaune dans toute leur épaisseur. Pendant l'étuvage, de même d'ailleurs que pendant les expositions au contact de l'air qui séparent les foulages, il faut éviter que les peaux ne se vitrent, car elles deviennent alors dures, au point de ne pouvoir être ramollies malgré des huilages et des foulages répétés ; on n'obtient alors que de mauvais chamois.

REMAILLAGE. — Il a pour but d'éliminer les fragments de fleur laissés à l'effleurage ; c'est une opération délicate, que l'on effectue sur le chevallet, à l'aide d'un couteau à écharner qui arrache plutôt qu'il ne coupe. On le promène sur l'épiderme avec force et presque perpendiculairement, de manière à entraîner l'huile et l'épiderme. On obtient ainsi un mélange d'huile et de fragments de peau, appelé également *remaillage* et que l'on utilise dans la fabrication du dégras.

Toutes les peaux ne sont pas remaillées ; il est bien évident que les chairs de mouton sciées en tripe ne subissent pas cette opération.

DÉGRAISSAGE. — Les peaux chamoisées contiennent une grande quantité d'huile en excès non combinée. Pour l'extraire, on plonge les cuirs dans de l'eau chauffée à 45° et on les soumet à l'action de la presse hydraulique ; il s'écoule un liquide épais, de couleur jaune brun, constitué par une émulsion d'huile et d'eau, avec une petite proportion de matières organiques provenant de la peau et qui constitue le *moellon de chamoiserie*. Pour terminer le dégraissage, on soumet les peaux à l'action d'une lessive de soude faible et chaude ; on les tord ensuite. La lessive

de soude est ensuite additionnée d'un peu d'acide sulfurique, la matière grasse vient surnager à la surface, on la recueille et on la mélange généralement au moellon obtenu à la presse hydraulique.

On distingue quelquefois sous le nom de *1^{re} torse*, le moellon obtenu à la presse et par *2^{me} torse* celui qui provient de l'action de la soude.

SÉCHAGE. — Quand les peaux sont dégraissées, on les sèche au soleil en été ou à l'étuve en hiver.

PALISSONNAGE. — La sèche racornit les peaux, qui sont alors dures et ridées ; on leur redonne leur souplesse par le palissonnage, qu'on effectue comme en mégisserie. Pour que le palissonnage ouvre bien la peau, il faut que celle-ci soit préalablement humidifiée légèrement. Pendant cette opération, les peaux augmentent d'un tiers en largeur, tandis que leur longueur ne varie pas.

DOLAGE ET FINISSAGE. — Les peaux sont alors unies en les soumettant à l'action d'une meule recouverte d'émeri, on les sèche à fond, puis on leur donne un nouveau palissonnage.

161. Théorie de la chamoiserie. — D'après Fahrion, le chamoisage de la peau provient sans contredit de l'oxydation des huiles sous l'influence de l'oxygène de l'air, oxydation qui est favorisée par l'état de division dans lequel se trouve l'huile à l'intérieur de la peau.

Par absorption d'oxygène, les acides gras non saturés, l'acide oléique y compris, passent à l'état d'acides hydroxylés, qui, soit à l'état d'acides libres, soit sous forme d'éthers glycériques, offrent la propriété de se combiner à la fibre dermique pour donner le cuir ; cette combinaison ne serait possible qu'avec les acides hydroxylés à l'état naissant, car, lorsque ceux-ci existent tout formés, comme dans le moellon par exemple, le chamoisage ne peut avoir lieu.

L'oxydation de l'huile pendant le chamoisage se traduit par une élévation de température de la peau qu'il est facile de vérifier à la main, pendant le foulonnage d'abord et pendant l'exposition à l'air ensuite. Sous l'influence de cette élévation de température, la peau tend à subir elle-même une certaine fermentation, donnant naissance à des produits qui seront entraînés dans le moellon avec l'huile en excès, lorsqu'on soumettra les peaux à l'action de la presse hydraulique.

L'explication de Fahrion n'est pas universellement admise, elle n'explique pas pourquoi les huiles de poisson conviennent spécialement pour le chamoisage, à l'exclusion des autres huiles, aussi Eitner (1) et

(1) *Gerber Zeitung* (1890-91).

Simand (1) attribuent plutôt le chamoisage à la présence, dans les huiles de poisson, de la matière que nous désignerons plus loin (voir moellon et dégras) sous le nom de dégragène et qui posséderait la propriété de se combiner avec la fibre dermique. La proportion du dégragène de l'huile augmente d'ailleurs très fortement pendant le chamoisage.

En admettant l'hypothèse de Fahrion, il résulterait qu'une huile de poisson convient d'autant mieux au chamoisage qu'elle est plus facilement oxydable; en admettant au contraire l'opinion d'Eitner et de Simand, les meilleurs huiles pour chamoisage seraient celles qui sont les plus riches en dégragène.

Si on détermine le pouvoir d'oxydation des différentes huiles de poisson et d'animaux marins, en leur appliquant le procédé de Livache décrit pour l'huile de lin, on constate qu'elles se rangent dans l'ordre suivant :

Huiles	Poids d'oxygène absorbé 0/0
Huile de baleine du Nord.	8.266 (Jean)
Huile du Japon.....	8.194 (Jean)
Huile de foie de morue...	6.383 (Jean)
Huile de foie de morue....	6.500 (Villon)
Huile de Menhaden.....	5.454 (Jean)
Huile de sardine.....	4.131 (Villon)
Huile de saumon.....	3.190 (Villon)
Huile de spermaceti.....	1.629 (Jean)

Il semblerait donc que ce sont les huiles les plus estimées pour la chamoiserie qui seraient les plus oxydables.

Il est certain que le chamoisage est accompagné d'une oxydation des huiles, ce fait n'est pas douteux; comme résultat de cette oxydation, il se forme probablement une assez forte proportion de dégragène, à la fois aux dépens de l'huile et des matières résultant de la fermentation de la peau; nous verrons en effet que le dégragène est une substance azotée, dont la formation ne saurait s'effectuer exclusivement aux dépens de l'huile. Le dégragène ainsi produit, ainsi que celui qui préexistait dans l'huile, se combinent alors aux fibres dermiques en provoquant le tannage.

Il reste à établir la cause de l'oxydation très active de l'huile qui se manifeste pendant le chamoisage et qui se traduit par une élévation de température accentuée de la peau.

Villon (2) attribue l'oxydation de l'huile de lin et des huiles de poisson à l'action d'une moisissure spéciale (*Microcladus oleorum*); mais son

(1) *Chemiker Zeitung*, t. 14, p. 340.

(2) *Fabrication des cuirs*, p. 502.

affirmation n'est basée que sur des observations très superficielles. Richard Kissling (1), qui a étudié l'échauffement spontané résultant de l'oxydation des huiles de lin en présence des matières poreuses, a démontré que ce dernier phénomène était d'ordre purement chimique et ne dépendait pas de l'action de ferments organisés.

REMARQUE. — Van Tieghem (2) a observé dans le phénomène qu'il désigne sous le nom de *vie dans l'huile*, que lorsqu'on introduit un corps quelconque imbibé d'eau dans une huile, la surface de ce corps se couvre d'une abondante végétation, formée de moisissures, où prédomine surtout la moisissure verte (*Penicilium glaucum*). On constate ensuite qu'il se forme, parmi les filaments mycéliens des moisissures, des nodules d'un blanc mat, composés de fines aiguilles rayonnantes et provenant de la cristallisation d'acides gras.

Les moisissures possèdent donc la propriété de saponifier les corps gras sur lesquels elles se développent ; ce phénomène est dû à ce qu'elles sécrètent des diastases saponifiantes extrêmement énergiques, désignées sous le nom de *lipases*. Certaines bactéries sont également saponifiantes (3).

D'après Duclaux (4), l'action saponifiante des lipases sécrétées par les moisissures est lente, mais elle est accélérée lorsqu'il se produit en même temps d'autres fermentations dues aux matières sucrées ou azotées. Nous aurions là une explication de l'augmentation d'acidité des huiles qui se manifeste pendant le chamoisage ; cette acidité proviendrait de l'action de certaines lipases, accélérée par la fermentation concomitante de la peau.

162. Blanchiment des cuirs chamoisés (5). Les cuirs chamoisés possèdent une couleur jaune assez foncée provenant de la couleur propre des huiles employées pour le tannage, couleur qui se fonce encore pendant l'opération du chamoisage.

Le blanchiment de ces cuirs a pour but de détruire la matière colorante, soit à l'aide d'agents réducteurs, soit à l'aide d'agents oxydants. Actuellement encore, on conserve presque toujours l'ancienne méthode consistant à déterminer l'oxydation lente de la matière colorante, au contact de l'air, sous l'action de la lumière solaire et en présence de l'eau. Cette méthode, quoique longue, permet d'obtenir un blanc presque parfait, et en tout cas, elle ne détermine aucune altération. La peau

(1) *Zeitsch. f. ang. Chem.* (1895).

(2) *Bull. Soc. Botanique de France.*

(3) Tijkman. *Centralblatt f. Bakteriologie*, 1^{re} p. t. 29 (1901).

(4) Duclaux. *Traité de microbiologie*, t. IV, p. 703.

(5) Léo Vignon et L. Meunier. *Bull. Synd. gén.* (1900), p. 465.

conserve en particulier sa remarquable souplesse et son tannage n'est pas altéré.

Malheureusement, cette méthode ne peut être mise en pratique que pendant la belle saison et elle est fort longue.

On a cherché à lui substituer une autre méthode plus rapide, par l'emploi d'oxydants énergiques.

Les oxydants et les réducteurs généralement employés dans les opérations de blanchiment (eau oxygénée, eau de javel, hypochlorites de magnésium et d'aluminium, acide sulfureux, hydrosulfite de soude, etc.) ne réagissent pas suffisamment dans le cas des cuirs chamoisés ; le corps ayant donné jusqu'à présent les meilleurs résultats est le permanganate de potasse,

Il ne faut cependant pas chercher à obtenir avec ce réactif seul des blancs aussi parfaits que ceux obtenus par exposition à la lumière, mais tout au moins, la décoloration est fort avancée en quelques minutes et en outre le cuir ne subit aucune altération, à condition de se conformer aux indications suivantes :

1° N'opérer que sur des peaux dégraissées à fond à la soude, c'est-à-dire débarrassées de toutes les matières grasses non fixées.

2° Plonger les peaux, après lavage à fond pour éliminer la soude, dans des solutions froides de permanganate de potasse de concentration variant de 4 à 5 0/0 suivant la force des peaux à traiter. Agiter pendant 10 minutes environ. Les retirer, essorer et les *foulonner à l'eau claire, jusqu'à ce que le liquide ne soit plus coloré en violet mais seulement en brun*. Les peaux sont alors de couleur brun noir.

3° Remplacer l'eau claire dans le foulon par une solution de bisulfite de soude composée de :

Bisulfite commercial...	100 cmc.
Acide chlorhydrique...	25 cmc.
Eau	875 cmc.

Il est préférable, lorsque la chose est possible, d'employer des solutions d'acide sulfureux, fournies à bon compte par les fabriques d'acide sulfurique. Dans ce dernier cas, on prend des solutions saturées, étendues de deux fois leur volume d'eau ; on continue le foulonnage jusqu'à ce que la couleur brune ait complètement disparu.

Si on juge le blanchiment insuffisant, il suffit de recommencer le traitement au permanganate de la même manière que nous venons de l'indiquer.

Il est même bien préférable de répéter deux fois le traitement au permanganate plutôt que d'employer des solutions de ce réactif très concen-

trées, car, dans ce dernier cas, il agit non seulement sur la substance tannante, mais encore sur la peau elle-même, ce qui a pour effet d'en diminuer la souplesse et de la rendre craquante.

Malgré toutes les précautions que nous indiquons précédemment, il n'est pas possible d'arriver à un blanc aussi parfait que dans le blanchiment au soleil ; aussi, conseillons-nous, pour terminer l'opération, d'exposer pendant un jour les cuirs au soleil, après les avoir préalablement humectés par pulvérisation, d'eau oxygénée commerciale légèrement alcaline,

On peut enfin teinter très légèrement les cuirs, afin de faire ressortir le blanc, par plusieurs procédés :

1° Plonger les peaux dans une émulsion claire de blanc d'Espagne, additionnée d'une très petite quantité d'outremer. On laisse sécher, on brosse légèrement. Ce procédé, qui est employé pour les grosses peaux chamoisées, présente l'inconvénient de donner une teinte peu solide qui disparaît au frottement.

2° On peut encore effectuer une très légère teinture avec des violets d'aniline ou des bleus violacés de la série de la rosaniline. Ce dernier mode opératoire demande une certaine expérience, afin que l'azurage ne soit pas transformé en une véritable teinture violette ou bleue. Les cuirs blanchis, azurés et séchés sont assouplis comme d'habitude.

§ 3

MOELLONS ET DÉGRAS

163. Constitution du moellon. — Le moellon est constitué par un mélange d'eau, de matières organiques albuminoïdes provenant de la peau, d'huiles plus ou moins modifiées pendant le chamoisage, d'acides gras libres.

L'eau existe dans ce mélange à l'état d'*émulsion parfaite*, et le premier point à élucider, consiste à déterminer quelles sont les substances susceptibles de produire cette propriété émulsive,

Tout d'abord, nous avons vu, à propos de la théorie de la chamoiserie, que les huiles subissaient, pendant toute la durée du tannage, une oxydation assez énergique ; or, l'expérience prouve facilement qu'une huile s'émulsionne d'autant mieux avec l'eau qu'elle est plus fortement oxy-

dée ; c'est là d'ailleurs une propriété que l'on utilise dans un certain nombre d'industries et en particulier pour la préparation des *huiles tournantes* employées en teinture.

En second lieu, pendant le chamoisage, la coriine et le tissu dermique subissent une certaine fermentation, grâce à laquelle il se forme un peu d'ammoniaque ; il est bien connu que les alcalis possèdent la propriété d'émulsionner les matières grasses.

Les propriétés émulsives des moellons constituant leur propriété la plus importante, on a recherché un procédé pour déterminer l'intensité de ces propriétés.

D'après F. Jean, il suffit de doser les *matières résinoïdes* qui ont pris naissance par suite de l'oxydation de l'huile en présence de la peau, puisque c'est à la présence de cette matière résinoïde qu'est dû le pouvoir émulsif des huiles oxydées. Pour extraire cette matière résinoïde, il suffit de saponifier le moellon par la potasse, puis, après dessiccation, d'épuiser le savon à l'éther de pétrole ; le savon épuisé est desséché à nouveau et dissous dans l'eau bouillante ; la solution est traitée par le sel marin, qui précipite les savons ; la liqueur filtrante est bouillie avec de l'acide chlorhydrique, qui sépare la matière résinoïde sous forme de petits flocons bruns.

Simand (1) désigne sous le nom de *déragène* (*degrasbildner*), une substance azotée, existant naturellement dans les huiles de poisson et dont la proportion semble augmenter dans l'huile pendant le chamoisage. Ce serait ce déragène qui se combinerait en partie à la fibre dermique dans le tannage à l'huile. Simand sépare le déragène en saponifiant le moellon, précipitant les acides gras par l'acide chlorhydrique, et les traitant par l'éther de pétrole qui les dissout en laissant le déragène. Le déragène est une substance azotée de couleur brune ; elle est très soluble dans les alcalis et l'ammoniaque, d'où on peut la précipiter par l'action des acides, sous forme de flocons de couleur claire. Il est également soluble dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, l'aniline, très peu soluble dans l'éther ordinaire, insoluble dans l'éther de pétrole.

D'ailleurs, d'après Simand, les huiles de foie de poisson, et, en particulier les huiles brunes, renferment du déragène.

D'après Heinzerling (2), le déragène serait un produit de décomposition de la coriine et du tissu dermique, engendré par la fermentation putride ; en raison de sa teneur en azote et de ses propriétés à l'égard des solvants, le déragène consisterait principalement en leucine, avec

(1) *Chemik. Zeit.* (1891) ou *Monit. Quesn.* (1892), p. 376.

(2) Heinzerling. *Chemik. Zeit.*, t. 15, p. 1901 ou *Monit. Quesn.* (1894), p. 676.

de petites quantités de tyrosine et peut-être encore d'autres acides amidés, ces corps étant tous à l'état de combinaisons avec les acides gras.

Heinzerling explique de la même manière la présence du dégragène dans les huiles de foie de poisson, étant donné que les organes qui fournissent l'huile sont abandonnés à la putréfaction avant l'extraction. La théorie d'Heinzerling n'est pas démontrée par des expériences ; il est probable que la formation du dégragène est due à la fois à l'oxydation de l'huile et à la fermentation de la peau qui l'accompagne.

En résumé, il semble donc que les propriétés émulsives du moellon puissent être attribuées :

- 1° à l'oxydation pure et simple de l'huile ;
- 2° à la formation d'ammoniaque pendant la fermentation ;
- 3° à la présence du dégragène, qui est à la fois le résultat de l'oxydation et de la putréfaction.

La proportion de dégragène contenue dans les moellons doit être, d'après Simand, au moins égale à 12 0/0 et peut s'élever jusqu'à 16 ou 17 0/0. Ces chiffres sont certainement beaucoup trop élevés et la plupart des moellons français en contiennent beaucoup moins, tout en étant d'excellente qualité.

164. Fabrication du dégras. — Le dégras est une matière grasse à base de moellon, utilisée pour la nourriture des cuirs molleterie et destinée à leur communiquer de la souplesse, de l'imperméabilité ; il peut même leur donner une espèce de tannage complémentaire, comme nous l'expliquerons plus loin.

La composition du dégras des corroyeurs n'est pas fixe ; elle varie suivant la nature et la destination du cuir à nourrir ; elle varie également suivant la saison. Dans tous les cas, la majeure partie du dégras doit être constituée par du moellon ; il est additionné, suivant l'usage, de suif, d'huile de poisson, d'oléine, de suintine.

La présence d'une certaine quantité de suif ou l'addition subséquente d'huile de poisson ou d'oléine à un moellon pour la fabrication du dégras des corroyeurs ne saurait être regardée comme une fraude ; en effet, en été par exemple, l'addition de suif est presque nécessaire pour donner plus de corps au dégras.

Pour la suintine, la question est plus délicate, en effet, l'addition d'une *petite quantité* de suintine n'est pas préjudiciable, en raison d'une certaine puissance de pénétration et d'émulsion que possède cette graisse, mais, lorsqu'elle existe en trop grande quantité, elle ne fournit que des dégras de mauvaise qualité, encrassant le cuir et le nourrissant mal : c'est alors une véritable fraude.

On ajoute également aux dégras, pour diminuer leur prix de revient, des huiles de résine, de la résine, des huiles minérales, etc.

Quoi qu'il en soit, la préparation du dégras s'effectue dans de grandes cuves en bois, munies d'agitateurs à palettes qui permettent de mélanger et d'émulsionner parfaitement le suif fondu ou les huiles avec le moellon. On doit éviter avec soin d'employer des cuves et des agitateurs en fer, car on obtient dans ce cas des dégras qui noircissent les cuirs au contact du tanin.

La valeur marchande d'un dégras dépend évidemment de la proportion de moellon pur qu'il contient, car le prix du moellon est bien supérieur à celui du suif ou des huiles de poisson à bon marché dont on peut l'additionner.

165. Sod oil ou Dégras anglais. — En Angleterre, la fabrication du cuir chamoisé ne s'effectue pas comme en France; les peaux saturées d'huiles de poissons sont mises en pile pour déterminer l'oxydation et la fermentation; ces deux dernières actions sont alors si actives, que l'huile s'épaissit beaucoup et qu'il devient impossible d'éliminer l'excès par pression; on soumet alors les peaux directement à l'action d'une solution alcaline tiède, qui saponifie une partie de l'huile et émulsionne le reste. Il est facile alors de retirer la matière grasse en additionnant l'émulsion alcaline d'acide sulfurique; il se sépare une masse grasseuse pouvant contenir des proportions assez notables d'acide et de savons alcalins. Il est souvent purifié dans un vase chauffé à la vapeur; l'eau est éliminée par évaporation, ou bien gagne le fond du vase avec beaucoup d'autres impuretés.

Le dégras ainsi préparé est désigné en Allemagne sous le nom de *dégras de mégisserie* (*Weissgerber dégras*); il se présente sous forme d'une masse solide à la température ordinaire. Le dégras anglais est généralement beaucoup plus riche en dégragène que le moellon français.

166. Dégras artificiels ou factices. — Se basant sur ce fait, que le moellon de chamoiserie contient des huiles oxydées, on a cherché à fabriquer des dégras artificiels en oxydant directement des huiles de poisson par l'une des méthodes utilisées pour la préparation de l'huile de lin cuite. On obtient ainsi une huile qui s'émulsionne bien avec l'eau, mais cette émulsion est beaucoup moins parfaite que celle du moellon; en outre, elle se résinifie plus que le moellon, pénètre moins que lui et encrasse davantage le cuir à sa surface. Des mélanges convenables

de moellon et d'huiles oxydées peuvent cependant donner de bons résultats.

En dehors des huiles oxydées directement, on emploie, pour la fabrication des dégras artificiels :

de la graisse de suint,
de l'huile de vaseline,
de l'huile de résine,
de la résine,
des huiles minérales, etc.

Simand indique la composition de quelques dégras artificiels analysés par lui :

Eau	15.80	Eau	17.69
Graisse de suint. .	20.00	Graisse de suint. .	35.00
Huile de vaselino. .	9.71	Vaseline	10.00
Résine	10.00	Moellon	25.00
Huile de poisson .	44.60	Huile de poisson .	12.31

On a proposé également, comme substitut du dégras, de la glycérine émulsionnée avec des corps gras ou du blanc d'œuf en poudre très fine ; cette dernière substance peut être remplacée par une solution de dextrine. D'autres praticiens ajoutent à la glycérine un extrait d'écorce de chêne et émulsionnent cette préparation avec de l'huile de poisson et du suif.

167. Emploi des matières grasses pour la nourriture des cuirs tannés. — **CUIRS A COURROIES.** — La nourriture des cuirs destinés à la fabrication des courroies s'effectue généralement avec du suif additionné ou non de suif d'os, de suintine, de résine, de paraffine, etc. L'emploi de la suintine est assez avantageux dans ce cas, car cette substance facilite la pénétration du suif.

La pénétration de la matière grasse dans le cuir peut être obtenue de différentes manières :

1° On commence d'abord par placer les cuirs dans une étuve spéciale, portée à une température d'au moins 50° à l'aide de tuyaux de vapeur, de manière à les réchauffer. On étend alors la peau sur une table, puis, à l'aide d'un pinceau formé de plusieurs morceaux de laine et désigné sous le nom de gipon, on applique le suif fondu des deux côtés de la peau, en forçant du côté de la chair. La température du suif doit être de 90° environ.

2° On peut fondre préalablement la matière grasse et plonger le cuir dans la masse fondue; on retire le cuir et on le plonge dans l'eau froide; l'air contenu à l'intérieur du cuir se contracte en déterminant l'aspiration de la matière grasse. On termine par un foulonnage.

3° On peut enfin faire usage d'un tonneau à fouler, dans lequel on place la peau et la matière grasse.

On détermine la fusion de la graisse en faisant arriver de la vapeur à l'intérieur du foulon que l'on met ensuite en mouvement.

Dans tous les cas, la nourriture est appliquée sur le cuir encore humide et non sur le cuir sec.

CUIRS A EMPEIGNES. — La nourriture des cuirs à empeignes s'effectue au moyen de dégras convenablement préparés, suivant la nature du cuir à nourrir ; cette opération est généralement désignée sous le nom de *mise en huile*.

Nous allons décrire, par exemple, comment s'effectue la mise en huile dans la fabrication française du *veau ciré*.

Cette opération s'effectue généralement en deux temps :

1° *Mise en huile sur fleur.* — On applique la nourriture du côté fleur à l'aide d'une brosse, puis on plie le cuir en deux et on le laisse pendant deux ou trois jours dans cette position. On fait usage pour la nourriture sur fleur d'un dégras assez fluide, à raison de 3 parties de dégras pour 100 parties de peau.

2° *Mise en huile sur chair.* — L'application de la nourriture sur chair s'effectue également sur une table, à la brosse, à raison de 30 parties de dégras pour 100 parties de cuir. Le dégras employé doit être assez consistant ; on l'applique en couche à peu près uniforme pour les mâles ; pour les femelles, on force sur le noyau et on diminue vers les flancs qui sont plus minces.

Pour que la pénétration du dégras se fasse bien, il faut que le cuir soit à un degré d'humidité convenable.

Lorsque la mise en huile est terminée, les cuirs sont suspendus au séchoir, dont la température doit être de 18 à 20° ; on a soin de ménager des ouvertures pour permettre le départ de la vapeur d'eau.

A mesure qu'ils sont secs, c'est-à-dire au bout de huit jours environ, les cuirs sont empilés, après avoir été pliés en deux, la fleur en dedans et on les charge avec des planches. Pendant ce temps, la pénétration de la matière grasse se poursuit et s'achève,

ACTION DU DÉGRAS SUR LE CUIR. — La pénétration du dégras à base de moellon dans la peau se produit mieux que celle de toutes les autres graisses compactes. En effet, le dégras à base de moellon est une émulsion, c'est-à-dire que la matière grasse, au lieu d'être homogène, est divisée en particules excessivement fines par des gouttelettes d'eau également très fines, ce qui assure la pénétration de la matière grasse à l'intérieur du cuir, alors même que celui-ci est humide.

L'effet produit par le dégras ne consiste pas simplement dans une augmentation de souplesse et d'imperméabilité, mais il détermine en outre un tannage complémentaire des fibres tannées, de telle sorte que le cuir nourri au dégras subit un léger chamoisage. Il y a donc là un véritable tannage mixte.

L'action du dégras sur le cuir est donc loin d'être identique à celle que produirait du suif par exemple ; le moellon qui entre dans sa constitution accentue d'une manière très nette son action ; aussi, si on épuise à l'éther un cuir nourri avec du suif et un cuir nourri au dégras, on constate que dans le premier cas, il y a dissolution intégrale de la matière grasse, tandis que dans le second cas, il y a une partie du dégras qui, étant combinée avec la fibre, résiste à l'action du solvant.

168. Analyse du moellon et du dégras. — DOSAGE DE L'EAU.

— Dans un petit gobelet de verre taré avec une petite baguette de verre, on pèse 20 grammes du dégras à analyser. On dessèche très lentement, en plaçant le vase au-dessus d'une flamme et en remuant souvent ; après quatre à cinq heures de chauffe, on achève la dessiccation à l'étuve à 110° jusqu'à poids constant. La perte de poids multipliée par 5 donne la teneur en eau 0/0 de dégras.

• **DOSAGE DES MATIÈRES INSOLUBLES.** — On fait digérer les matières desséchées avec de l'éther de pétrole bouillant avant 75° ; on passe dans une filtre taré et l'on recueille le liquide filtré dans un ballon à fond rond de 250 à 300 centimètres cubes. On sèche le filtre à 100°. L'augmentation de poids, multipliée par 5, donne la teneur du dégras en impuretés, qui sont constituées ordinairement par des débris de peaux et quelquefois par des savons.

DOSAGE DES ACIDES GRAS LIBRES. — On chasse par distillation l'éther de pétrole tenant les matières grasses en dissolution ; puis on verse dans le ballon 50 cm³ d'alcool à 40°, quelques gouttes de phtaléine du phénol et, à l'aide d'une solution demi-normale de soude, on titre l'acidité de la matière grasse, en ajoutant la solution alcaline jusqu'à production d'une coloration rouge ; sachant que 1.000 cm³ de solution alcaline demi-normale correspondent à 141 gr. d'acide oléique, il est facile de calculer la teneur du dégras en acides gras.

DOSAGE DU NON SAPONIFIABLE. — On introduit dans le ballon qui a servi au dosage des acides gras, 20 cm³ de lessive de soude à 36°, on le raccorde à un condensateur à reflux et on maintient la solution alcoolique en ébullition pendant 2 heures. La saponification de la matière grasse étant achevée, on chasse l'alcool par distillation, on passe le savon.

dans une capsule de porcelaine et on le dessèche complètement à 120°. Le savon est alors réduit en poudre, puis épuisé par de l'éther ordinaire pur et anhydre qui dissout les matières non saponifiables.

La solution étherée est introduite dans une boule à séparation, lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis évaporée dans une capsule tarée. Le poids du résidu fourni par l'évaporation, multiplié par 5, donne la teneur en matières non saponifiables. Dans les dégras de bonne qualité, ce résidu peut atteindre jusqu'à 5 à 6 0/0 lorsque l'huile de foie de morue est entrée dans la fabrication du dégras ; dans ce cas, une goutte d'acide sulfurique développe une coloration rouge cramoisi et une goutte de bichlorure d'étain, une coloration violette très intense, ce qui caractérise la cholestérine. Si le dégras renfermait de l'huile minérale, de la vaseline, de la résine, de l'huile de résine ou de la suintine, on obtiendrait un résidu qu'on étudierait spécialement pour caractériser la matière non saponifiable, comme nous l'avons indiqué précédemment (voir p. 478).

DOSAGE DE LA MATIÈRE RÉSINOÏDE (d'après F. Jean). — Le savon épuisé par l'éther est desséché à nouveau, puis dissous dans l'eau bouillante et la solution est précipitée par un excès de sel marin. On laisse refroidir, on passe sur une mousseline pour séparer le savon insolubilisé, on le lave à l'eau salée, l'on filtre. La liqueur filtrée est alors acidulée par l'acide chlorhydrique, puis portée à l'ébullition.

Les matières résinoïdes se séparent en flocons bruns qui s'agglomèrent en petites masses molles ; on décante le liquide acide, on lave à l'eau distillée la matière résinoïde, on la sèche sur du papier à filtrer, puis on la dissout dans l'éther. La solution étherée, évaporée dans une capsule tarée, laisse en résidu la matière résinoïde que l'on pèse.

DOSAGE DU DÉGRAGÈNE. — Nous avons signalé précédemment quel était le rôle attribué au dégragène par Simand, ce dernier auteur suppose au dégragène la même nature et admet qu'il joue le même rôle que la substance résinoïde de F. Jean ; mais il indique un procédé de dosage différent de celui que nous avons décrit ci-dessus et qui est préconisé par F. Jean.

On saponifie 20 à 25 gr. de dégras avec 5 ou 6 gr. de soude caustique et 60 à 70 cmc. d'alcool à 90°. Lorsque la saponification est terminée, on chasse l'alcool, on dissout le savon dans l'eau et on traite dans un entonnoir à décantation par l'acide chlorhydrique qui sépare les acides gras et le dégragène qui viennent se rassembler à la surface ; on décante l'eau acidulée ; on lave plusieurs fois les acides gras à l'eau bouillante, en décantant chaque fois l'eau.

On ajoute dans l'entonnoir 100 à 200 cmc. d'éther de pétrole bouillant à 70° ; les acides gras se dissolvent, tandis que le dégragène reste insoluble. On filtre, lave à l'éther de pétrole, puis on dissout le dégragène sur le filtre dans l'alcool bouillant ; on recueille la dissolution alcoolique dans une capsule tarée et on évapore jusqu'à poids constant.

Remarque. — Une petite proportion de dégragène peut rester dans l'eau chlorhydrique et dans les eaux de lavage ; pour l'extraire, on évapore ces eaux à sec, après avoir neutralisé par l'ammoniaque. Le résidu sec est repris par un peu d'eau, acidulé par l'acide chlorhydrique qui précipite le dégragène que l'on filtre, lave, et réunit à celui de l'opération précédente.

DOSAGE DES CENDRES. — On pèse dans une capsule en platine tarée, 20 grammes de dégras, on dessèche sur la flamme, en remuant avec un agitateur, on calcine au rouge et l'on pèse les cendres. Si la teneur en cendres dépassait 1 à 2 0/0, on en ferait l'analyse pour en déterminer la nature. Nous avons signalé déjà que la présence du fer dans le dégras pouvait déterminer des taches foncées sur le cuir tanné.

DOSAGE DE LA SUINTINE, DE LA VASELINE ET DE LA RÉSINE DANS LE DÉGRAS (d'après Simand) (1). — 1° *Dosage de la suintine.* — On saponifie dans un ballon 10 gr. (ou plus suivant le cas) du produit à analyser ; on précipite les acides gras avec l'acide chlorhydrique, on lave, on traite par l'éther de pétrole et on élimine le dégragène comme nous l'avons indiqué précédemment. La solution étherée est évaporée pour éliminer l'éther de pétrole ; on fait bouillir le résidu pendant 1 ou 2 heures au réfrigérant à reflux avec 1 fois 1/2 son poids d'anhydride acétique, qui transforme en dérivés acétylés les acides gras et l'éther cholestérylique insaponifiable.

Lorsque l'acétylation est terminée ; on décompose par l'eau l'excès d'anhydride acétique et on élimine l'acide acétique par des lavages à l'eau bouillante.

On dessèche alors le mélange d'acides gras et d'éther acétylés et on traite le résidu par 150 cmc. d'alcool absolu bouillant ; on refroidit brusquement, l'éther acétocholestérylique précipite ; on le filtre et on le dissout de nouveau dans 15 parties d'alcool à chaud ; on laisse refroidir et on filtre à nouveau l'éther acétocholestérylique que l'on pèse après l'avoir dissous dans l'éther sulfurique et évaporé le dissolvant.

D'après Simand, les différentes suintines fournissent de 9,59 à 19,43 d'éther acétylé pour 100. Ces nombres permettront de trouver des indications sur la proportion de suintine contenue dans le mélange.

(1) *Chemiker Zeitung* (1891), n° 9.

2° *Dosage de la vaseline.* — Pour déterminer la vaseline, on reprend la solution alcoolique, après séparation de l'éther acétocholestérylique ; elle renferme les acides gras acétylés, la vaseline et la résine ; on la saponifie par la soude caustique, on ajoute 40 gr. de glycérine à 28° (Nitsche) et on agite avec de la benzine ou du pétrole. Pour éliminer les petites proportions de savon entraînées, on chasse le dissolvant par évaporation, on agite le résidu avec de l'eau après avoir ajouté un peu de sulfate de magnésium pour déterminer la formation de savon magnésien insoluble et on extrait à nouveau avec du pétrole. La résine, dans cette détermination, est à l'état de savon insoluble dans la benzine et le pétrole.

3° *Dosage de la résine.* — La lessive de savon restant, après élimination de la vaseline, contient les acides gras et les acides résiniques à l'état de savons ; on la décompose par l'acide chlorhydrique ; on lave les acides gras et résiniques au moyen de l'eau, puis on les dissout dans l'alcool.

On neutralise exactement la liqueur avec une solution de potasse en présence de phénol-phtaléine, on transvase le liquide dans un flacon jaugé et on le complète à un volume donné avec les eaux de lavage.

On prélève un volume connu de cette liqueur, on traite par un excès de solution de nitrate d'argent, de manière à précipiter la résine à l'état de résinate d'argent.

Ce précipité est filtré à l'abri de la lumière, lavé à l'eau, séché à 100° et épuisé dans un appareil Soxhlet avec de l'éther ordinaire (si l'on a bien opéré, l'éther doit passer jaune ou brun clair, mais non brun foncé). Le liquide éthéré, filtré au besoin, est agité avec de l'acide chlorhydrique étendu ; après avoir éliminé le chlorure d'argent par le filtre et séparé la couche éthérée au moyen d'une boule à séparation, on évapore l'éther et on sèche le résidu résineux à 100°.

REMARQUES. — I. Nous avons vu que le moellon pur ne devait être préparé qu'à partir des huiles de poisson ou d'animaux marins ; la quantité d'eau qu'il renferme peut être très variable et osciller entre 15 et 35 0/0 ; dans les transactions commerciales, on spécifie toujours la proportion d'eau tolérée, qui est généralement comprise entre 15 et 20 0/0. Le chiffre des cendres est généralement inférieur à 1 0/0 et les impuretés insolubles dans l'éther dépassent rarement 2 0/0.

Le non saponifiable varie de 1 à 6 0/0, suivant la nature des huiles employées pour le chamoisage. La proportion de matière résinoïde ou de dégragène varie de 2 à 10 0/0 et peut même atteindre des valeurs supérieures dans le cas du moellon anglais (sod oil) ou dégras de mégisserie

(Weissgerber dégras). La quantité d'acides gras libres est également très variable et généralement comprise entre 5 et 12 0/0.

En tous cas, le *moellon pur* de chamoiserie ne doit renfermer aucune substance étrangère (suif, acide oléique, suintine, vaseline, huiles minérales, résine, etc).

Pour les dégras des corroyeurs, la question doit être envisagée d'une toute autre manière : Etant donné les prix de vente de ces dégras, il semble difficile d'exiger qu'ils ne contiennent que du moellon de chamoiserie ; aussi sont-ils toujours additionnés de substances destinées à leur donner plus de corps et à baisser leur prix de revient ; c'est pourquoi ils renferment toujours du suif, de l'acide oléique, de la suintine et souvent de la vaseline, de la résine, etc.

La seule qualité exigible d'un dégras, à moins de spécifications bien déterminées dans son achat, est donc qu'il remplisse le but auquel on le destine et qu'il ne donne lieu à aucun accident sur le cuir. Quant à sa composition, elle est évidemment fonction du prix d'achat.

II. La proportion d'huile neutre contenue dans un moellon ou dans un dégras s'obtient en retranchant de 100, les chiffres exprimant la teneur en eau, cendres, impuretés, insaponifiable, dégragène, acides gras libres.

§ 4

NOURRITURE DES CUIRS AU CHROME

La nourriture des cuirs au chrome constitue une des parties les plus délicates du tannage au chrome ; elle peut s'effectuer soit avant teinture, soit après teinture, mais c'est généralement le premier mode opératoire qui est adopté, sauf cependant en Allemagne.

Il est peut-être plus facile de teindre uniformément les cuirs au chrome avant de les nourrir ; mais la teinture a des tendances à couler lors de la nourriture ultérieure et il est difficile de teindre conformément à un échantillon donné.

Lorsque la nourriture est appliquée avant teinture, il faut avoir soin de ne pas additionner les bains de matières colorantes acides avec de l'acide sulfurique, comme cela se pratique dans le cas du tannage végétal, car cet acide décomposerait le savon contenu dans la nourriture. On

remplace alors l'acide sulfurique par du bisulfate de potasse ou de soude.

Nous avons signalé, qu'avant d'être nourris, les cuirs devaient subir un foulonnage sérieux à l'eau tiède additionnée de borax (1) ou de bicarbonate de soude, afin d'éliminer aussi complètement que possible les acides fixés par la peau pendant le tannage. On peut également faire usage de craie finement pulvérisée, en émulsion dans l'eau. Une grande partie des accidents qui se produisent dans le finissage du cuir sont dus à une élimination incomplète des acides avant nourriture.

Pour le lavage des cuirs au chrome, comme pour la préparation des nourritures, on ne doit faire usage que d'eau douce, car les eaux dures donneraient avec les matières grasses des savons calcaires insolubles.

Les cuirs chromés sont nourris humides, mais ils doivent être cependant passés à l'étire pour éliminer l'excès d'eau qui pourrait diluer la nourriture ; celle-ci, pour pénétrer dans le cuir humide, doit être constituée par une émulsion de matière grasse assez claire. La matière grasse adoptée est généralement de l'huile de ricin ou de l'huile de morue, de l'huile de pieds de bœuf ou encore de l'huile d'olive ; elle est émulsionnée au moyen d'un savon.

Principales formules de nourriture. — 1° *Nourriture à l'huile de ricin.*
— La nourriture à l'huile de ricin se compose de (2) :

3 livres de savon d'huile de ricin.....	(4 k. 359)
2 livres 1/2 de glycérine commerciale.	(1 k. 132)
1 livre 1/2 huile de ricin.....	(0 k. 679)
5 gallons d'eau chaude	(48 l. 925)

On dissout d'abord le savon, puis l'on ajoute les autres constituants et l'on émulsionne par battage. Si la mixture a une tendance à se séparer, l'addition d'un peu d'acide oléique rendra l'émulsion plus facile.

Le savon d'huile de ricin se prépare en dissolvant 1 livre (0 k. 453) de bonne soude caustique dans 3 pintes 1/4 (1 litre 539) d'eau et en y ajoutant très lentement, en agitant constamment dans un baquet en bois, 10 livres (4 kilog. 530) d'huile de ricin chauffée. On agite jusqu'à ce que le savon soit très épais, on couvre le baquet et on l'abandonne dans un endroit chaud pendant une nuit. On refond ensuite le savon dans une terrine.

2° *Nourriture pour chèvre au chrome* (3). — Prendre 10 livres (4 k. 530) de savon mou et les placer dans un baril propre avec 4 ou 5 seaux d'eau,

(1) Il faut employer 3 kilos de borax pour 100 kilos de peau.

(2) *H. a. C.* (1899), p. 659.

(3) *Leath. Manuf.* (1900) ou *H. a. C.* (1900) p. 858.

faire arriver la vapeur et faire bouillir le savon jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous. Prendre ensuite 4 gallons d'huile de pieds de bœuf de bonne qualité et la couper en y ajoutant quelques onces de borax ou de sel de soude. Remuer à fond pour faire pénétrer dans l'huile. Ajouter l'huile à la solution de savon dans le baril et bien agiter les deux substances ensemble. Faire ensuite arriver assez d'eau froide pour amener le volume à 50 gallons (189 lit. 250) ce qui refroidira l'émulsion. Ajouter enfin à celle-ci 10 livres (4 k, 530) de jaune d'œuf. Cette nourriture doit être appliquée à la peau à une température qui ne soit pas inférieure à 33°C.

3° *Nourriture avec emploi de dégras.* — Pour 100 kilos de cuir, on prend :

1 à 2 k. de savon mou ;
1 k. dégras ;
2 à 3 k. d'huile de pieds de bœuf ;
1 k. de carbonate de soude ;
100 litres d'eau.

On dissout d'abord le carbonate de soude puis le savon dans l'eau chaude, on laisse refroidir, on ajoute ensuite le dégras et l'huile en agitant fortement pour produire l'émulsion.

4° *Nourriture avec emploi de dégras et d'huile pour rouge turec* (1). — Lamb recommande pour les peaux de veau la nourriture suivante :

6 p. de savon d'huile d'olive ;
1 p. 1/4 d'huile de ricin ;
1/2 p. de dégras ou de sod-oil ;
1/4 p. d'huile pour rouge turec ;
7 p. glycérine ;
eau en quantité suffisante ;

Le savon finement divisé est dissous dans 2 gallons d'eau bouillante, on ajoute ensuite les autres substances en produisant l'émulsion parfaite par agitation.

Les huiles pour rouge turec qui, comme nous l'avons vu, sont solubles dans l'eau, entrent dans la composition d'un grand nombre de nourritures pour cuirs au chrome, employées en Amérique et en Angleterre. Elles semblent donner d'excellents résultats.

Appareils employés pour émulsionner. — L'appareil le plus simple consiste en un cylindre de bois vertical, contenant les substances à émulsionner. Dans ce cylindre, peut se déplacer un disque horizontal percé de trous, que l'on soulève alternativement à l'aide d'un manche vertical qui passe sans frottement dans une ouverture ménagée dans la paroi supérieure du cylindre.

(1) *Leath. Trad. Rev.* t. XXXII, p. 1163, ou *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1900), p. 59.

Pour la préparation de grandes quantités de nourriture, on emploie des émulseurs spéciaux.

Jettmar (1) décrit un appareil dans lequel l'émulsion est obtenue au moyen de deux disques d'acier horizontaux, fixés à une très faible distance l'un de l'autre sur un même arbre vertical. La rotation très rapide de ces deux disques permet de préparer 300 litres d'émulsion à l'heure avec une consommation de force ne dépassant pas 1/10 de cheval.

Nourriture du cuir. — La nourriture du cuir au chrome peut se faire sur la table, mais il est bien préférable de l'effectuer au foulon.

La nourriture est chauffée au préalable à 35 ou 40°, puis elle est introduite par l'axe creux du foulon. On a trouvé qu'il était très avantageux, non seulement de faire usage d'une nourriture chaude, mais encore de chauffer le foulon lui-même. Pour cela, on emploie des foulons à double paroi, ou bien encore on fait arriver un courant d'air chaud par l'un des axes creux et on l'élimine par l'autre (2). Le foulon doit pouvoir être mis en mouvement facilement dans un sens ou dans l'autre, de manière à ce que le cuir ne s'enroule pas et qu'il se graisse uniformément. La température peut être portée entre 40 et 50° à l'intérieur du foulon sans qu'il y ait d'altération du cuir chromé. On emploie généralement de 30 à 45 kilogr. de nourriture pour 40 peaux de veau et de 7 à 8 litres par douzaine de peaux de chèvre.

Il est bon de se rappeler que la préparation de la nourriture doit être faite immédiatement avant l'emploi, afin que l'émulsion soit aussi parfaite que possible. Lorsque les cuirs sont nourris avant teinture, il faut avoir soin d'éliminer la matière grasse retenue par la fleur avant de teindre si l'on veut obtenir une nuance unie. Dans le cas où l'on emploie des nourritures riches en huile pour rouge ture, la teinture semble s'effectuer dans de meilleures conditions. Un grand nombre de nourritures à base d'huile pour rouge ture sont importées d'Amérique à un prix élevé, bien que l'on fabrique en France de grandes quantités de ces huiles solubles.

(1) Jettmar. *Handbuch der Chromgerbung*, p. 363.

(2) Foulon de Gläser. Jettmar, *loc. cit.* p. 365.

CHAPITRE VIII

TEINTURE DU CUIR

§ 1

MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

169. Généralités. — La teinture des cuirs comprend l'ensemble des opérations qui ont pour but de leur communiquer une teinte déterminée, soit superficiellement, soit dans toute leur épaisseur, au moyen de matières colorantes.

Les matières colorantes employées dans ce but doivent être susceptibles de former une combinaison avec la fibre tannée, laquelle est mordancée par la substance employée pour le tannage. Ces combinaisons, qui sont désignées sous le nom de *laques*, sont insolubles dans l'eau et communiquent leur couleur au cuir teint.

Dans le cas des cuirs, il n'y a donc pas à envisager les colorants susceptibles de teindre directement la fibre conjonctive elle-même (*couleurs substantives*) puisque, dans tous les cas, celle-ci est mordancée soit à l'alun (cuirs mégis), soit à l'oxyde de chrome, soit au tanin.

Dans certains cas, cependant, pour les cuirs mégis par exemple, la laque qui déterminera la teinture ne proviendra pas de la combinaison de la matière colorante avec l'alumine fixée sur la fibre par le tannage ; on formera une nouvelle laque par l'intervention d'un nouveau sel métallique, qui sera appliqué sur la peau, après la matière colorante. C'est ainsi, par exemple, que pour obtenir une teinte marron avec un cuir mégissé, on fera intervenir d'abord la matière colorante (décoction de bois du Brésil), et on formera ensuite une laque de couleur marron au moyen du sulfate de cuivre.

Nous diviserons l'étude de la teinture des cuirs en deux parties, sui-

vant qu'elle met en jeu des colorants naturels ou des colorants artificiels.

Parmi les colorants naturels qui peuvent être employés pour la teinture des cuirs, il n'y a guère lieu de retenir que les bois, qui sont utilisés :

- 1° Pour la teinture des cuirs mégissés destinés à la ganterie ;
- 2° Pour la teinture en noir des cuirs au tanin.

Après avoir décrit ces différents bois, nous étudierons leur emploi dans chacun de ces deux cas particuliers.

170. Campêche (Bois de l'*Hæmatoxylon Campechianum*). — Le campêche est un arbre épineux de la famille des Légumineuses, qui croît dans l'Amérique méridionale et aux Antilles. Les diverses variétés se distinguent par les noms de leurs pays producteurs ; c'est ainsi que l'on distingue :

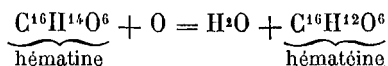
Le campêche coupe d'Espagne,
Le campêche coupe anglaise (Jamaïque),
Le campêche coupe de Saint-Domingue et d'Haïti,
Le campêche coupe d'Honduras,
Le campêche coupe de la Martinique et de la Guadeloupe.

Il est importé sous forme de grosses bûches de 200 kg. environ, de couleur rouge brun à l'extérieur, moins foncée dans les parties internes.

Chevreul a remarqué, en 1810, que si l'on concentrait des décoctions de bois de campêche, il se formait, au bout de quelques semaines, un dépôt abondant de cristaux transparents de couleur jaune clair, qu'il désigna sous le nom d'*hématine* ou *hématoxyline* $C^{16}H^{14}O^6$. L'hématine existe dans le bois de campêche sous forme de glucoside.

Si l'on agite pendant quelque temps au contact de l'air, à une douce chaleur, une solution saturée d'hématine dans l'ammoniaque, le liquide prend une coloration rouge cerise foncée et dépose des cristaux grenus constitués par une combinaison ammoniacale. Si l'on traite cette combinaison par l'acide acétique pour éliminer l'ammoniaque, on obtient un précipité rouge brun, devenant vert foncé à éclat métallique par la dessiccation et désigné sous le nom d'*hématéine*.

L'hématéine est donc un principe coloré provenant de l'oxydation de l'hématine incolore ; sa formule est $C^{16}H^{12}O^6$.



L'hématéine est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans

l'eau chaude, l'alcool. Cette substance est susceptible de se combiner avec les alcalis ; en particulier, elle se combine avec l'ammoniaque, en donnant un composé se dissolvant facilement dans l'eau, qu'il colore en rouge. L'hématéine se combine également avec les oxydes métalliques, c'est pourquoi il donne, avec les solutions de leurs sels, des précipités insolubles qui sont des hématéates :

Avec le sulfate de cuivre, le précipité est bleu violacé ;
Avec le sulfate ferreux, le précipité est violet-noir ;
Avec le chlorure stanneux, le précipité est violet-rouge, etc.

L'hématine ou hématoxyline joue également le rôle d'un acide faible et peut donner avec les bases des sels qui s'oxydent très facilement pour donner des composés identiques à ceux que l'on obtient directement au moyen de l'hématéine (hématéates). Ces composés sont utilisés dans la teinture des cuirs.

La transformation du principe non coloré du bois de campêche en principe coloré, par oxydation, nous explique pourquoi les bûches sont de couleur foncée à l'extérieur et de couleur claire à l'intérieur.

On peut d'ailleurs activer cette transformation dans le bois, en le découpant en copeaux et en l'arrosant d'eau additionnée d'une substance azotée (urine, colle forte, etc.) après l'avoir disposé en tas volumineux. Il se produit une fermentation qui a pour effet de décomposer le glucoside en glucose et hématine, ce dernier corps se transformant ensuite par oxydation au contact de l'air en hématéine ; le pouvoir colorant du bois se trouve donc ainsi exagéré.

La préparation des liqueurs utilisées dans la teinture des cuirs est effectuée généralement peu de temps avant leur emploi ; elle s'effectue dans des chaudières de cuivre contenant les copeaux de campêche et de l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque ou d'urine putréfiée ou encore de carbonate de soude.

Dans le cas où l'on veut préparer des extraits de campêche, on emploie des autoclaves comme pour la préparation des extraits tanniques et l'on soumet le bois à un épuisement méthodique. Les liqueurs ainsi obtenues sont ensuite concentrées dans le vide.

ESSAI DU CAMPÊCHE. — Après avoir prélevé avec soin un échantillon moyen, on procède aux déterminations suivantes :

1. *Dosage de l'eau.* — On dessèche à l'étuve, à douce chaleur, 10 gr. de l'échantillon, jusqu'à poids constant. La proportion d'eau contenue dans le bois de campêche en copeaux varie de 32 à 50 0/0, la moyenne est de 38 à 40.

2. *Dosage des cendres.* — On calcine un échantillon de 5 gr. au rouge

sombre, dans une capsule de porcelaine ou dans un creuset de platine. La proportion de cendres ne doit pas dépasser 2 0/0.

3. *Dosage de l'extractif.* — On épuise à l'alcool dans un appareil Soxhlet, 5 gr. de bois, jusqu'à ce que le liquide siphonné ne soit plus coloré, la liqueur alcoolique est évaporée, au bain-marie d'abord et ensuite à l'étuve à 103° jusqu'à poids constant.

4. *Essais de teinture.* — Ils constituent la seule méthode véritablement exacte permettant de se rendre compte de la valeur d'un bois ou d'un extrait de campêche. Il est préférable de les effectuer avec des fibres textiles plutôt qu'avec du cuir. Pour cela, on mordance des écheveaux de laine avec un mélange de bichromate de potassium à 3 0/0 et de bitartrate acide de potassium à 6 0/0. Après rinçage, ces échantillons sont plongés dans les bains de teinture préparés avec des poids égaux des différents échantillons de campêche à examiner. Ces différents bains sont à la même température et la durée du contact est la même pour tous. On compare ensuite les teintes obtenues avec celles d'échantillons-types préparés antérieurement dans les mêmes conditions.

Pour se rendre compte des proportions comparées d'hématine et d'hématéine que renferme le bois, on pratique deux séries d'essais, les uns avec de la laine mordancée à l'acide chromique, les autres avec de la laine mordancée à l'oxyde de chrome. Si le bois est de coupe récente et, par conséquent, s'il est riche en hématine, ce sera la laine mordancée à l'acide chromique qui donnera la nuance la plus foncée, par suite de l'oxydation de l'hématine par l'acide chromique. Si, au contraire, le bois est vieux, il sera riche en hématéine et on obtiendra des nuances foncées avec la laine mordancée à l'oxyde de chrome (1).

171. Bois rouge ou bois du Brésil. — On comprend sous ce nom un certain nombre de variétés de bois, susceptibles de communiquer aux fibres textiles mordancées à l'alumine une couleur rouge peu solide.

Les arbres qui les fournissent appartiennent à la famille des Légumineuses et croissent aux Indes orientales, dans l'Amérique méridionale et aux Antilles. Ils nous arrivent sous forme de bûches, de bâtons ou de souches. Ils sont durs et compacts, de couleur jaune clair à l'intérieur et brune à l'extérieur, dans les régions soumises au contact de l'air.

Les principales espèces de ce bois utilisées en teinture sont (2) :

(1) Edmond Knecht, Christopher Rawson, Richard Lowenthal. *A manual of dyeing.*

(2) Persoz, *Impression des tissus*, t. I, p. 535; Girardin, *Chimie appliquée*, t. II, p. 538.

1° Le bois de Fernambouc, qui provient du *Cæsalpinia crista*, qui est très abondant dans les forêts du Brésil et de la Jamaïque. Il est expédié sous forme de bûches ou d'éclats. C'est un bois très dur, pesant et compact, de saveur sucrée, à odeur faiblement aromatique et susceptible de communiquer à l'eau une très belle couleur rouge ;

2° Le bois du Brésil proprement dit, produit par le *Cæsalpinia brasiliensis*. Il est livré sous forme de bûches taillées à la hache et dépouillées de leur aubier. Il est environ moitié moins riche que le bois de Fernambouc et gagne en pouvoir tinctorial avec l'âge ;

3° Le bois de Sainte-Marthe, produit par le *Cæsalpinia echinata* des forêts de Sainte-Marthe et de la Sierra Nevada au Mexique. Il est expédié sous forme de bûches d'un mètre de long, pesant de 10 à 20 kg. Il est recouvert d'un aubier blanc jaunâtre et possède une couleur jaune rougeâtre à l'intérieur. Sa coupe transversale a une forme étoilée. Il est moins foncé et moins riche que le Fernambouc et tient le second rang parmi les bois du Brésil ;

4° Le bois de Nicaragua ou de Nicaragua. Il paraît être produit par le même arbre que le précédent, avec lequel on le confond et on le mêle souvent. Ce sont des bâtons écorcés de la grosseur du bras, très tortueux et remplis de trous ;

5° Le bois de Sappan ou bois du Japon, fourni par le *Cæsalpinia sappan* (Indes, Siam, Moluques, Chine, Japon, etc.), se présente sous forme de bûches dépouillées de leur aubier ou de branches ; il possède au centre un canal médullaire très apparent, rempli d'une moelle rouge jaunâtre et souvent vide.

Le bois de Lima du commerce n'est qu'une variété de Sappan ;

6° Le bois de Brésillet, produit par le *Cæsalpinia vesicaria* ;

7° Le bois de Californie, produit par un *Cæsalpinia* non spécifié, des forêts de la Californie ;

8° Le bois de Terre-Ferme ;

9° Le bois de Bahia.

Ces dernières espèces sont de qualité inférieure.

Jusqu'à présent, on n'a signalé qu'une seule matière colorante dans les diverses variétés de bois du Brésil. Cette matière colorante, qui est désignée sous le nom de *Brésiline*, est soluble dans l'eau ; telle qu'elle existe dans le bois, elle est peu colorée et présente une teinte jaune pâle ; au contact de l'air, elle passe au rouge brun par suite d'un phénomène d'oxydation qui la transforme en *Brésiléine*.

La Brésiline existe dans le bois sous forme de glucoside et constitue plutôt une matière colorable, qui ne devient colorante que par oxyda-

tion ; cette transformation est d'ailleurs facilitée par la présence des alcalis, des vapeurs ammoniacales, de la chaux, du carbonate de chaux, de l'urine putréfiée, etc.

Les acides font passer au jaune plus ou moins orangé les solutions rouges de bois du Brésil, les alcalis caustiques ou carbonatés ramènent la teinte au rouge cramoisi.

L'alun ne précipite pas les solutions de bois du Brésil, mais si on le rend basique par addition de carbonate de potasse et que l'on chauffe, il se dépose une laque rouge.

L'acétate d'alumine, chauffé avec la solution rouge, donne un phénomène analogue.

L'acétate neutre de plomb ne donne qu'un précipité rougeâtre très faible ; le liquide filtré, presque incolore, est susceptible de teindre encore car l'acétate neutre ne précipite que la matière colorante oxydée.

Le sous-acétate de plomb donne un précipité abondant, bleuâtre et le liquide filtré ne contient plus de principe colorant.

La décoction de bois du Brésil donne en teinture de meilleurs résultats lorsqu'elle est conservée longtemps dans un endroit frais que si elle est récente. Ce phénomène est dû probablement à ce que, sous l'influence du temps, l'oxydation du principe colorable se poursuit et qu'en outre il y a décomposition des matières étrangères nuisibles à la pureté des nuances.

Dingler (1) a indiqué un procédé permettant d'épurer de leur pigment jaune les solutions de bois du Brésil de qualité inférieure, de manière à pouvoir permettre leur emploi au même titre que le véritable Fernambouc. Il suffit pour cela d'ajouter au liquide bouillant, de petites quantités de lait écrémé ; la caséine se coagule et entraîne la substance jaunée. La gélatine peut également servir à la purification. Ainsi, en arrosant les copeaux avec une eau renfermant 2 kilogrammes de gélatine par quintal métrique, et en laissant en tas pendant quelques jours, on obtient des bains plus riches que par la méthode ordinaire.

La meilleure méthode pour l'essai du bois du Brésil consiste à effectuer des essais de teinture à l'aide de bandes de Mulhouse (2) et de comparer les résultats obtenus avec des teintures types obtenues antérieurement.

172. Bois de Santal. — Le bois de Santal provient de la Chine, de la Cochinchine, du Cambodge, de Java, etc.

(1) *Dingler's*, t. XXV, p. 80.

(2) Les bandes de Mulhouse sont constituées par du calicot imprimé à l'aide de différents mordants, disposés parallèlement sur une même bande.

On en distingue plusieurs variétés, que l'on désigne, suivant la couleur de l'écorce, sous les noms de Santal blanc, Santal jaune, Santal rouge; ce dernier est surtout utilisé en teinture, il provient du *Pterocarpus santalinus*. On le distingue du bois du Brésil en ce que sa poudre ne colore presque pas l'eau bouillante.

Traité par l'alcool, il fournit une matière rouge, résinoïde, désignée sous le nom de *santaline*. Cette matière est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Ses solutions sont rouges si la proportion de santaline est suffisante; elles précipitent avec la plupart des solutions métalliques.

L'alcool bouillant enlève en moyenne 17 kg. de santaline à 100 kg. de bois.

173. Bois jaune. — Le bois jaune, encore appelé mûrier des teinturiers, bois du Brésil jaune, vieux fustic, est constitué par le tronc dépouillé d'écorce, d'un arbre de la famille des Urticées, le *Morus tinctoria*.

Il croît aux Indes orientales, dans l'Amérique du Sud et certaines parties de l'Amérique du Nord.

Le bois est dur, léger, cassant, d'un jaune citron pâle, il arrive en bûches de 50 kg.

On en distingue plusieurs variétés suivant l'origine :

Le bois de Cuba, qui constitue la meilleure qualité ;

Le bois de Tampico, qui est plus clair que le précédent ;

Le bois jaune du Brésil, qui est très clair et piqué par les vers ;

Le bois de Porto-Rico, de Carthagène, de Macaraïbo, de Saint-Domingue, de la Jamaïque, de Tuspan, des Indes orientales, etc. Les meilleures qualités sont les plus dures, les moins piquées, celles qui possèdent une belle couleur jaune avec de nombreuses veines rougeâtres.

Les décoctions de bois jaune présentent les caractères suivants :

Les alcalis donnent une coloration jaune orange foncé sans précipité ;

Les acides sulfurique, azotique, oxalique, donnent un léger précipité ;

L'alun donne un précipité jaune ;

Le sulfate de protoxyde de fer produit un précipité noir olive et une coloration olive ;

Le chlorure d'étain, l'acétate de plomb, l'acétate de cuivre, fournissent des précipités jaunes ou jaune-brun ;

La gélatine donne un précipité floconneux.

D'après Chevreul, Wagner, Hlasiwetz et Pfaundler (1), il existe dans le bois jaune deux principes distincts :

Le premier, presque insoluble dans l'eau, a reçu le nom de *morin* ;

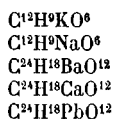
Le deuxième, assez soluble, qui a reçu le nom d'*acide morintannique* ou *maclurine*.

Le morin est presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool.

Les alcalis, les phosphates et les borates alcalins le dissolvent en se colorant en jaune ; les acides le reprécipitent. Le perchlorure de fer colore en vert olive foncé sa solution alcoolique.

M. Hlasiwetz a représenté par $C^{12}H^8O^5$ la composition du morin séché à 200° et par $C^{12}H^8O^5, (H^2O)^{4,5}$ celle du morin séché à l'air.

Il réagit sur les carbonates alcalins et alcalino-terreux, ainsi que sur le carbonate de plomb, en donnant naissance à des précipités jaunes de formules :



L'acide morintannique se présente sous forme de cristaux plus ou moins colorés en jaune, solubles dans l'eau, surtout à chaud, et dans l'alcool.

Sa solution aqueuse précipite en noir verdâtre par le sulfate de fer, en jaune par l'acétate de plomb ; le précipité est soluble dans l'acide acétique.

La formule de cet acide est $C^{13}H^{10}O^6$ après dessiccation à 130°

174. Bois de fustet. — Ce bois colorant, encore appelé fustel jeune, fustic, bois jaune de Hongrie ou du Tyrol, provient d'un arbuste de la famille des Térébinthacés (*Rhus cotinus*, sumac à perruque).

Il croit aux Antilles, dans le Levant, en Espagne, en Italie, en Hongrie, dans le Tyrol et le midi de la France. Il est livré en paquets de baguettes et de branches refendues, en souchés et en branches tortueuses.

Il contient une matière colorante jaune, cristallisable, qui a été isolée par Chevreul qui lui donna le nom de *fustine*.

La fustine est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

(1) Chevreul, *Leçons de chimie appliquée à la teinture*, t. II, p. 150 ; Wagner, *Journ. f. prakt. chem.*, t. LI, p. 82 ; Hlasiwetz et Pfaundler, *Ann. der chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 351.

La solution aqueuse de fustet est de couleur jaune orangé, virant au rouge par les alcalis. La chaux donne une coloration rouge et un précipité. Le sel d'étain et l'acétate de plomb fournissent un précipité rouge orangé ; l'acétate de cuivre, un précipité rouge marron ; les mordants d'alumine donnent une nuance jaune orangé.

175. Préparation des décoctions de bois de teinture. —

Les bois de teinture en poudre ou en écailles ne sont pas directement utilisables pour la teinture des peaux ; il est nécessaire de les soumettre au préalable à un lessivage, et, dans certains cas, la solution aqueuse est soumise à une concentration, en vue de l'obtention d'extraits riches, destinés au transport.

Le bois est d'abord trituré à l'aide d'appareils identiques à ceux que nous avons décrits pour la fabrication des extraits tanniques.

Il est ensuite soumis à l'épuisement à l'eau. Les appareils employés pour cela diffèrent suivant l'importance des usines. Pour les petites installations, l'épuisement se fait dans des chaudières de cuivre, chauffées à la vapeur à une température comprise entre 60 et 100°. Pour les fabrications importantes, on opère généralement à l'aide d'un ensemble d'autoclaves, permettant un épuisement méthodique en vase clos, comme pour la fabrication des extraits de châtaignier.

Les solutions aqueuses sont alors soumises au repos, on les décante et elles peuvent être utilisées immédiatement pour la teinture si elles sont fabriquées sur place. Si elles doivent être expédiées, on les concentre généralement dans le vide à l'aide des appareils à double effet déjà décrits. Cette concentration est ainsi poussée jusqu'à 25 ou 30° B^e. Les extraits liquides ainsi obtenus peuvent même être transformés en extraits pâteux ou en extraits solides.

Dans le cas où l'épuisement doit être précédé d'une fermentation ayant pour but de faciliter la transformation d'un produit non colorant en matière colorante, on l'effectue après avoir réduit le bois en écailles ; nous avons vu qu'elle était activée par l'addition d'ammoniaque ou d'urine putréfiée ou encore de gélatine.

Dans certains cas, il est également avantageux d'ajouter une certaine quantité de ces substances ou du carbonate de soude à l'eau employée pour l'épuisement ; c'est ce que l'on fait souvent dans le cas du cam-pêche.

§ 2

EMPLOI DES COLORANTS NATURELS
POUR LA TEINTURE DES PEAUX MÉGISSÉES

176. Pratique. — La teinture des peaux de chevreau et d'agneau mégissées destinées à la ganterie comprend l'ensemble des opérations suivantes :

1° La *purge*, qui a pour but d'éliminer l'excès d'alun et de sel que contiennent les peaux. Cette opération consiste à les fouler dans de l'eau tiède à 25° environ, jusqu'à ce qu'elles soient complètement abattues et traversées. Après la purge, on change l'eau et on lave les peaux.

2° Le *rhabillage*, qui est destiné à restituer aux peaux le jaune d'œuf qu'elles perdent pendant la purge. Le jaune d'œuf, en raison des matières grasses qu'il contient, communique aux peaux mégies leur souplesse remarquable et le toucher nécessaire pour qu'elles puissent être employées à la fabrication des gants. Le rhabillage s'effectue dans un bain contenant un jaune d'œuf salé par peau.

3° La *mise en couleur* ; elle s'effectue à la brosse, comme nous l'indiquerons pour les matières colorantes artificielles. L'ouvrier passe, à l'aide d'une brosse, deux ou trois couches d'urine putréfiée et il procède ensuite à la mise en couleur, à l'aide d'une décoction faible de bois de teinture, de manière à ce que la nuance ne soit obtenue qu'en plusieurs brossées. Il détermine ensuite la formation d'une laque colorée, à l'aide de solutions de différents sels métalliques, qui sont désignées sous le nom de *tournants* ou de *tournés*.

Les bois de teinture mis en œuvre sont généralement :

- Le bois de fustet et le bois de Cuba pour les jaunes ;
- Le bois de Sainte-Marthe et de Lima pour les rouges ;
- Le bois de campêche pour les noirs.

Les tournés les plus employés sont :

- L'alun pour les bruns et les couleurs tan ;
- Le sulfate de cuivre pour les marrons ;
- Le sulfate de fer pour les noirs ;
- Le Salzbourg (1) pour les gris.

(1) On désigne sous le nom de Salzbourg, un mélange de 1/3 de sulfate de cuivre pour 2/3 de sulfate de fer.

Les décoctions de bois peuvent d'ailleurs être mélangées pour obtenir toute la gamme des couleurs.

Après la mise en couleur, l'ouvrier lave la peau à grande eau, et il l'essore ensuite par un masselage énergique.

4° *Séchage*. — Il est effectué à l'étuve, à la température, de 40 ou 45° en hiver, au soleil en été ; dans tous les cas, il doit être aussi rapide que possible.

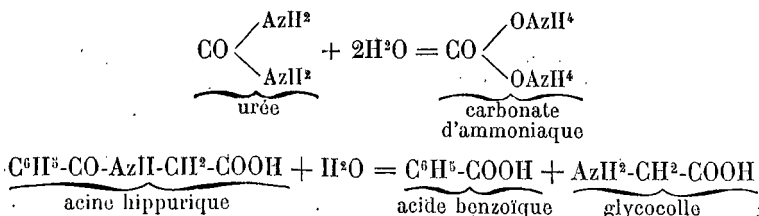
5° *Palissonnage*. — Il a pour but de donner à la peau durcie par le séchage toute sa souplesse. Il s'effectue à l'aide du palisson, comme nous l'avons indiqué à propos de la mégisserie.

177. Rôle de l'urine dans la teinture des peaux mégissées. — La composition moyenne de l'urine humaine normale et fraîche est la suivante :

Eau.....	952,36
Urée.....	24,27
Acide urique.....	0,40
Créatinine, créatine.....	1,00
Acide hippurique.....	1,00
Matières extractives et colorantes.....	5,44
Chlorure de sodium.....	10,231
Sulfates alcalins.....	3,1
Phosphato de calcium.....	0,313
Phosphate de magnésium.....	0,453
Phosphates alcalins.....	1,431
	<hr/>
	100,00

L'urine fraîche est acide et, à cet état, elle n'est pas susceptible d'être employée en teinture. Si on abandonne cette urine pendant quelque temps au contact de l'air, on constate qu'elle ne tarde pas à devenir alcaline et à prendre une odeur ammoniacale ; en même temps, elle se trouble, perd sa fluidité, devient visqueuse.

Les expériences de Van Tieghem, effectuées d'ailleurs sur les indications de Pasteur, ont démontré que ces modifications résultaient du développement rapide, au sein de l'urine, d'un ferment spécial le *Micrococcus ureæ*. Sous l'influence de ce ferment, l'urée est transformée en carbonate d'ammoniaque et, en même temps, l'acide hippurique est dédoublé en un mélange d'acide benzoïque et de glycolle :



Nous pouvons négliger cette dernière transformation, en raison de la faible proportion d'acide hippurique existant dans l'urine, et ne retenir que la première.

La transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque est complète avec le temps et la rapidité de cette réaction peut être modifiée à volonté. Van Tieghem a démontré, en effet, que cette réaction pouvait avoir une durée variant de trois jours à un ou plusieurs mois, suivant les conditions dans lesquelles s'effectuait la putréfaction de l'urine.

Bien que l'urée soit transformée intégralement en carbonate d'ammoniaque, on constate cependant, qu'à partir d'un certain âge, une notable portion de ce carbonate disparaît et nous avons même trouvé que cette diminution augmentait avec le temps pour les urines vieilles.

Nous avons trouvé en effet (1) :

Pour des urines de 3 mois.....	17 gr. 36 de carb. neutre d'amm. par lit.
» 9 mois.....	12 gr. 16 »
» 3 ans.....	11 gr. 57 »
» 6 à 10 ans.....	9 gr. 26 »

Ce fait est dû à ce qu'une certaine quantité de carbonate d'ammoniaque est employée :

1° à saturer les acides libres de l'urine et en particulier à transformer l'acide urique en urate d'ammoniaque, qui se dépose peu à peu à l'état cristallin ;

2° à former avec le phosphate de magnésie du phosphate ammoniacomagnésien qui se dépose également.

Si ces causes n'existaient pas et si l'on admettait une richesse moyenne de 25 gr. d'urée par litre d'urine, on devrait constater la présence d'environ 40 gr. de carbonate neutre d'ammoniaque par litre.

Le trouble et le dépôt que l'on observe dans les urines putréfiées est donc constitué, d'une part, par de l'urate d'ammoniaque et du phosphate ammoniacomagnésien ; d'autre part, il provient de l'agglomération et de la multiplication d'un nombre infiniment grand des globules qui constituent le ferment (0 mm. 0015 de diamètre).

La multiplication du ferment rend également l'urine de plus en plus visqueuse.

En résumé, si nous nous reportons au tableau précédent, donnant la composition de l'urine fraîche, en tenant compte de la transformation qu'elle subit par la fermentation et enfin en négligeant les substances qui se déposent à l'état insoluble ou qui existent en petite quantité, nous pouvons considérer l'urine putréfiée, au point de vue de la teinture des

(1) *Bul. Synd. gén.* (1901), p. 380. — Léo Vignon et L. Meunier.

peaux mégies, comme étant une dissolution visqueuse de carbonate d'ammoniaque, de chlorure de sodium et de sulfates alcalins.

Le rôle du chlorure de sodium et des sulfates alcalins doit être assez effacé, mais il n'en est pas de même de celui du carbonate d'ammoniaque, qui peut se résumer de la manière suivante :

1° On sait que les jaunes d'œufs employés en mégisserie interviennent surtout en raison de l'huile très bien émulsionnée qu'ils contiennent dans la proportion de 25 0/0 environ. Or, au moment de la teinture, la peau est totalement imprégnée de cette huile, dont la présence est nuisible, puisqu'elle empêche l'infusion du colorant d'arriver en contact avec la fibre. Les nuances obtenues dans ces conditions seraient très irrégulières. Le carbonate d'ammoniaque contenu dans l'urine putréfiée dégraisse la peau, c'est-à-dire qu'il saponifie les matières grasses en les transformant en produits solubles et permet ainsi au colorant d'arriver rapidement et uniformément au contact des fibres.

Si l'action du carbonate d'ammoniaque était intégrale, c'est-à-dire si elle se produisait dans toute l'épaisseur de la peau, celle-ci perdrait toute sa souplesse, par suite de la disparition complète de l'huile lubrifiante ; en outre, elle aurait une tendance à se teindre dans toute son épaisseur et elle serait fortement teintée du côté chair, ce qui est à éviter surtout dans le cas des noirs.

Si l'on emploie l'urine putréfiée pour préparer la peau à la teinture, les deux accidents que nous venons de signaler ne sont pas à redouter, car, en raison de son peu de fluidité, l'urine putréfiée ne pénètre pas à l'intérieur de la peau, son action est toute superficielle, elle dégraisse la surface, surtout sous l'influence de la brosse, mais ne pénètre pas à l'intérieur. C'est pourquoi, dans la pratique, on considère l'urine comme étant suffisamment fermentée, lorsqu'elle a acquis une consistance épaisse et une apparence huileuse.

2° La transformation des principes colorables des bois de Campêche et du Brésil, en principes colorants, qui a déjà été activée par la fermentation, avant l'épuisement, peut être achevée au moment de la teinture, grâce à la présence du sel ammoniacal, surtout à la faveur de la porosité de la peau.

3° Après application sur la peau de l'infusion de bois de teinture, nous avons vu que l'on passait une ou plusieurs couches de solutions de sels métalliques, de manière à déterminer la formation d'une laque colorée, par suite de la combinaison de l'oxyde métallique avec le principe colorant. Pour que cette combinaison puisse s'effectuer, la présence du carbonate d'ammoniaque ou d'un alcali est presque toujours indispensable. En son absence, le sel métallique ne sera pas décomposé ou, tout au

moins; il ne le sera que très peu, et l'on obtiendra une teinture défectueuse.

Le carbonate d'ammoniaque se combine d'ailleurs immédiatement avec l'acide du sel métallique mis en liberté, le neutralise, et empêche qu'il n'exerce une action nuisible sur la peau.

On peut substituer à l'urine putréfiée une solution composée de :

Carbonate d'ammoniaque....	4.000 gr.	} pour 400 litres d'eau.
Sel marin.....	1.100 gr.	
Sulfate de soude.....	300 gr.	
Phosphate de soude.....	150 gr.	

Cette solution devra être additionnée de dextrine ou de gommeline, jusqu'à ce qu'elle possède une viscosité analogue à celle de l'urine.

§ 3

EMPLOI DES COLORANTS NATURELS POUR L'OBTENTION DES NOIRS SUR CUIRS TANNÉS AU TANIN

Les cuirs tannés à l'aide de végétaux à tanin peuvent être colorés en noir par deux procédés différents:

1° Au moyen de cirages, comme dans la fabrication du veau ciré par exemple ;

2° Au moyen de teintures ; nous ne nous occuperons que de cette dernière méthode.

Il est bien évident que l'on peut faire usage pour cela de matières colorantes artificielles comme la corvoline, mais leur emploi est assez coûteux et conduit à l'obtention de noirs manquant de solidité.

Dans la pratique, on peut opérer de trois manières différentes :

178. Première méthode. — On sait que les sels ferriques possèdent la propriété de se combiner aux différents tanins en donnant des laques de couleur foncée tirant sur le noir. Il en résulte donc, qu'il suffira de passer à la surface une solution d'un sel ferrique pour que le noir se développe immédiatement.

Si l'on emploie un sel ferreux, la laque noire ne se formera qu'après une exposition au contact de l'air, ayant pour effet de transformer le sel de protoxyde en sel de sesquioxyde. Dans ce cas, le noir ne se développera qu'en passant par toutes les teintes intermédiaires.

Il est bien évident que la formation de la laque est soumise aux mêmes

règles que dans le cas des cuirs mégis ; en particulier, l'intervention d'une solution alcaline d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque est nécessaire, surtout dans le cas où l'on emploie des sels de fer à acides minéraux, la mise en liberté de ces acides pouvant nuire à la qualité du cuir. Dans le cas des sels de fer à acides organiques faibles, on peut se dispenser de faire intervenir les alcalis.

Nous indiquons ci-dessous quelques procédés destinés à obtenir les noirs par cette méthode :

NOIR DE BIÈRE. — Ce procédé consiste à faire aigrir de la bière en la laissant exposée quelques semaines à l'air et à y faire digérer en même temps de la limaille de fer. L'alcool de la bière se transforme en acide acétique qui donne de l'acétate de fer. On peut remplacer la bière par une dissolution de glucose mélangée avec de la levure de bière. Il se forme d'abord de l'alcool par fermentation du glucose, puis de l'acide acétique. Les proportions à employer sont :

6 kg. glucose ;
100 litres eau ;
500 gr. levure de bière.

On peut également déterminer la formation des sels de fer à acides organiques en attaquant la limaille de fer par de la jusée très aigrie.

On peut enfin faire usage directement de l'acétate de fer désigné commercialement sous le nom de pyrolignite de fer, à condition que celui-ci ne contienne pas trace de goudrons et qu'il ait été conservé dans des vases bien bouchés.

NOIRS VILLON AU CITRATE ET AU SACCHARATE DE FER. — Ces sels de fer à acides organiques faibles possèdent l'avantage de ne pas altérer la fleur, mais leur emploi est onéreux.

Le citrate sera obtenu en saturant une solution d'acide citrique ou de jus de citron au contact de la tournure de fer.

Le saccharate se prépare en traitant le sucre par trois fois son poids d'acide nitrique de densité 1,25 dans une chaudière de fonte émaillée, on chauffe à 50° ; dès qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, on cesse le feu et on laisse s'achever la réaction. On étend le liquide de son volume d'eau, on laisse digérer sur la litharge pour neutraliser l'acide nitrique libre et on fait dissoudre du fer à 50° jusqu'à saturation complète.

NOIR AU VANADATE D'AMMONIAQUE. — On fait dissoudre le vanadate dans l'eau, à raison de 10 gr. par litre. Cette solution appliquée sur les peaux tannées au tanin, détermine la formation d'un bleu noir très intense. Le procédé est peu pratique, en raison du prix du vanadate d'ammoniaque.

179. Deuxième méthode. — Dans la plupart des cas, la préparation du noir se fait avant son application, en se basant sur la propriété que possèdent certains bois de teinture et, en particulier, le campêche, de donner avec les sels de fer et de cuivre des colorations foncées.

Nous indiquons ci-dessous la préparation d'un certain nombre de noirs.

1° NOIR AMÉRICAIN. — Dissoudre, dans 40 litres d'eau froide, 5 kg. 600 de sulfate de cuivre, laisser reposer la solution obtenue, filtrer.

Faire une décoction de 8 kg. 400 de bois de campêche de Laguna, de bonne qualité, dans 80 litres d'eau ; faire bouillir jusqu'à ce que le mélange soit réduit à 50 ou 55 litres, laisser reposer pendant 8 ou 15 jours et soutirer le liquide clair dans lequel on fait dissoudre 1 kg. 200 de glucose.

Mélanger à la solution de sulfate de cuivre. Pour obtenir un noir plus intense, on peut mélanger du noir d'aniline bleuâtre au jus de campêche, avant d'introduire le sulfate de cuivre ou le sulfate de fer (1).

2° NOIR EITNER. — Ce noir, recommandé pour les peaux fines, se prépare de la manière suivante : faire bouillir pendant une heure ou une heure et demie :

320 litres d'eau ;
 10 kg. de bois de campêche ;
 1 kg. de bois jaune de Cuba ;
 1 kg. de fustel ;
 1/2 kg. de noix de galle en poudre.

Après cuisson, filtrer le jus chaud sur une toile, ajouter au jus chaud 7 kg. de Salzbourg et 200 gr. de carmin d'indigo.

D'après l'auteur, on obtient un noir-bleu foncé, agréable à l'œil, ne perçant pas la peau et susceptible de prendre un beau glacé brillant.

3° FORMULE. — Faire bouillir 750 gr. de bois de campêche dans 8 litres d'eau, concentrer à 5 litres, filtrer, laisser refroidir, ajouter 100 gr. de glucose.

Dissoudre d'autre part dans un litre d'eau, 500 gr. de sulfate de fer et 15 gr. d'acide tartrique. Mélanger les deux solutions. Laisser reposer pendant 4 jours et filtrer sur un feutre.

On peut renforcer le noir en ajoutant à la décoction de bois de campêche 12 gr. de noir bleu d'aniline.

D'une manière générale, les noirs au campêche sont très rarement employés seuls, on les nuance toujours avec un bleu carmin d'indigo ou bien un bleu acide d'aniline quelconque.

(1) Eitner, *Gerb.* (1877), n° 75. D'après l'analyse du noir de l'American Blacking Co.

4° NOIR LYONNAIS. — Dissoudre 1 kg. de bon extrait de campêche dans 8 litres d'eau chaude, ajouter 100 gr. de chaux vive pour développer le noir. Agiter le mélange. Après trois jours de repos, décantier la solution claire, ajouter 30 gr. de bichromate de potasse, 30 gr. d'acide phénique, 100 gr. d'acide chlorhydrique, 150 gr. de gomme arabique dissous dans 1 kg. de pyrolignite de fer (1).

5° NOIR DE PARIS. — Mélanger 10 kg. d'extrait de campêche à 10° B^e avec 5 kg. de pyrolignite de fer à 11° B^e et 250 gr. d'acide acétique. Avant l'usage, étendre ce noir de deux ou trois fois son volume d'eau (2).

6° NOIR AU CHROME. — On fait bouillir 10 kg. de bois de campêche dans 100 kg. d'eau, on évapore la liqueur de manière à éliminer 10 lit. d'eau, en opérant dans une chaudière en fonte émaillée ; on ajoute à la liqueur bouillante du nitrate chromique, jusqu'à ce que le précipité couleur de bronze qui s'est formé d'abord se redissolve avec une coloration bleu foncé. Ce liquide donne un beau noir sur la peau.

Le nitrate chromique se prépare en dissolvant de l'oxyde de chrome dans l'acide nitrique pur et étendu (3).

180. Troisième méthode. — On peut enfin effectuer la teinture en noir en deux ou trois temps, avec intervention des bois de teinture ; pour cela, on peut mettre en œuvre l'un des procédés suivants :

1° On passe à la brosse une première couche de campêche additionné de 1 à 20/0 d'ammoniaque ou simplement d'urine putréfiée. Lorsque la peau est bien rouge, on passe une solution de pyrolignite de fer ;

2° On passe sur la peau une solution de bichromate de potasse à 10 0/0 additionnée d'un alcali ; on brosse ensuite avec une solution de campêche, puis enfin avec une solution de Salzbourg ;

3° On passe successivement sur la peau le rouge composé et le noir composé (4) :

Rouge composé		Noir composé	
Campêche.....	100	Eau	100
Bois jaune.....	10	Bichromate de potasse.	5
Sumac.....	10	Pyrolignite de fer.....	50
Ammoniaque.....	2		

4° Villon conseille également le mode opératoire suivant :

- (1) Noir Lyonnais d'après Villon.
- (2) Noir de Paris d'après Villon.
- (3) D'après Villon.
- (4) D'après Villon.

Brosser la peau avec du bichromate de potasse additionné d'ammoniaque, y passer ensuite une solution obtenue à l'aide de :

100 p. campêche ;
5 p. bois jaune ;
5 p. noix de galle ;
2 p. ammoniaque.

Brosser enfin avec un tournant composé de :

8 p. acétate de fer ;
1,5 p. crème de tartre ;
0,5 p. alun ;
1,5 p. chlorure de cuivre ;
0,5 p. sucre ;
100 p. eau.

181. Remarques. — I. Presque tous les noirs que nous venons de décrire possèdent un reflet bleu que l'on peut faire disparaître par un apprêt complémentaire obtenu à l'aide d'un noir d'aniline (nigrosine, corvoline, etc.).

D'après Villon, il suffit de laver à l'eau claire le cuir teint, de l'essorer et d'appliquer à la brosse un apprêt composé de :

Borax.....	500 gr.
Gomme laque.....	750 gr.
Nigrosine.....	750 gr.
Eau.....	10 litres.

II. Lorsque le cuir n'a pas été nourri avant la teinture, le noir pénètre très facilement et très régulièrement, mais si le cuir a été graissé avant d'être teint, il n'est susceptible de bien prendre le noir qu'après un dégraissage préalable.

Ce dégraissage peut être obtenu de trois manières différentes :

1° Dans le cas où le noir est obtenu avec l'intervention de bois de teinture, il suffit de passer en premier lieu une couche de campêche additionnée d'un alcali, ce qui détermine le dégraissage de la fleur. Nous avons d'ailleurs fait remarquer précédemment, que la présence de cet alcali est nécessaire pour la formation de la laque. L'application de cette première couche est suivie d'un lavage à grande eau destiné à éliminer les savons alcalins qui ont pris naissance.

2° On peut soumettre la fleur à un dégraissage préalable, au moyen d'une solution composée de 1 kg. de carbonate d'ammoniaque dissous dans 50 litres d'eau chaude et additionnée de 5 kg. de terre à foulon ou de terre de pipe moulu. Sous l'action de ce mélange, appliqué à chaud à l'aide d'une brosse, on obtient un nettoyage parfait de la fleur.

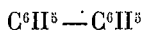
3° On peut enfin employer un jus aigri de sumac additionné de terre à foulon et appliqué à chaud.

Dans les deux derniers procédés, le dégraissage est également suivi d'un lavage à grande eau.

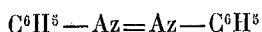
§ 4

EMPLOI DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

182. Colorants acides et colorants basiques. — Sauf quelques rares exceptions, on sait que les carbures d'hydrogène, et, en particulier, ceux de la série aromatique, sont incolores. D'après M. Witt (1), ces hydrocarbures acquièrent des propriétés colorées lorsqu'on introduit dans leur molécule certains groupes d'atomes qu'il désigne sous le nom de *chromophores*; on obtient alors des corps colorés ou *chromogènes*. Ces chromogènes ne deviennent colorants que par la fixation d'un ou plusieurs radicaux acides ou basiques, susceptibles d'être salifiés. Ces radicaux sont désignés sous le nom d'*auxochromes* ou *groupements salifiables*. Prenons par exemple le diphenyle :

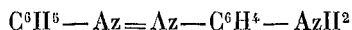


Ce carbure est incolore, si nous introduisons dans sa molécule le chromophore ($-Az=Az-$) nous obtenons l'azobenzène :

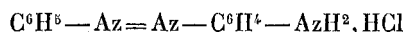


qui est un corps coloré en rouge, à caractère neutre, et qui n'est pas susceptible de se fixer sur les fibres animales ou végétales.

Si nous introduisons dans l'azobenzène le groupement auxochrome basique ($AzII^2$), nous obtenons l'amidoazobenzène :



qui, salifié par l'acide chlorhydrique, donne une matière colorante :



qui est le *jaune d'aniline*.

Les groupements salifiables peuvent être groupés en deux classes :

1° Les radicaux à caractère acide, comme le groupement sulfonique

(1) Witt, *Berichte*, IX, p. 522.

SO^3H , le groupement carboxylique COOH , le radical oxhydrile OH , qui engendrent des matières colorantes dites *acides*.

2° Les radicaux à caractère basique, comme le groupement amidogène AzH^2 , qui engendrent des matières colorantes dites *basiques*.

Le jaune d'aniline sera donc une matière colorante basique.

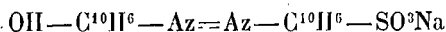
De même, si nous considérons le carbure :



il peut engendrer un chromogène :

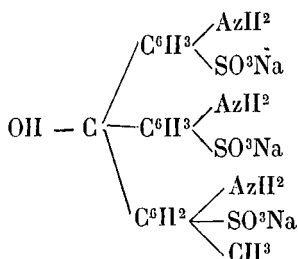


qui, lui-même, peut fournir une matière colorante acide :



qui est le *brun de naphtylamine*.

Une même matière colorante peut d'ailleurs renfermer à la fois des groupements acides et des groupements basiques ; si les premiers sont fortement acides (SO^3H par exemple), la matière colorante conserve leur caractère. Tel est le cas de la *fuchsine acide*



qui renferme à la fois des radicaux acides comme SO^3H , OH , et les radicaux basiques AzH^2 . Elle reste néanmoins une matière colorante acide.

Remarque. — Si nous considérons par exemple les matières colorantes oxyquinoniques dérivées de l'anthracène et connues sous le nom de *couleurs d'alizarine*, on constate qu'elles se fixent directement sur les fibres textiles, mais elles fournissent des teintures très faibles, n'offrant aucun intérêt pratique ; par contre, si les fibres sont mordancées à l'aide d'oxydes métalliques, elles se teignent très facilement, en nuances dépendant de la nature du mordant. Les matières colorantes qui se conduisent ainsi sont désignées sous le nom de *couleurs pour mordants*. Elles pourront donc présenter de l'intérêt dans le cas des tannages minéraux.

Les matières colorantes artificielles sont utilisées :

- 1° Pour la teinture des cuirs tannés au tanin ;
- 2° Pour la teinture des cuirs tannés au chrome.

183. Théorie de la teinture des cuirs tannés au tanin.

— L'étude théorique de la teinture des cuirs est fort complexe ; en effet, bien que la fibre du tissu conjonctif constituant la peau ait une structure et une composition uniformes, cette structure et cette constitution se modifient pendant toute la durée du tannage. Il est d'ailleurs bien évident que ces modifications varient complètement suivant le mode de tannage qui a été adopté pour la transformation de la peau en cuir.

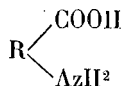
Dans le cas des fibres textiles, deux séries de théories se trouvent en présence :

1° Celles qui admettent que la teinture est un phénomène d'ordre physique, telle est par exemple la théorie dite *théorie mécanique*, dans laquelle on admet que les molécules colorantes abandonnent peu à peu le bain de teinture pour se fixer entre les molécules des fibres, sans qu'il y ait d'action chimique. La *théorie de la dissolution* de Witt (1) assimile les phénomènes de teinture à ceux de la dissolution ; elle consiste à admettre que la fibre qui est un corps solide, est susceptible de dissoudre un autre corps solide, le colorant. La théorie de la dissolution a été reprise dernièrement par M. Sisley (2), qui a homologué, au moyen d'un certain nombre d'expériences, les phénomènes de teinture et les phénomènes de dissolution ;

2° Celles qui admettent que la teinture est le résultat d'une combinaison chimique entre la fibre et le colorant (3).

Dans le cas du cuir tanné au tanin ou au chrome, nous adopterons cette dernière théorie.

Nous avons vu que la constitution de la matière albuminoïde des fibres conjonctives est inconnue, mais, on peut admettre, comme pour la laine, qu'elle renferme à la fois des groupements acides et des groupements basiques, de telle sorte qu'on peut la représenter par la formule réduite :



(1) Witt, *Monit. Quesn.* (1891), p. 694.

(2) Sisley, *Revue des matières colorantes* (1904).

(3) Rosenstiehl, *Bull. de la Soc. de Mulhouse* (1893), p. 413, 417 ; Knecht, *Berichte* (1888), p. 1537, 2803 ; Léo Vignon, *Compt. Rend.* (1891) ; Léo Vignon, *Bull. de la Soc. de Mulhouse* (1893), p. 407.

On sait, en effet, que la fibre peut absorber l'acide sulfurique d'une solution normale avec une énergie telle que la liqueur résiduaire est neutre au papier de tournesol, cette même fibre présente également une forte affinité pour les alcalis.

Lorsque la peau aura été transformée en cuir sous l'influence du tanin, le caractère acide de la fibre conjonctive sera exagéré par suite de la présence de ce corps. Lorsque l'on placera le cuir dans une dissolution d'un colorant basique, il y aura combinaison rapide entre ce colorant et le tanin et formation d'une laque insoluble. Dans ce cas, la teinture provient donc plutôt de la formation de cette laque que de la combinaison de la matière colorante avec la fibre elle-même.

Dans le cas d'un colorant acide, le phénomène de teinture se manifeste beaucoup plus lentement, car la réaction a lieu entre le colorant et les groupements basiques de la matière albuminoïde. Si la matière colorante est salifiée, il y a d'abord dissociation, la matière colorante à l'état d'acide libre se combine avec les groupements basiques de la fibre et la base qui la salifiait se combine aux groupements acides du tanin.

a) EMPLOI DES COLORANTS BASIQUES. — Les colorants basiques donneront donc avec les cuirs tannés au tanin des teintures rapides et solides, mais ils présentent deux inconvénients :

1° Nous savons que le derme est séparé de l'épiderme par une membrane très mince, appelée *membrane vitrée* ou *membrane hyaline*, qui subsiste après les différentes opérations du tannage et qui recouvre le cuir sur le côté fleur.

La constitution chimique de cette membrane est inconnue, mais on a remarqué que ses affinités n'étaient pas les mêmes que celles de la substance des fibres constituant le derme. Elle absorbe davantage les matières colorantes acides et les anhydrides colorés des tanins, elle absorbe moins les matières colorantes basiques (1).

Il résulte de là, qu'après tannage, cette membrane sera plus colorée que le derme ; après teinture, la différence entre l'intensité des teintes de ces deux régions sera très accusée dans le cas des colorants basiques, qui teignent rapidement.

On aura donc ainsi deux teintes superposées ; la couche supérieure étant très mince, il en résultera pour l'œil un phénomène de dichroïsme désagréable que l'on a désigné sous le nom de *bronzage*.

2° Le tanin possédant la propriété de donner immédiatement avec les matières colorantes basiques des laques insolubles, il en résulte que si la

(1) Procter, *Jour. Soc. Chem. Ind.* (1900), p. 23.

répartition du tanin dans le cuir n'est pas uniforme, ou, si le tanin non combiné n'a pas été complètement éliminé par un foulonnage soigné, on obtiendra à la teinture des marbrures et des taches. On peut éviter ce dernier accident, comme l'ont montré MM. Procter, Hummel et Bertram (1), en foulonnant avant teinture avec de l'eau tiède à 35° centigrade, puis en passant les cuirs destinés à être teints en nuances foncées dans un bain d'émétique chaud à 45° environ, qui insolubilise le tanin en excès ; après cette préparation, on rince à l'eau froide. Le cuir se teint alors en nuances plus belles, bien égales, souvent aussi plus riches et plus foncées que celles que l'on obtient lorsque le cuir n'est pas émétique. On peut d'ailleurs diminuer la rapidité de la fixation des colorants basiques, en additionnant le bain de teinture d'une petite quantité d'un acide organique, comme l'acide lactique ou plutôt l'acide acétique, qui augmente la solubilité de la matière colorante dans le bain et qui corrige en partie les inconvénients dus à la dureté de l'eau.

b) EMPLOI DES COLORANTS ACIDES. — Les colorants acides teignent lentement les cuirs au tanin. On peut, au besoin, accélérer leur fixation en additionnant le bain de teinture de substances qui diminuent leur solubilité dans l'eau : acide sulfurique, sel marin, etc. Dans le cas où l'on fait usage d'acide sulfurique, il faut bien avoir soin de l'éliminer complètement après teinture, afin d'éviter la détérioration rapide du cuir.

Le phénomène de bronzage, dû à la membrane hyaline, est beaucoup moins sensible que dans le cas des colorants basiques. Les colorants acides permettent d'obtenir souvent des nuances dont l'éclat ne peut se réaliser par les colorants basiques, par exemple, pour l'obtention de jaunes ou d'orangés très purs (jaune de quinoléine, azoflavine, orangé II), pour des écarlates vifs (ponceau), pour des bleus tendres (bleu soluble au méthyle).

184. Théorie de la teinture des cuirs tannés au chrome. — Nous avons vu que dans le cas des cuirs tannés au chrome, il y a eu fixation sur la fibre conjonctive d'oxyde de chrome et d'acide sulfurique, mais que ce dernier corps est moins solidement retenu que l'oxyde de chrome, attendu que les lavages alcalins qui font suite au tannage éliminent une bonne partie de cet acide. Il en résulte que la fibre tannée présentera une grande affinité pour les colorants acides, qui sont susceptibles de se combiner avec l'oxyde de chrome. Au

(1) Hummel et Procter. *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1894) p. 496 ; Bertram. *Faerberzeitung* (6^e année) p. 293.

point de vue pratique, cette méthode de teinture n'a pas donné de bons résultats pour la régularité des teintes. On a d'ailleurs remarqué qu'un cuir tanné au chrome était susceptible de fixer une certaine quantité de tanin, ce qui lui permettait ensuite de se teindre avec les colorants basiques ; c'est pourquoi, dans la pratique, on commence d'abord par soumettre le cuir tanné à un mordantage préalable au sumac avant de le teindre, ce qui permet d'employer ensuite les matières colorantes à caractère basique ; ce dernier mode opératoire fournit de bien meilleurs résultats que l'emploi direct des colorants acides.

185. Préparation du cuir pour la teinture. — I. CUIRS TANNÉS AU TANIN. — Nous avons déjà fait remarquer que pour obtenir une teinture uniforme, il était nécessaire d'éliminer complètement le tanin non combiné par un foulonnage séricieux, que l'on complète au besoin par un façonnage à la main ou à la machine. A ce moment, le cuir tanné à l'écorce, destiné par exemple à la fabrication du veau couleur, possède une teinte beaucoup trop foncée, c'est pourquoi on le soumet en général à un tannage complémentaire au sumac. Ce tannage éclaircit la teinte du cuir ; en outre, il répartit sur la surface une couche supplémentaire de tanin très régulière, ce qui assurera l'unisson à la teinture. Le tannage au sumac est évidemment suivi d'un lavage à l'eau.

Dans quelques usines, on supprime le traitement au sumac et on le remplace par l'opération dite du blanchiment. Elle consiste à tourner les cuirs pendant quelques minutes au foulon avec de l'acide sulfurique dilué, ou de l'acide chlorhydrique, ou encore avec une solution de protochlorure d'étain.

Nous avons observé qu'une solution d'acide oxalique à 1 0/0, ou encore une solution d'hyposulfite de soude à 1 0/0 additionnée d'acide chlorhydrique, déterminait un éclaircissement très accentué dans la teinte (1).

Pour les cuirs destinés à être teints en nuances très claires, le blanchiment s'effectue en les passant alternativement dans une solution d'acide sulfurique dilué, puis dans une solution d'acétate de plomb, il y a formation de sulfate de plomb blanc qui se dépose à la surface du cuir. On peut enfin appliquer le procédé au permanganate décrit à propos du blanchiment des cuirs chamoisés.

Dans le cas des peaux de chèvre et de mouton destinées à la maroqui-

(1) Ce traitement donne de bons résultats dans le cas des cuirs tannés à la garouille. Il arrive d'ailleurs souvent que ces derniers sont tachés en noir par de la pyrite retenue par les racines du chêne kernés ; ces taches noires sont très atténuées par les traitements à l'acide oxalique ou à l'hyposulfite de soude.

nerie, le tannage ayant lieu au sumac, il en résulte qu'il est absolument inutile de leur faire subir un traitement avant teinture, il suffit simplement de les foulonner pour éliminer le tanin non combiné.

II. CAS DES CUIRS AU CHROME. — Nous avons déjà signalé que la teinture des cuirs au chrome donnait de bons résultats si on la faisait précéder d'un mordantage au sumac permettant l'emploi subséquent des colorants basiques.

Il se présente en outre, pour cette variété de cuir, une difficulté relative à la *nourriture*. On sait que, dans ce cas, la nourriture est constituée généralement par une émulsion d'huile de ricin et de savon dans l'eau. Si on effectue la teinture avant la nourriture, le cuir se teint très normalement, mais la nourriture enlève ensuite la plus grande partie de la matière colorante, de telle sorte qu'il est impossible de teindre conformément à un échantillon donné et, en outre, il faut employer une grande quantité de colorant pour arriver à une teinte nourrie.

Si on pratique la nourriture avant la teinture, l'absorption de la matière colorante est gênée par la présence des matières grasses, en outre, il est impossible d'additionner les bains de teinture d'acide sulfurique si l'on teint avec des couleurs acides ; en effet, cet acide réagirait sur le savon de la nourriture en libérant les acides gras, ce qui entraverait les opérations du finissage. M. Chas-Lamb a trouvé que l'on obtenait de bons résultats dans la teinture après nourriture des cuirs au chrome à l'aide des colorants acides, en additionnant les bains d'une petite quantité de bisulfate de potasse ou de soude (1).

Les nourritures pour cuirs au chrome étant généralement solubles dans l'eau, ou, tout au moins, facilement entraînées par l'eau, le cuir nourri avant teinture est nettoyé sur fleur à l'aide d'une éponge ou d'une brosse.

186. Dissolution des matières colorantes. — En règle générale, on introduira d'abord le colorant dans un récipient de forme convenable, et on versera par-dessus la quantité d'eau bouillante nécessaire. On emploie de préférence l'eau de condensation de la chaudière et on agite doucement, jusqu'à disparition complète des grumeaux. On laisse ensuite reposer pendant quelques instants, puis on filtre sur un tamis fin ou sur une toile grossière. S'il reste au fond du vase ou sur le tamis quelques parcelles non dissoutes, on les reprend par un peu d'eau bouillante.

(1) Poids égal à celui de la matière colorante.

Pour certains colorants comme l'auramine, la vésuvine, la chrysoïdine, il est préférable de ne pas faire usage de l'eau bouillante et d'employer de l'eau à 50 ou 60° centigrades. Dans tous les cas, il faut toujours verser l'eau sur la matière colorante et non pas la matière colorante dans l'eau.

La quantité d'eau nécessaire pour les colorants varie pour chacun d'eux et l'on pourra, par exemple, dissoudre dans 50 litres d'eau, depuis 250 grammes de colorant jusqu'à 2 kilos 1/2 et même plus, dans certains cas particuliers. Il est bon de toujours établir les dissolutions à la même concentration, ce qui permet de prélever immédiatement, au moyen de vases jaugés, les quantités de solution qu'on a trouvées nécessaires à la préparation du bain de teinture, lors des essais antérieurs.

Pour certains colorants, comme les bleus alcalins et les bleus méthylène, il est préférable de faire d'abord une pâte avec de l'eau froide, puis de verser ensuite de l'eau bouillante.

La préparation à l'avance des dissolutions de colorants ne présente généralement pas d'inconvénients, il faut cependant remarquer que quelques-uns d'entre eux comme la vésuvine, le vert diamant, se décomposent à la longue, aussi est-il préférable de préparer chaque jour les quantités nécessaires aux opérations de la journée.

Dans le cas où la teinte à obtenir est réalisée à l'aide d'un mélange de matières colorantes, il importe de tenir compte, comme règle fondamentale, que seuls les colorants de même caractère peuvent se dissoudre simultanément dans le même bain, car les matières colorantes à caractère acide très marqué sont susceptibles de réagir sur les colorants basiques en donnant naissance à des combinaisons insolubles dans l'eau.

M. Seyewetz (1) a remarqué que ces composés insolubles prenaient naissance chaque fois que parmi les deux composés mis en présence, l'un d'eux au moins avait un caractère franchement acide ou basique. Ainsi, une matière colorante à caractère basique fort, telle que l'auramine, la fuchsine, etc., formera des combinaisons peu solubles dans l'eau avec la plupart des colorants acides, même si ces derniers ont un caractère acide très faible. De même, des colorants ayant des propriétés acides très marquées, comme les matières colorantes sulfoniques, donneront des combinaisons salines insolubles avec la plupart des colorants à fonction basique, même si cette dernière est très atténuée (2).

(1) Seyewetz. *Annales de la Société d'agriculture de Lyon* (1901) ou *Bul. soc. chim.* (1901).

(2) Cette propriété permettra de distinguer très facilement si un colorant dont on ignore la constitution est acide ou basique, en se servant comme réactif d'une

Il résulte de là, qu'on ne pourra introduire dans le même bain de teinture que des colorants tous basiques ou tous acides ; en outre, on pourra remonter des teintures obtenues avec un colorant acide dans un premier bain, en les plongeant ensuite dans un deuxième bain contenant un colorant basique, ou inversement ; ce dernier mode opératoire est assez souvent employé.

187. Choix des matières colorantes. — Le choix judicieux des différentes matières colorantes à employer pour la teinture des cuirs, ne peut être établi qu'après un certain nombre d'essais comparatifs, effectués avec l'aide des cartes d'échantillons établies par les usines de matières colorantes.

Les qualités que doit posséder une matière colorante varient d'ailleurs suivant la destination du cuir teint. Parmi ces qualités, la plus importante est, sans contredit, la résistance à la lumière. Cette résistance a été étudiée d'une manière très précise lorsque les colorants sont utilisés pour la teinture des fibres textiles ; elle n'est d'ailleurs pas la même pour chacune de ces fibres et dépend en outre des traitements subis avant teinture (mordancages, charges, etc.). Un seul travail a été effectué dans le cas des cuirs tannés au sumac par M. Chas-Lamb (1). Ce savant classa les principaux colorants en classes présentant la même résistance à la lumière. Nous donnons ci-dessous les résultats de son travail. La résistance à la lumière *croît* de la classe 1 à la classe 9.

1^{re} classe

Curcumin S	Erythrosine
Eosine OO	Méthyl Eosine
Eosine YS	Vert de Naphtol B
Eosine BS	Phloxine BT
Eosine A	Phloxine N

2^e classe

Violet acide 6B	Méthyl Violet 2
Violet acide RS	Orangé 4
Violet acide 2B	Rose Bengale
Vert brillant	Vert russe BB
Benzoflavine	Rhéonine N
Vert de Chine	Vert russe G
Chrysoïdine RE	Vert russe Y
Chrysoïdine AG	Rouge russe G
Chrysoïdine O	Rouge russe 2G

matière colorante à caractère connu, à condition que ce caractère soit très affirmé. On prendra, par exemple, une solution d'acide picrique (colorant nettement acide) que l'on alcalinisera avec de la soude.

(1) Chas-Lamb. *Journ. soc. chem. ind.* (1902) p. 156.

Chrysoïdine J
Citronine A
Vert acide solide BN
Vert solide extra
Vert Impérial G1
Vert Impérial G2
Vert Impérial G3
Vert Malachite
Jaune de Naphtol S
Vert émeraude

Rouge russe R
Vert solide B
Vert solide cristallisé
Vert solide cristallisé O
Bleu Turquoise BB
Bleu Turquoise G
Brun titan R
Bleu ultramarine
Vésuvine
Vésuvine B

3^e classe

Bleu alcalin 6R
Bleu alcalin 6B
Vert acide 3B
Jaune acide
Auramine 2
Auramine O
Auramine G
Ecarlate d'Acridine 3R
Ecarlate d'Acridine R
Substance d'Archil N
Brun Bismarck GG
Brun Bismarck NYY
Brun Bismarck F
Brun Bismarck M
Brun Bismarck PS
Brun Bismarck FW
Brun Bismarck R
Brun Bismarck O
Bordeaux B
Chrysoïdine G
Chrysoïdine R
Chrysoïdine Y
Chrysoïdine YY
Chrysoïdine cristallisé
Jaune Crumpsall RFP
Jaune Crumpsall YYP
Bleu pour coton R
Corvoline G
Corise A
Cannelle TW
Cannelle L
Cannelle OF
Cannelle NW

Cannelle Y
Cannelle P
Bleu diamant 3R
Vert diamant B
Vert d'Éthyle
Vert d'Éboli G
Bleu acide solide B
Violet acide solide 4B
Violet de Formyle S4B
Magenta acide solide B
Lavallière 2
Lavallière 1
Bleu de Lazuline R
Vert clair N
Vert de Méthyle
Jaune de Naphtol
Vert de Neptune S
Phosphine 3RB
Phosphine B extra
Phosphine 3
Phosphine 4
Phosphine 2
Phosphine 1
Phosphine N
Phosphine 3R
Phosphine NA
Phosphine GA
Jaune de Philadelphie G
Jaune de Philadelphie OR
Brun de Philadelphie
Jaune Turmeric
Thioflavine T
Vésuvine concentrée

4^e classe

Jaune d'aniline 2
Brun acide R
Brun acide B
Rouge d'acridine B
Rouge d'acridine 3B
Rouge d'acridine 2B
Violet acide 3BN
Violet acide BN
Violet acide FS
Vert acide extra
Vert acide BB extra

Vert acide concentré
Bleu verdâtre acide
Azo violet acide R extra
Azo violet acide B
Ecarlate Atlas 1
Azo cochenille
Bordeaux extra
Bordeaux Y
Brun Bismarck Y
Brun Bismarck Y extra
Brun Bismarck 3OR

Vert acide GG extra	Brun Bismarck 2B
Vert acide 225	Brun Bismarck YS
Vert acide O	Chrysoïdine extra
Jaune de Cuba	Bleu marine
Corvoline B	Brun doré nouveau AI
Chrysophenine G	Bleu nouveau patenté GA
Cyanol extra	Bleu de naphтол G
Cerise D2	Noir Victoria nouveau G
Cerise N	Bleu nouveau B
Bleu de Cresyl solide 2B	Violet neutre
Cardinal 4B	Magenta nouveau O
Cramoisi N	Bleu de métamine nouveau
OEillet M	Noir de naphthylamine R
Dahlia	Nanking
Magenta diamant	Bleu noir de naphтол
Vert d'Eboli B	Orange GG
Brun solide 3B	Phosphine E
Bleu marine solide BM	Phosphine EE
Bleu marine solide A	Phosphine L
Jaune d'or	Phosphine G
Vert de Guinée B	Phosphine R
Vert de Guinée G	Phosphine WA
Grenadine G	Phosphine 2A
Jaune Indien T	Phosphine patentée GG
Jaune Indien G	Bleu pur cristallisé
Bleu d'indigo L	Noir de Philadelphie B
Bleu d'indigo N	Pyronine G
Magenta WB	Rouge russe R
Magenta RF	Rouge russe GG
Magenta WBG	Rouge russe B
Bleu de méthyle	Rouge russe GR
Vert de méthyle YS	Jaune de résorcine
Violet de méthyle 4R	Rosaniline cristallisée
Violet de méthyle C	Rubine
Violet de méthyle 6B	Ecarlate G
Violet de méthyle 3R	Ecarlate R
Violet de méthyle R	Vert solide CE
Violet de méthyle 3B	Jaune solide B
Violet de méthyle B extra	Bleu soluble GS
Violet de méthyle 2R	Bleu soluble R
Violet de méthyle BB	Bleu soluble B
Violet de méthyle BO	Violet cristallisé O
Marron	Xanthine cristallisée G
Ecarlate Magenta B	Xanthine 3GO
Ecarlate Magenta G	

5^e classe

Brun acide L	Vert capri 2G
Azo-Flavine 7.032	Bleu capri GO
Azo Jaune 3R	Cardinal 1
Azo Jaune R	Cardinal 3B
Azo Brun acide	Ecarlate de croceïne B
Phosphine acide JO	Ecarlate de croceïne R
Azo-Phosphine	Ecarlate de croceïne RR
Auramine concentrée	Bleu pour coton OO
Orangé d'acridine NO	Double Ponceau 2R
Brun acide d'anthracène G	Double Ponceau 4R
Marron acide	Bleu Eclipse
Brun acide RR	Erioglancine

Brun acide D	Brun solide G
Brun acide Y	Brun solide N
Vert acide 4B	Violet solide BS
Azo-Rubine S	Rouge solide A
Azo-Fuschine GW extra	Bleu marine solide RM
Violet acide R	Rouge solide extra
Azo cramoisi L	Brun d'or Y
Orange Atlas YS	Homophosphine G
Orange Atlas RS	Orangé d'or
Ecarlate Atlas 3	Rouge solide PR extra
Amarante	Bleu solide E1
Brun acide bronzé	Bleu solide O
Brun acide Bismarck	Bleu Fram G
Ecarlate Brill. 4RB	Induline B
Ecarlate Brill. YY	Mandarin G extra
Ecarlate Brill. Y	Bleu de méthyle
Ecarlate Brill. B	Phosphine nouvelle
Carmosino orange	Brun de naphthylamine
Nigrosine W	Brun de naphtol
Nigrosine GO	Ponceau 4GB
Nigrosine R	Ponceau 3R extra
Noir de naphthylamine 4B	Ponceau 2R
Noir de naphthylamine 6B	Ponceau Y
Bleu nouveau R	Jaune de phosphine R
Orangé S	Rhodamine 6BN
Orangé 2	Ecarlate B
Orangé 2B	Ecarlate Y
Orangé P	Safranine G extra
Orangé G	Ecarlate 3R
Orangé GT	Ecarlate BB
Orangé N	Ecarlate G'1
Orangé extra	Safranine extra
Orangé extra concentré	Bleu solide G
Orangé A	Noir Victoria G
Bleu pur P	Bleu marine 3B
Phosphine Patentée 3R	

6^e classe

Azo-Bordeaux	Rouge en poudre R
Violet acide 3BA	Nigrosine LT
Azo-Fuschine B	Nigrosine JB
Vert acide 5.677	Phosphine pure nouvelle
Ecarlate Atlas 6	Bleu nouveau patenté 4B
Bordeaux 3B	Nouveau Clarot L
Rouge Burmese	Ponceau 10 RB
Croceine Brill. MOO	Ponceau 4R
Curcumin extra	Ponceau BO
Ecarlate de croceine B	Ponceau 4RB
Ecarlate de croceine 6R	Ponceau 6RB
Ecarlate de cochenille PS	Safranine AG extra
Brun noisette foncé	Safranine 2
Rouge solide KG	Ecarlate 4R
Rouge solide 21,528	Brun solide O
Induline A	Sloeline BS
Induline L	Noir Victoria
Bleu de méthylène B	Ponceau pour laine 4R

7^e classe

Azo jaune PS	Rouge de méthylène G
Azo-Flavine	Bleu de méthylène 2R
Magenta acide O	Orseilline
Azo-Bordeaux	Noir de Phénol SS
Rouge d'Archil A	Phosphine Subst.
Azo cramoisi S	Jaune de Quinoline
Bordeaux B extra	Substance de Turmeric
Bordeaux BL	Tartrazine
Croceïne Brill. 3B	Jaune solide G
Ecarlate de croceïne 3B	Brun de Résorcine
Ecarlate de croceïne 7B	Rhodamine B
Rouge Claret B	Bleu solide R
Bleu pour coton 2	Safranine 1 extra
Jaune de Cuba	Safranine T
Croceïne AZ	Ecarlate de Safranine B
Rouge en poudre solide B	Ecarlate 1C
Flavinduline 2	Noir Victoria B
Ecarlate solide B	Bleu marine R
Induline NW	Bleu marine 3R
Jaune indien R	Bleu marine BTR
Bleu de méthylène BB	Bleu marine PP
Bleu marine BB	

8^e classe

Azo-Fuschine S	Bleu pour coton BB
Azo-Magenta acide B	Bleu pour coton L
Brun acide V	Bleu de Crétyl 2BS
Bleu Bavarien DB	Chromothrope 2R
Bordeaux S	Bleu solide R
Safranine Brill. G	Rouge solide S
Safranine Brill. O	Induline R
Rouge de Rhoduline Brill.	Ecarlate Impérial
Chromothrope 6B	Bleu de méthylène nouveau N
Bleu de méthylène nouveau GG	Bleu suisse R
Bleu de méthylène nouveau BB	Ecarlate B extra
Nigrosine B	Bleu noir Victoria
Ponceau ORB	Violamine R
Rhodamine B extra	Bleu marine 4B

9^e classe

Violamine	Bleu solide 5B
Nigrosine WG	Violet acide 4R

188. Méthodes de teintures. — La teinture à l'aide des colorants artificiels peut s'effectuer de plusieurs manières :

1^o *A la brosse.* — Dans ce cas, les peaux préparées pour la teinture sont étendues, la fleur en-dessus, sur des tables légèrement cylindriques et pourvues de rigoles. L'ouvrier trempe alors la brosse dans la couleur et la passe sur la fleur le plus uniformément possible, en donnant autant de couches qu'il est nécessaire pour obtenir la nuance demandée.

Après teinture, les peaux sont lavées à l'eau pour éliminer l'excès de matière colorante.

2° *Au baquet.* — On emploie généralement trois ou quatre auges placées sur une table et chargées de leur bain de teinture.

Les peaux ne devant être teintées que du côté fleur, sont pliées en deux dans le sens de la longueur, chair contre chair, ou bien assemblées préalablement deux à deux la fleur en dehors.

On les introduit alors dans la première auge, aussi rapidement que possible et en les superposant. On les transporte ensuite dans la deuxième, de telle sorte que la peau qui était à la partie inférieure du premier bain, se trouvera à la partie supérieure du deuxième et ainsi de suite. On porte les bains à la température du 60° avant de commencer la teinture ;

3° *Au moulin.* — Ce procédé consiste à effectuer la teinture dans une cuve munie d'une coudreuse qui détermine l'agitation des cuirs. Dans ce cas, il est bien évident que les deux côtés de la peau sont teints, ce qui présente quelquefois des inconvénients et ce qui entraîne une consommation excessive de matière colorante. Ce bain est maintenu à la température de 60° comme d'habitude.

4° *Au tonneau-foulon ou au turbulent.* — Ce procédé présente l'avantage de déterminer une absorption plus rapide et plus uniforme de la couleur ; en outre, ces appareils étant fermés, l'abaissement de température pendant la teinture est très faible. Malheureusement, il est impossible de suivre exactement la marche de l'opération et de teindre conformément à un échantillon donné ; en outre, la consommation de matière colorante est assez forte, en raison de la teinture des deux côtés de la peau.

Il faut évidemment que, dans une même opération, le tonneau ne contienne que des peaux de même grandeur et de même force, ce qui nécessite un triage préalable.

Il semble plus avantageux de suspendre les cuirs à teindre à des crochets disposés sur la surface externe d'un tambour cylindrique, mobile autour de son axe disposé horizontalement.

La partie inférieure de ce tambour plonge dans un auge héli-cylindrique, de telle sorte que, par suite du mouvement de rotation, les peaux sont alternativement plongées et retirées du bain de teinture. Cette disposition permet de suivre très exactement l'absorption du colorant et par suite de décrocher les peaux au fur et à mesure qu'elles ont atteint la nuance demandée.

189. Emploi des colorants artificiels pour la teinture des cuirs mégissés. — Les matières colorantes artificielles ne sont

pas employées actuellement pour la teinture des peaux mégies ; celles-ci sont exclusivement teintes à l'aide des colorants naturels. Au point de vue théorique, il est évident que les colorants acides et les colorants pour mordants conviendraient seuls dans ce cas, pour des raisons analogues à celles qui ont été signalées pour les cuirs au chrome.

D'après Muller (1), un nombre assez restreint de couleurs acides donnent des résultats satisfaisants, ce sont principalement, le vert acide, le cyanol, le brun acide, la rosinduline, le ponceau brillant, l'orangé II et le jaune de naphthol. En dehors des colorants cités par Muller, on peut indiquer, le jaune direct sur coton R, le jaune et le brun au chrome, le bleu d'alizarine SNG, le bleu ciel d'alizarine, l'alizarine acide. Les peaux mégissées reçoivent un apprêt dans l'eau ammoniacale ou l'urine fermentée, puis elles sont travaillées et foulées dans la liqueur colorante pendant une demi-heure au moins. Pour obtenir des nuances bien nourries, il convient d'aciduler le bain avec de l'acide acétique. Les colorants basiques ne donnent que des teintures pâles et inégales.

190. Teinture des peaux chamoisées. — La coloration des peaux chamoisées s'obtient très souvent à l'aide de poudres colorées ; il est cependant possible de les teindre au moyen des couleurs d'aniline.

La difficulté, dans ce dernier emploi, consiste à obtenir des teintures qui traversent complètement le cuir, de manière à ce que la peau puisse être soumise à l'action de la meule après la teinture, car elles possèdent, dans ce cas, une apparence beaucoup plus agréable ; c'est pourquoi on ne meule généralement avant teinture que les peaux qui ne doivent être teintes que superficiellement.

D'après M. Chas-Lamb (2), il est possible de teindre à fond le chamois avec une nuance uniforme, en mordançant d'abord à l'alun de chrome ; le mode opératoire conseillé par l'auteur est le suivant :

Les peaux sont trempées pendant une demi-heure dans une solution à 1 0/0 de cristaux de soude à la température de 30° C., de façon à les débarrasser de toute trace d'huile en excès, elles sont ensuite lavées à l'eau chaude à 40 ou 45° pour être purgées de la soude ; ces opérations sont faites, si possible, au turbulent ou au tambour.

Après le lavage, elles subissent une mise au vent serrée, de manière à en extraire l'eau le plus complètement possible ; elles sont alors prêtes à être mordancées.

Le mordantage se fait au turbulent, avec une solution à 1 0/0 d'alun

(1) *Faerberzeitung*, (6^e année), p. 330.

(2) *Leath. Trad. Rev.* (1900), p. 127 ou *Bull. Synd. gén.* (1901), p. 34.

de chrome, à la température de 45 à 50° C. Quand les peaux ont tourné pendant une demi-heure, elles sont prêtes pour la teinture. Celle-ci doit être faite au turbulent, directement après le mordantage, sans lavage.

Le bain de teinture, préparé comme d'habitude, doit être à la température de 45° C. et il est additionné d'un poids de bisulfate de soude égal à deux fois le poids de la matière colorante. Les peaux sont tournées jusqu'à ce que la teinture ait pénétré à fond, ce qui demande généralement une demi-heure ; elles sont alors retirées, lavées à l'eau chaude et séchées. L'emploi du turbulent pour la teinture est absolument indispensable, les teintures effectuées à la coudreuse ou à l'auge ne donnent aucun résultat.

La Manufacture lyonnaise de matières colorantes conseille le mode opératoire suivant, pour la teinture des cuirs chamoisés : Après avoir lavé la peau au carbonate de soude, on l'immerge jusqu'à ce qu'elle soit mouillée d'une manière bien régulière et ne présente plus d'endroits blancs ; on la lave ensuite avec de l'eau renouvelée plusieurs fois, puis, sans en avoir exprimé le liquide, on la foulonne pendant une demi-heure dans une solution de :

5 kil. d'huile pour rouge turc (ou de savon de Marseille)
dans 100 litres d'eau, par 100 kil. de peau sèche.

On lave encore plusieurs fois et on porte la peau dans une solution d'acétate basique d'alumine.

L'acétate basique d'alumine se prépare comme suit :

Dans une solution chaude de :

1,650 kil. de sulfate d'alumine
dans 3,5 litres d'eau,

on verse, en remuant, une solution chaude de :

0,950 kil. d'acétate de plomb
dans 3,5 litres d'eau ;

on laisse déposer, on filtre et on ajoute à la liqueur filtrée une solution de :

200 gr. de carbonate de soude calciné
dans 2 litres d'eau.

On laisse reposer pendant une nuit, on filtre et on conserve la solution dans des bonbonnes bien bouchées.

Par 100 kil. de cuir, on emploie 5 litres de cette solution, dilués avec 150 litres d'eau.

On foulotte pendant une demi-heure dans cette solution, à la température de 25 à 30° C. Finalement, on lave encore plusieurs fois à l'eau tiède et on porte la peau dans le bain de teinture.

La peau ne doit être ni pressée, ni essorée pendant toutes les manipulations, sinon, il se produit inévitablement des inégalités lors de la teinture.

La teinture se fait alors soit au foulon, soit à la brosse.

I. *Teinture au foulon.*— On teint dans une quantité de bain suffisante pour que les peaux ne soient pas serrées les unes contre les autres. Pour 100 kil. de cuir sec, il faut généralement de 200 à 500 litres d'eau. On ajoute le colorant peu à peu pendant la teinture, en ayant soin de ne pas verser directement sur le cuir la solution concentrée de colorant.

a) Dans le cas des colorants basiques, on ajoute dès le début de la teinture, à une température de 30° C. :

10 0/0 de sulfate de soude calciné	}	du poids
3 0/0 d'acide acétique 50 0/0.		du cuir sec.

Pour les nuances foncées, on peut porter la température lentement jusqu'à 45° C. Il ne serait pas avantageux de teindre dès le début à cette température, le colorant monterait trop rapidement et on s'exposerait à des inégalités.

La durée de la teinture dépend de l'affinité du cuir pour le colorant ; en général, on teint jusqu'à épuisement presque complet du bain.

b) Au moyen des colorants acides. Pour 100 kil. de cuir, on garnit le bain avec :

200-250 litres de solution colorante ;
10 0/0 du poids du cuir, de sulfate de soude calciné.

On y introduit le cuir. On teint jusqu'à ce que la pénétration soit parfaite et on ajoute alors, petit à petit :

3 à 6 0/0 de bisulfate de soude, suivant la quantité de colorant.

On continue à teindre jusqu'à épuisement du bain, ce qui demande de 20 à 45 minutes. On opère dès le début à 40, 45° C.

Que la teinture ait été faite avec des colorants basiques ou des colorants acides, on rince toujours à l'eau tiède après teinture, jusqu'à ce que la peau n'abandonne plus de colorant, puis on exprime ou on essore.

2. *Teinture à la brosse.* — Après avoir subi le traitement préalable que nous avons indiqué, le cuir est placé sur la table où on l'étire faiblement, pour lui donner ensuite, au moyen d'une brosse douce, plusieurs couches régulières de la solution de colorant.

Si l'on se sert de colorants basiques, il faut ajouter à la solution de colorant, par 10 litres :

200 gr. de sulfate de soude calciné,
50 cmc. d'acide acétique (50 0/0).

Si l'on emploie des colorants acides :

200 gr. de sulfate de soude calciné,
100 cmc. de bisulfate de soude ou 40 gr. d'acide sulfurique à 65° B°.

Après teinture, on passe la peau une fois dans l'eau tiède et on exprime ou on essore. Si l'on s'est servi de colorants acides, il est bon, pour éliminer les derniers restes de bisulfate de soude ou d'acide sulfurique, d'ajouter au bain de rinçage :

100 gr. d'acétate de soude
par 10 litres d'eau.

COMPLÉMENTS

§ 1

DE L'EAU EMPLOYÉE EN TANNERIE

191. Généralités sur les eaux industrielles. — On sait que les eaux employées dans l'industrie proviennent, suivant les circonstances :

- 1° De la condensation de la vapeur ;
- 2° De la pluie et de la neige ;
- 3° Des puits et des sources ;
- 4° Des rivières ;

1° EAUX DE CONDENSATION DES MACHINES A VAPEUR. — Ces eaux provenant pour ainsi dire d'une véritable distillation, sont très pures ; elles ne peuvent contenir qu'accidentellement des sels métalliques et des matières grasses, par suite de leur circulation au travers des différents organes de la machine.

Ces eaux peuvent être employées chaudes, telles qu'elles sortent des condenseurs ; quelquefois, il est nécessaire de les chauffer ; le plus souvent, on est obligé de les refroidir. Dans ce dernier cas, il est avantageux d'employer les *appareils Sée* ou d'autres appareils analogues.

Le modèle le plus simple consiste à projeter l'eau dans l'air, au moyen de lances, sous forme de pluie fine. L'eau, refroidie retombe dans de grands bacs en ciment, de telle sorte que l'ensemble de l'appareil, disposé d'une manière élégante, peut être employé avantageusement au point de vue décoratif dans un jardin ou un parc.

Une deuxième disposition peut être utilisée dans le cas où on ne dispose pas d'un emplacement favorable. Elle consiste en un appareil complètement clos, que l'on peut installer dans une chambre, avec adjonction d'un ventilateur.

Les appareils Sée permettent de condenser et recueillir les 9/10 de l'eau évaporée dans la chaudière, et cela, à un prix de revient relativement bas.

2° EAUX DE PLUIE ET DE NEIGE. — Au point de vue chimique, ces eaux sont presque pures et peuvent être employées dans beaucoup de cas à la place de l'eau distillée, à condition qu'elles soient recueillies sur une surface propre.

Les impuretés qu'elles contiennent, en faibles proportions, sont constituées : par les éléments de l'air atmosphérique (azote, oxygène, anhydride carbonique) ; par de l'anhydride sulfureux et de l'acide sulfurique provenant des foyers alimentés avec de la houille riche en soufre ; du chlorure de sodium et cela principalement pour les pluies tombant sur les bords de la mer ; de l'ammoniaque, provenant des foyers dans lesquels la combustion est incomplète ou de la putréfaction des matières azotées ; de l'acide azotique, produit par la décomposition de certaines matières organiques ou par l'action des décharges électriques sur les éléments de l'air, etc., etc.,.

3° EAUX DES PUIITS ET DES SOURCES. — Les eaux des puits et des sources ont une composition variable avec la nature des terrains qu'elles ont traversés.

Elles contiennent toujours des chlorures et sulfates de calcium et de magnésium.

L'acide carbonique peut y exister à trois états :

a) A l'état d'acide carbonique libre, et cela principalement dans les eaux de source ;

b) A l'état d'acide carbonique demi-combiné, c'est-à-dire sous forme de bicarbonates de calcium et de magnésium ;

c) A l'état de carbonates neutres de calcium et de magnésium.

L'eau des puits peut contenir accidentellement des matières organiques, lorsque ceux-ci sont en communication, par suite de filtrations, avec les lieux d'aisance, les égouts, etc.

Il est bon de remarquer que les puits creusés aux environs d'une rivière déterminée ne sont pas toujours alimentés par celle-ci ; la nature de l'eau qu'ils fournissent peut être très différente de celle de la rivière.

4° EAUX DES RIVIÈRES. — La pureté des eaux de rivière est également très variable et dépend d'un grand nombre de facteurs ; c'est ainsi que les eaux qui proviennent de la fonte des neiges et qui coulent sur des terrains insolubles sont très peu chargées en sels minéraux ; si, au contraire, elles traversent des terrains facilement attaquables par l'eau chargée d'acide carbonique, elles deviennent très riches en substances minérales.

Leur composition est d'ailleurs souvent modifiée par l'eau des affluents ainsi que par les eaux résiduaires des usines et les eaux d'égout qui viennent s'y déverser.

Le bicarbonate de chaux est généralement le sel qui forme la majeure partie des impuretés ; il est accompagné de bicarbonate de magnésium, de chlorures et de sulfates de calcium et de magnésium, ainsi que d'acide carbonique libre. Nous passons sous silence les impuretés constituées par des matières en suspension qu'il est toujours facile d'éliminer par un simple repos.

Eaux douces et eaux dures. — Dans l'industrie, on divise généralement les eaux en deux catégories : les *eaux douces* et les *eaux dures*, suivant qu'elles renferment peu ou beaucoup de principes minéraux en dissolution.

Les eaux dures sont dites *calcaires*, lorsque c'est le carbonate de chaux qui prédomine parmi les sels dissous ; elles sont dites *séléniteuses*, lorsque c'est le sulfate de chaux qui existe en plus grande quantité.

L'essai d'une eau, au point de vue de sa dureté, se détermine par la *méthode hydrotimétrique* de Boutron et Boudet.

Cette méthode est basée sur les deux principes suivants :

1° Si on ajoute quelques gouttes d'une dissolution de savon à de l'eau pure, on constate que l'on obtient immédiatement, par agitation, une mousse persistante ;

2° Si dans une eau contenant des sels de chaux, de magnésie, etc., on verse une dissolution de savon, celle-ci précipitera d'abord ces sels à l'état de savons insolubles et il ne se formera de mousse persistante par agitation, que lorsque tous les sels étrangers auront été précipités. Il en résulte qu'il faudra ajouter d'autant plus de liqueur de savon, pour atteindre ce résultat, que l'eau sera plus impure ; la quantité de liqueur ajoutée donnera donc une idée de la valeur de l'eau essayée.

La méthode nécessite l'emploi d'une burette et d'un flacon spéciaux.

Le flacon, bouchant à l'émeri, porte des traits de jauge correspondant à 10, 20, 30, 40 centimètres cubes.

La burette porte un trait d'affleurement supérieur, auquel le niveau du liquide doit correspondre lorsque la burette est chargée. Le zéro correspond à la division immédiatement inférieure au trait d'affleurement ; le volume compris entre ces deux divisions correspond à l'essai de l'eau distillée. Les autres divisions, partant du trait d'affleurement supérieur, sont obtenues en divisant la capacité de 2 cc. 4 en 23 parties et en prolongeant ces divisions vers le bas de la burette. A partir du 0, chaque division indique un *degré hydrotimétrique* et la dernière division correspond à 22° hydrotimétriques.

Réactifs. — 1° On prépare une solution contenant 0 gr. 25 de chlorure de calcium fondu par litre ou 0 gr. 53 de chlorure de baryum cristallisé.

2° On dissout 50 grammes de savon blanc de Marseille bien sec ou de savon médicinal amygdalin bien sec dans 800 grammes d'alcool à 90°; on filtre et on ajoute 500 grammes d'eau distillée.

On titre la liqueur de savon de la façon suivante : dans le flacon hydrotimétrique, on introduit 40 centimètres cubes de la liqueur de chlorure de calcium ; à l'aide de la burette, on verse d'un seul coup dans le flacon, 20 degrés de la liqueur savonneuse ; on agite, puis on continue à verser goutte à goutte la liqueur savonneuse jusqu'à mousse persistante : on lit alors la division de la burette ; si elle correspond à 22, la liqueur est bonne, si ce chiffre n'est pas atteint, on dilue la liqueur, en tenant compte qu'il faut environ $1/23$ de son poids d'eau pour en diminuer la force d'un degré. On essaie à nouveau, jusqu'à ce que le titre de la liqueur soit fixé exactement. La liqueur savonneuse ainsi préparée est telle que chaque degré, neutralisé par 40 centimètres cubes de la solution de chlorure de calcium, correspond à 0,0114 de ce sel par litre et à 0 gr. 1 de savon neutralisé.

1° *Détermination de la dureté totale d'une eau.* — Cette détermination est généralement suffisante pour la classer. On essaiera d'abord si l'eau à examiner est très chargée en sels alcalino-terreux : pour cela, à 25 centimètres cubes de l'eau, on ajoute 1 centimètre cube de liqueur de savon ; on agite ; si après quelques instants la liqueur est restée opaline sans produire de grumeaux, l'essai peut être pratiqué directement ; s'il s'est formé des grumeaux, on étend l'eau de une, deux, trois fois son volume, si c'est nécessaire, avec de l'eau distillée et on pratique l'essai sur la solution résultante. Il faut avoir soin dans ce cas, de vérifier si l'eau distillée n'exige pas plus d'une division de liqueur d'épreuve pour donner une mousse persistante et de noter son degré hydrotimétrique si elle exigeait plus de cette division, afin de retrancher le degré observé du degré final.

Cela étant fait, on mesure dans le flacon 40 centimètres cubes de l'eau à essayer et, la burette étant chargée, on verse goutte à goutte la liqueur savonneuse, en agitant vivement après chaque addition. On note le degré de la burette lorsque la mousse persistante est obtenue. Ce degré est le degré vrai si l'eau n'a pas été additionnée d'eau distillée. Il devra être multiplié par 2 ou par 3 si l'on a étendu l'eau de 2 ou de 3 fois son volume ; on retranchera du degré ainsi obtenu, le degré de l'eau distillée qui a servi à la dilution, si cette eau exigeait plus d'une division de liqueur pour donner une mousse persistante.

Supposons qu'une eau marque 15° : cela veut dire qu'elle porte le degré 15 dans l'échelle hydrotimétrique des eaux; qu'un litre de cette eau décompose 15 décigrammes de savon, et qu'elle contient par litre une quantité de sels, capables de faire double décomposition, équivalente à $0,0114 \times 15 = 0,171$ de chlorure de calcium.

2° *Détermination de la dureté permanente d'une eau.* — On en mesure 250 cc. que l'on porte à l'ébullition pendant 10 minutes dans une capsule de nickel, en ayant soin de remplacer par de l'eau distillée celle qui s'évapore. Après refroidissement, on verse l'eau dans le flacon jaugé de 250 cc., on lave la capsule avec de l'eau distillée et on complète exactement le volume à 250 cc. avec les eaux de lavage; on en prélève 40 cc., en ayant soin de les filtrer et on détermine le degré hydrotimétrique comme précédemment.

Remarques. — 1° Les eaux sont généralement considérées comme eaux dures, lorsqu'elles titrent plus de 20 degrés hydrotimétriques.

Parmi les eaux douces, nous, pouvons citer, en outre des eaux bien connues de Saint-Chamond, Saint-Etienne, Annonay :

Les eaux de la Loire, qui marquent	5°5 (à Tours).
— Garonne —	5° (à Toulouse).
— Dordogne —	4°5 (à Libourne).
— Saône —	15° (à Lyon).
— Rhône —	15° (à Lyon).
— Allier —	3°5 (à Moulins).

Parmi les eaux dures nous pouvons signaler :

L'eau de la Marne qui titre	23°
— l'Oureq —	30°
— Somme —	33°
— Belleville —	128° (puits), etc., etc.

2° *En Angleterre et en Amérique*, le degré de dureté de l'eau indique le poids de carbonate de calcium exprimé en grains, contenu dans un gallon d'eau.

Le degré français équivaut à 0°70 anglais.

En Allemagne, le degré de dureté indique le nombre de centigrammes de chaux (CaO) contenus dans un litre d'eau.

Le degré français équivaut à 0°56 allemand.

192. Emploi de l'eau en tannerie. — L'eau consommée dans les tanneries peut être utilisée :

1° Pour l'alimentation des chaudières à vapeur ;

2° Pour la préparation des peaux avant le tannage, c'est-à-dire pour effectuer le travail de rivière (trempage, reverdissage, épilage, etc.) ;

3° Pour épuiser les substances tannantes, en vue de la préparation des jus ou des extraits ;

4° Pour la teinture et la coloration des cuirs ;

5° Pour la préparation des nourritures de cuirs au chrome.

Nous allons examiner successivement l'influence de la qualité de l'eau employée dans chacun des cas bien différents que nous venons de signaler.

1° EAU EMPLOYÉE POUR L'ALIMENTATION DES CHAUDIÈRES A VAPEUR. — Nous ferons remarquer tout d'abord, qu'il est imprudent d'employer les eaux de condensation pour alimenter à nouveau une chaudière à vapeur.

En effet, nous avons vu qu'elles pouvaient contenir des matières grasses ; dès lors, lorsqu'elles seront introduites dans la chaudière avec le complément d'eau de puits ou de rivière nécessaire pour l'alimentation complète, les matières grasses réagiront sur les sels de chaux et de magnésie pour donner des savons de chaux et de magnésie insolubles dans l'eau, qui se précipiteront.

Le savon de chaux est mou, non pulvérulent et reste en suspension dans la masse, sous forme d'un dépôt gris léger ; mais le savon de magnésie est pulvérulent et il se dépose sur la surface de la chaudière et des tubes ; comme il ne se laisse pas mouiller par l'eau, la tôle s'échauffe beaucoup, puis se refroidit brusquement lorsque le savon est décomposé par la chaleur. Il est démontré que ces changements brusques de température arrivent rapidement à mettre les chaudières hors de service. Il peut même arriver quelquefois, que la tôle est suffisamment chauffée pour déterminer le phénomène de caléfaction et provoquer par suite des explosions redoutables. Nous ferons remarquer enfin, en dernier lieu, que la saponification des matières grasses peut se produire simplement sous l'action de la vapeur d'eau surchauffée, ce qui détermine la mise en liberté d'acides gras qui attaquent le fer avec formation de savon de fer.

Sur les navires de l'Etat, où on emploie l'eau de condensation pour l'alimentation des chaudières, on évite les accidents que nous venons de signaler, en additionnant les eaux, *avant leur emploi*, d'un léger excès d'eau de chaux, qui saponifie les graisses en amenant la formation de savons de chaux insolubles qui se déposent par le repos (1).

D'après ce qui précède, il résulte donc qu'il est préférable de s'adresser

(1) M. Petitpont a construit un dispositif simple, permettant d'éliminer les huiles minérales contenues dans les eaux de condensation avant de les employer pour l'alimentation des chaudières à vapeur, voir *H. a. C.* (1900), p. 204.

aux eaux de puits, de source et de rivière pour l'alimentation des chaudières. Nous négligeons pour cette consommation l'emploi de l'eau de pluie, étant donné la faible quantité dont il est possible de disposer dans une usine.

Nous avons vu que les eaux de puits, de source et de rivière étaient plus ou moins dures, c'est-à-dire contenaient des proportions variables de principes fixes en dissolution. Pendant son évaporation, l'eau abandonnera ces substances sur les parois de la chaudière sous forme de dépôts plus ou moins durs, souvent cristallins et désignés sous le nom *d'incrustations*.

Ces incrustations sont constituées dans la majeure partie des cas et à raison de 90 0/0 environ, par du sulfate et du carbonate de chaux. Nous devons dire cependant que quelques eaux provenant de forages peuvent fournir des incrustations riches en silice.

Les dépôts les plus durs sont généralement ceux qui sont les plus riches en sulfate de chaux; ceux qui sont friables contiennent surtout du carbonate de chaux. Les incrustations de carbonate de chaux peuvent cependant acquérir une grande dureté lorsqu'elles ont été produites lentement et à basse température.

La formation des incrustations comporte un certain nombre de conséquences importantes : tout d'abord, étant donné leur mauvaise conductibilité, elles occasionnent une consommation exceptionnelle de combustible, pouvant atteindre jusqu'à 40 0/0 ; en outre, elles permettent une surchauffe constante des tôles, ce qui augmente beaucoup leur usure ; enfin, il peut arriver que, par suite de la rupture brusque d'une portion de dépôt, l'eau arrive subitement en contact avec la paroi de la chaudière qui est portée au rouge, elle subira par conséquent le phénomène de caléfaction, occasionnant souvent l'explosion de la chaudière.

Le chlorure de magnésium contenu dans l'eau peut être décomposé, sous l'influence de la chaleur, en oxychlorure et acide chlorhydrique libre, lequel acide attaque lentement les chaudières.

Mentionnons enfin, en dernier lieu, l'action de l'acide carbonique en présence de l'air et de l'eau, qui détermine et active beaucoup la formation de la rouille.

Emploi des désincrustants. — On a proposé un très grand nombre de procédés pour empêcher la formation des incrustations, afin d'éviter les accidents ou tout au moins l'altération rapide des chaudières. Les substances employées dans ce but sont désignées sous les noms de *désincrustants, antitartres, paratartres, tartrifuges, etc.* Les désincrustants peuvent agir de deux manières distinctes :

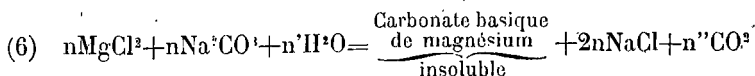
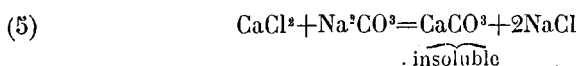
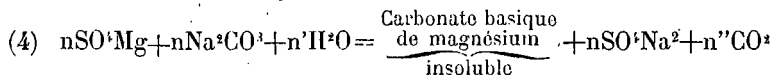
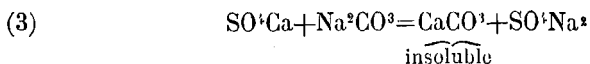
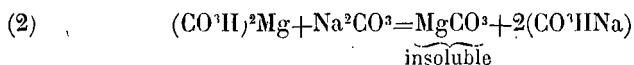
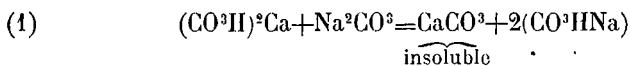
1° Par simple action physique, c'est ce qui se passe dans le cas où on emploie le sable, le verre pilé, la limaille de fer, qui divisent les précipités et en empêchent l'adhérence; il en est de même des pommes de terre, des choux, des lichens, des tourteaux d'huile, de la tourbe, de la colle forte, du jus de tabac, de la mousse d'Islande, etc., qui donnent des émulsions visqueuses, amenant la précipitation des principes fixes de l'eau sous forme de boues et non sous forme de dépôts compacts;

2° Par réaction chimique. Le nombre des désincrustants appartenant à cette catégorie est très grand et chaque jour encore des industriels lancent dans le commerce des produits qui, à la vérité, ne sont pas dangereux; mais, la plupart du temps, ces produits sont constitués par des mélanges inactifs. Ils sont en tout cas vendus à des prix excessifs, représentant de 10 à 20 fois la valeur des substances qu'ils renferment.

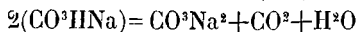
Parmi les substances ayant une action chimique sur l'eau, employées comme antitartres, nous pouvons citer la sciure de bois de chêne, le sumac, le châtaignier, le cachou, qui décomposent les bicarbonates de chaux et de magnésium en les transformant en tannates. Ces tannates, en raison de leur faible densité, flottent à la surface de l'eau.

On a proposé également un grand nombre de produits chimiques, parmi lesquels nous n'en retiendrons qu'un seul, le *carbonate de soude*; les autres ayant été successivement abandonnés, soit en raison de leur prix, soit en raison de leur peu d'efficacité, soit enfin en raison de leur action corrosive accentuée.

L'action désincrustante du carbonate de soude est basée sur les réactions suivantes s'exerçant à chaud entre ce sel, d'une part, et les bicarbonates, sulfates, chlorures de calcium et de magnésium, d'autre part :



Or, le bicarbonate de soude produit dans les équations (1) et (2) n'est pas stable à la température de la chaudière, il se décompose à l'ébullition en carbonate neutre et acide carbonique :



Le carbonate neutre ainsi régénéré peut rentrer en réaction, de telle sorte que celui qui est réellement consommé, après que l'opération est amorcée, correspond seulement aux équations (3), (4), (5), (6).

Les équations précédentes nous montrent, qu'après réaction du carbonate de soude, il s'est formé du chlorure et du sulfate de sodium inoffensifs, qui restent en dissolution et des carbonates de calcium et de magnésium insolubles, qui se déposent sous forme pulvérulente.

Les avantages que nous attribuons à l'emploi du carbonate de sodium sont les suivants :

- 1° Le carbonate de soude est très bon marché ;
- 2° La partie la plus importante de ce réactif est constamment régénérée, comme nous l'avons indiqué précédemment ;
- 3° Les substances précipitées à l'état pulvérulent ne sont constituées que par des carbonates de chaux et de magnésie, les chlorures et sulfates des mêmes bases étant transformés en chlorure et sulfate de sodium très solubles ; par conséquent, les dépôts ne seront pas excessifs et en tout cas, ils ne seront jamais adhérents ;
- 4° Un léger excès du réactif n'est pas nuisible, car il maintient l'eau légèrement alcaline, ce qui empêche l'oxydation des tôles ;
- 5° Dans le cas où l'eau contient un peu de matières grasses provenant des huiles de graissage, elles sont émulsionnées par le carbonate de soude, ne s'attachent pas aux parois de la chaudière et par suite ne peuvent provoquer leur altération ;
- 6° Il est possible de déterminer par un essai rapide les quantités de carbonate de soude nécessaires pour la correction de l'eau, sans être obligé pour cela d'effectuer une analyse complète de l'eau (1).

Remarques. — 1° Lorsque les eaux d'alimentation sont très dures, il est préférable de les traiter, avant leur introduction dans la chaudière, par le carbonate de soude. Cette opération se fait dans un grand réservoir dans lequel on laisse séjourner l'eau en présence du réactif pendant un temps suffisant pour permettre le dépôt des carbonates insolubles. Dans le cas où les besoins de l'usine ne permettent pas d'attendre la clarification, le tuyau d'aspiration de la pompe d'alimentation de la

(1) Léo Vignon et L. Meunier. Analyse de l'eau pour l'épuration chimique. *Compt. Rend.*, mars (1899).

machine est pourvu d'un récipient cylindrique plongeant dans le réservoir précédent et communiquant avec l'eau qu'il contient par l'intermédiaire de filtres spéciaux retenant les carbonates précipités. 2° La méthode de correction au carbonate de soude est employée universellement en Suisse, dans des usines où les chaudières se font remarquer par leur bon état de conservation. Actuellement, l'Association lyonnaise des propriétaires d'appareils à vapeur emploie *exclusivement* cette méthode et toutes les eaux devant alimenter les chaudières à vapeur placées sous son contrôle sont toutes soumises à notre méthode d'essai.

2° EAUX EMPLOYÉES POUR LA PRÉPARATION DES PEaux AVANT LE TANNAGE. — Examinons successivement quelle peut être l'influence de la composition de l'eau dans les opérations de la trempe, de l'épilage et du gonflement.

L'influence de la composition de l'eau sur la trempe des peaux fraîches est évidemment nulle, étant donné la faible durée de cette opération ; mais il n'en est plus de même dans le cas des peaux sèches, opération que nous avons désignée sous le nom de *reverdissage*.

On sait que les peaux sèches doivent leur raideur et leur résistance à la dessiccation de la coriine, matière albuminoïde entourant les faisceaux de fibres de la peau. Comme nous le verrons ultérieurement, le but du reverdissage est de ramollir à nouveau la coriine sèche ou de l'amener à l'état de solution, de manière à redonner à la peau sa souplesse et son élasticité primitives.

Or, si nous examinons les propriétés chimiques de la coriine, nous voyons que l'eau pure n'a d'autre effet que de la délayer et de la faire gonfler ; au contraire, les sels alcalins et alcalino-terreux la dissolvent et principalement lorsqu'ils sont à l'état de chlorures.

Nous pouvons donc en conclure que les eaux dures faciliteront le trempage des peaux séchées, surtout lorsqu'elles seront riches en chlorures. Au point de vue du *gonflement*, la question présente peu d'importance, en raison de la faible proportion de substance existant en dissolution dans les eaux ; les différences provenant de variations dans la composition des eaux sont absolument négligeables et elles disparaissent lorsque la peau se trouve en présence des véritables agents de gonflement.

Lorsque les peaux ont subi le pelanage, il est bien évident que la *purge de chaux* est plus pénible avec les eaux dures qu'avec les eaux douces, car la chaux réagit sur les sels en dissolution en donnant naissance à des produits insolubles, plus difficilement éliminables que la chaux elle-même ; c'est pourquoi on fait souvent usage dans ce cas de substances destinées à faciliter cette élimination.

3° EAUX EMPLOYÉES POUR L'EXTRACTION DES MATIÈRES TANNANTES.
— L'influence de la nature de l'eau sur l'extraction des matières tannantes a été étudiée par MM. Nihoul et Martinez (1), sur l'écorce de chêne, l'écorce de pin, le sumac et la valonée. Ces matières ont été traitées par l'eau de deux manières différentes :

1° Dans la première série d'expériences, l'extraction a été faite au moyen de l'appareil de Koch, vers 50° d'abord, puis à l'ébullition, en opérant comme pour l'épuisement des matières tannantes en vue de l'analyse ;

2° Dans la deuxième série d'expériences, la matière première a été laissée en digestion dans l'eau, entre 17 et 19° pendant 48 heures.

On employa pour l'extraction six échantillons d'eau différents :

L'échantillon I était constitué par de l'eau distillée ;
L'échantillon II était constitué par de l'eau peu dure ;
L'échantillon III était constitué par une eau séléniteuse ;
L'échantillon IV était constitué par une eau chlorurée ;
L'échantillon V était constitué par une eau dure ;
L'échantillon VI était constitué par une eau très dure.

Après épuisement, les liqueurs ont été soumises à l'analyse par la méthode de l'A. I. C. I. C. Nous donnons p. 560, les principaux résultats obtenus ; la lettre T représente les teneurs en substances tannantes absorbables par la poudre de peau ; les colonnes NT se rapportent aux non-tanins.

De l'examen de ce tableau il résulte :

1° Que la perte en tanin est d'autant plus accentuée que l'eau employée pour l'épuisement est plus dure ;

2° Les chlorures interviennent d'une manière très nette à chaud pour diminuer la teneur en tanin, dans le cas de l'écorce de chêne, du pin et du sumac ; leur influence ne se fait pas sentir à froid. Dans le cas de la valonée, les chlorures ne semblent pas avoir une action aussi active, même pour l'épuisement à chaud ;

3° La perte en tanin, dans le cas du sumac, est très accentuée dans le cas de l'épuisement à chaud de cette substance ; en effet, l'extraction à l'eau distillée donne 23,02 de tanin 0/0 de matière tannante, tandis qu'avec l'eau dure, on n'obtient plus que 2,11 0/0.

Remarque. — En dehors de l'influence de la nature de l'eau sur la proportion de tanin obtenue à l'épuisement, il serait intéressant d'étudier également les variations observées dans la couleur des jus obtenus et conséquemment dans la teinte des cuirs fabriqués.

(1) *Rapp. sur les trav. prés. au V^e Congr. (1901), p. 110.*

	Degré hydrométrique		Dosage du Chlore	Dosage de l'acide sulfurique en SO ₃	CHÈNE				PIN				SUMAC				VALONÉE					
	à chaud				à froid		à chaud		à froid		à chaud		à froid		à chaud		à froid		à chaud		à froid	
	T.	N. T.			T.	N. T.	T.	N. T.	T.	N. T.	T.	N. T.	T.	N. T.	T.	N. T.	T.	N. T.	T.	N. T.	T.	N. T.
I. Eau distillée.....	0	0	0	6	14.18	4.42	9.88	3.14	22.37	3.12	18.00	1.61	23.02	10.94	17.91	11.13	35.80	10.79	33.43	8.39		
II. Eau peu dure.....	19.50	9.58	47.6	30.9	13.06	5.59	9.33	3.45	22.20	3.73	17.42	3.08	19.55	15.73	14.30	11.22	33.88	12.32	27.98	8.66		
III. Eau séléniteuse.....	39.00	15.66	6.7	105.6	11.85	5.99	8.38	3.92	20.49	4.30	18.24	2.80	12.07	18.01	12.65	10.89	33.18	14.45	30.44	10.34		
IV. Eau chlorurée.....	41.24	18.34	142.8	44.5	10.26	6.49	8.77	3.97	19.59	5.25	17.75	3.08	6.97	24.49	13.41	12.77	33.27	11.90	30.45	11.10		
V. Eau dure.	46.88	25.20	395.5	270.0	»	»	»	»	»	»	»	»	2.41	16.31	10.71	13.21	29.11	12.80	27.00	10.43		
VI. Eau très dure.....	78.00	27.46	465.5	338.3	6.92	6.26	8.45	4.92	17.57	6.65	16.37	4.39	»	»	»	»	»	»	»	»	»	

Lorsque les jus doivent être utilisés pour la fabrication des extraits, il y aurait également lieu de voir, si la qualité de ces extraits et, en particulier, leur solubilité dans l'eau, n'est pas en relation avec la dureté de l'eau.

Enfin, comme le font justement remarquer MM. Nihoul et Martinez, il est probable que les substances minérales en dissolution dans l'eau modifient le développement des micro-organismes déterminant l'acidification des jus de brosserie. Il suffit, pour s'en rendre compte, de se reporter aux travaux de notre regretté maître Raulin (1).

4° EAUX EMPLOYÉES POUR LA TEINTURE ET LA COLORATION DES CUIRS. — Dans la teinture des peaux, l'eau peut être employée :

- 1° Pour la préparation de bains de mordantage ;
- 2° Pour la dissolution des matières colorantes ;
- 3° Pour le lavage des peaux après teinture.

Pour la préparation des bains de mordantage, les eaux dures sont nuisibles ; en effet, elles peuvent précipiter une partie de l'alumine et du fer, dans le cas où l'on emploie les sels de ces bases comme mordants ; elles peuvent neutraliser les bichromates en les transformant en chromates moins acides ; enfin, neutraliser les tartrates acides en les transformant en tartrates neutres insolubles.

D'une manière générale, on peut dire que l'emploi des eaux dures pour la dissolution des matières colorantes artificielles ou naturelles est nuisible, car elles ne permettent pas d'obtenir des tons frais dans le cas des couleurs claires et, en outre, elles peuvent occasionner des taches.

Nous devons cependant signaler quelques exceptions. C'est ainsi que, pour la teinture au campêche, on ne peut obtenir de belles couleurs qu'avec une eau riche en bicarbonate de chaux ; de même, la présence des sels calcaires et magnésiens favorise la teinture avec l'alizarine, sur mordants d'alumine et de fer.

A part ces quelques cas particuliers, les eaux dures sont à rejeter pour la dissolution des matières colorantes et cela surtout pour le cas des couleurs claires.

Enfin, pour le rinçage des peaux après teinture, et principalement encore pour les teintes claires, il faut éviter l'emploi des eaux calcaires, de celles qui contiennent des matières en suspension et enfin des eaux ferrugineuses ; l'emploi de ces eaux pouvant fournir des peaux non unies, tachées et dont les imperfections ne feront que ressortir au finissage.

(1) *Thèse de Doctorat*, Paris (1870).

Remarque. — Il arrive accidentellement que l'eau contient des matières organiques ; elle ne doit pas être employée pour l'obtention des couleurs délicates si elle n'a pas été filtrée préalablement sur un filtre à noir animal.

5° EAU EMPLOYÉE POUR LA NOURRITURE DES CUIRS AU CHROME. — Nous avons indiqué, dans un chapitre précédent, que les nourritures pour cuirs au chrome étaient presque toujours constituées par une huile émulsionnée avec l'eau au moyen d'un savon. Il est bien évident, dans ce cas, que l'on doit faire usage exclusivement d'eau douce, aussi bien pour la préparation de la nourriture que pour les lavages qui font suite au tannage. La présence des sels minéraux dans l'eau déterminerait la formation de savons de chaux et de magnésie insolubles aux dépens de la qualité et des propriétés de la nourriture.

193. Purification des eaux de tannerie. — NÉCESSITÉ DE LA PURIFICATION. — M. Nihoul (1) a étudié la relation qui existait entre la composition des eaux des tanneries belges et la nature du cuir fabriqué qu'elles fournissaient, dans le cas du cuir fort pour semelles, du cuir lissé et enfin dans le cas des cuirs légers. D'après ses déterminations, M. Nihoul fait remarquer avec beaucoup de justesse qu'il est impossible, en partant de la composition de l'eau employée au tannage, de préjuger de la constitution du cuir fabriqué, en raison de la multiplicité des facteurs qui peuvent intervenir. Ce résultat était à prévoir et il est bien évident que pour se rendre compte de l'influence de l'eau dans une fabrication donnée, il y a lieu de l'examiner séparément dans chacune des phases de cette fabrication.

Cependant, dans le cas du cuir fort pour semelles, on peut, d'après M. Nihoul, admettre d'une façon générale que les eaux douces donnent de meilleurs résultats d'ensemble que les eaux dures, *toutes choses égales d'ailleurs*.

Dans le cas de la mégisserie fine pour ganterie, l'expérience industrielle journalière semble avoir démontré nettement que les eaux dures donnent des résultats défectueux (2).

Pour certains cuirs tannés au chrome et, en particulier pour la chèvre, on a pu se rendre compte pratiquement, que les eaux dures étaient nuisibles, surtout au moment de la nourriture.

De tout ce qui précède, il résulte que la purification des eaux semble donc s'imposer pour un certain nombre d'opérations de tannerie, de

(1) *Rapport sur les travaux présentés au V^e Congrès*. Liège (1904), p. 100.

(2) On attribue avec raison à la grande pureté des eaux, la supériorité de fabrication de certains centres de mégisserie comme Annonay et Saint-Junien.

mégisserie, de teinture, etc. C'est pourquoi nous passerons en revue rapidement les différentes méthodes générales d'épuration industrielle des eaux proposées jusqu'à ce jour.

PURIFICATION INDUSTRIELLE DES EAUX. — Avant de décrire les méthodes de purification des eaux, nous ferons remarquer qu'il est impossible de songer à l'emploi de l'eau distillée, étant donné son prix élevé; on peut cependant tirer parti des eaux de pluie, à condition qu'elles soient recueillies sur des surfaces propres.

Nous laisserons de côté également les procédés physiques tels que la filtration au sable, au filtre presse, au noir animal, etc., ces procédés étant ou impuissants ou d'un prix trop élevé.

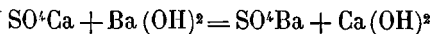
Parmi les procédés reposant sur des réactions chimiques, nous citerons :

1° *Les procédés aux acides.* — L'acide chlorhydrique transforme les carbonates de chaux et de magnésie en chlorures solubles avec dégagement d'anhydride carbonique. Ce procédé est défectueux, car les sels de chaux et de magnésie ne sont pas éliminés, en outre, on peut introduire un excès d'acide qui est souvent nuisible.

Comme nous l'avons déjà vu, il convient seulement aux eaux dures destinées à la purge de chaux, car, dans ce cas, l'excès d'acide étant neutralisé par la chaux ne nuit pas.

Pour des raisons analogues, nous ne conseillerons pas l'emploi de l'acide sulfurique, il empêcherait en effet la purge de chaux, par suite de la formation de sulfate de chaux presque insoluble.

2° *Les procédés avec emploi des bases.* — La baryte caustique précipite les bicarbonates et les sulfates de chaux et de magnésie à l'état de carbonate et de sulfate de baryte insolubles, mais les chlorures ne sont pas éliminés. En outre, le sulfate de calcium, en réagissant sur la baryte, donne de la chaux caustique qui vient s'ajouter à la baryte en excès pour alcaliniser fortement l'eau, ce qui peut présenter des inconvénients.



La magnésie peut être employée, mais ce réactif est trop cher, aussi nous n'étudierons pas son action.

La chaux employée seule ne précipite pas les chlorures et les sulfates de calcium et de magnésium existant dans l'eau. Elle agit seulement sur les bicarbonates et sur l'acide carbonique libre, comme nous le verrons plus loin.

3° *Les procédés basés sur l'emploi d'un seul sel.* — Nous ne signalerons que pour mémoire l'emploi du chlorure de baryum, du carbonate de ba-

ryum, des *oxalates alcalins*, des *silicates alcalins*, de *l'alun*, étant donné leur peu d'efficacité ou leur prix élevé.

Le *carbonate de soude* peut être employé comme pour la correction des eaux d'alimentation des chaudières, mais, à froid, les équations (3) (4) (5) (6) se produisent seules, les équations (1) et (2) ne sont complètes qu'à l'ébullition.

Le *borax* est l'agent d'épuration le plus employé en Amérique, en raison de son prix assez bas. Il agit d'ailleurs, non seulement pour précipiter les sels de chaux et de magnésie, mais encore, on met à profit ses propriétés antiseptiques, qui garantissent les bains contre la putréfaction. Les tanneurs américains ont reconnu que l'emploi de ce corps facilitait beaucoup le nettoyage des peaux, accélérât l'épuisement des végétaux à tanin et enfin, que le cuir obtenu se faisait remarquer par sa fermeté et sa solidité. Au point de vue de la teinture, il constitue un excellent mordant, il fixe énergiquement les matières colorantes.

4° *Les procédés basés sur l'emploi d'un mélange de deux réactifs.* — Nous signalerons : 1° le procédé de MM. Buffet et Versmann, qui consiste à employer sous le nom de *Holland Compound*, un mélange de carbonate et de silicate de soude. Ce procédé donne, paraît-il, d'assez bons résultats.

2° Le procédé du D^r E. de Haen, basé sur l'emploi d'un mélange de *chaux* et de *chlorure de baryum*. La chaux précipite l'acide carbonique et les bicarbonates, le chlorure de baryum précipite les sulfates, mais les chlorures ne sont pas attaqués.

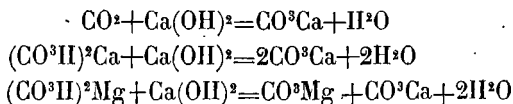
Ce procédé est très employé pour l'épuration préalable des eaux d'alimentation des chaudières à vapeur en Allemagne.

3° Le procédé à la chaux et au carbonate de soude.

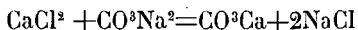
Ce procédé est, à notre avis, le plus économique et le plus parfait; c'est d'ailleurs le plus employé en France.

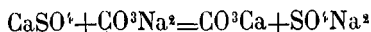
Ce procédé consiste à précipiter à froid l'acide carbonique libre ou à demi combiné par la chaux et les sels de calcium et de magnésium par le carbonate de soude. Les réactions semblent donc pouvoir être exprimées par les relations :

Action de la chaux



Action du carbonate de soude





$n\text{MgCl}_2 + n\text{CO}_3\text{Na}_2 + n'\text{H}_2\text{O} =$ Carbonate basique de magnésium $+ 2n\text{NaCl} + n''\text{CO}_2$

$n\text{MgSO}_4 + n\text{CO}_3\text{Na}_2 + n'\text{H}_2\text{O} =$ Carbonate basique de magnésium $+ n\text{SO}_4\text{Na}_2 + n''\text{CO}_2$

Nous avons établi une méthode d'essai (1) permettant de déterminer : 1° la quantité totale d'acide carbonique libre ou à demi combiné contenu dans une eau industrielle et, par suite, la quantité totale de chaux nécessaire pour la saturer intégralement. 2° La quantité totale de carbonate de soude nécessaire pour transformer intégralement les chlorures et sulfates de calcium et de magnésium en carbonates insolubles.

Les précipités formés par suite des réactions précédentes se déposent très lentement, aussi, pour appliquer ce procédé, on est obligé d'avoir recours aux deux dispositifs suivants :

1° Si l'on ne veut pas faire usage d'appareils spéciaux, on emploie deux citernes séparées par deux cuves contenant les réactifs. On les remplit successivement de l'eau à épurer et l'on ajoute les quantités de réactifs nécessaires à la purification de l'une d'entre elles. Lorsque l'eau qu'elle contient a été clarifiée par le repos, on l'emploie, en ayant soin de faire arriver le tuyau de la pompe d'aspiration à la surface, de manière à ne pas agiter le précipité. Pendant que l'on consomme l'eau pure de la première citerne, on traite l'eau de la seconde et ainsi de suite.

2° Il est généralement bien préférable de faire usage des appareils automatiques continus. Dans ces appareils, on fait arriver l'eau par la partie inférieure et on la recueille clarifiée par la partie supérieure. Ils comprennent généralement, dans leur construction, trois parties principales :

a) Un ou deux réservoirs à réactifs, dans lesquels s'effectue la dissolution de la chaux et du carbonate de soude. Ces bôîtes sont généralement pourvues d'un agitateur et d'un distributeur automatiques permettant de presque annuler la surveillance et la main-d'œuvre.

Le distributeur doit être réglé de manière à introduire les quantités de réactifs déterminées par l'essai préalable de l'eau à épurer.

b) Une chambre, dans laquelle les réactifs réagissent sur l'eau.

c) Un décanteur, dans lequel se déposent les carbonates et les sulfates précipités dans la chambre à réaction. Le décanteur est généralement divisé par des diaphragmes en un grand nombre de compartiments, de manière à augmenter autant que possible la surface des parois sur les-

(1) Léo Vignon et L. Meunier, *loc. cit.*

quelles le dépôt du précipité peut se faire. Le premier modèle de ces appareils qui ait été employé est l'épurateur vertical de MM. Gallet et Iluet (1882), c'est d'ailleurs celui que l'on rencontre le plus souvent dans les usines de teinture; puis viennent, par ordre de dates, le système Maignen (1884), le système Howatson (1885), le système Desrumeaux (1888), le système Dervaux (1888), le système Marie Davy (1888).

A l'aide de ces appareils, on peut facilement abaisser le degré hydro-métrique total de l'eau de 30° à 5° et cela au prix de quelques centimes par mètre cube.

Le système de purification des eaux à la chaux et au carbonate de soude, avec emploi d'appareils automatiques continus, est le seul auquel on doive s'adresser dans une usine consommant de grandes quantités d'eau adoucie.

§ 2

EXPERIENCES DE PAESSLER ET APPELIUS SUR LE GONFLEMENT PAR LES ACIDES

Paessler et Appelius (1) ont fait une série d'essais pour déterminer, d'une manière exacte, la marche du gonflement sous l'influence des acides.

191. Action des acides sur la poudre de peau. — Ils ont établi tout d'abord, qu'une partie de l'acide est absorbée par la peau et ne peut pas lui être enlevée, même après un lavage prolongé. En filtrant sur de la poudre de peau sèche des solutions à 5 0/0 de différents acides, ces auteurs ont trouvé que la poudre de peau absorbe :

1°	{	Essai I...	0,73	0/0	d'acide chlorhydrique
	{	Essai II...	0,47	0/0	»
2°	{	Essai I...	0,98	0/0	d'acide sulfurique
	{	Essai II...	1,16	0/0	»
3°	{	Essai I...	0,27	0/0	d'acide acétique
	{	Essai II...	0,24	0/0	»
4°	{	Essai I...	0,90	0/0	d'acide lactique
	{	Essai II...	1,01	0/0	»
5°			0,774	0/0	d'acide oxalique

(1) *H. a. C.* (1902), p. 500; ou *Collegium* (1902), p. 179.

Ces résultats montrent que l'on ne doit pas se servir, pour le dosage du tanin, de poudre de peau ayant subi un excès d'acidification au cours de sa préparation. L'acide qui reste absorbé ne peut pas être chassé par un lavage prolongé; il ne donne aucune réaction acide à la poudre de peau.

195. Modifications subies par la peau sous l'action des acides. — Les données les plus intéressantes des recherches de Paessler et Appelius sont celles qui se rapportent à l'action des acides sur les peaux en tripe.

Le gonflement de la tripe sous l'influence des acides, d'après ces auteurs, modifie la peau de la façon suivante :

- 1° L'épaisseur de la tripe est sensiblement augmentée ;
- 2° Avant le gonflement, le cuir est flexible et a un aspect blanchâtre, il n'est pas transparent; une fois gonflé, il perd son opacité et devient faiblement transparent ou plutôt translucide ;
- 3° Il acquiert une certaine rigidité et son toucher est caractéristique ;
- 4° Lorsqu'on pousse trop loin le gonflement, surtout avec les acides minéraux, le cuir fabriqué devient défectueux ; sa fleur est cassante.

C'est l'ensemble de ces modifications qui permet de juger de l'état de gonflement de la tripe. Paessler et Appelius ont nettement montré que l'échelle de gonflement n'est pas proportionnelle à l'augmentation de poids et d'épaisseur de la tripe, car, suivant la nature des acides employés, il peut y avoir, après un gonflement normal identique, soit augmentation sensible de poids et d'épaisseur, soit une augmentation insignifiante de ces deux quantités.

Les mêmes auteurs ont d'ailleurs montré que l'augmentation de poids n'est pas toujours proportionnelle à l'augmentation d'épaisseur ; par suite, contrairement aux expériences de Villon et de Charles et d'Etienne Bruel (1), les chiffres d'augmentation de poids et d'épaisseur ne peuvent pas servir pour comparer l'état de gonflement dû à des acides différents.

196. Proportions d'acides absorbées par les peaux — Paessler et Appelius ont fait une première série d'essais pour rechercher dans quelles proportions les différents acides sont absorbés par la tripe dans des solutions à diverses concentrations ; ils ont déterminé également la rapidité de cette absorption.

(1) Voir p. 69.

Pour cela, ils répartissent des morceaux d'un même cuirot, autant que possible de poids et d'épaisseur égaux, dans des solutions d'acides présentant une concentration variant de 0,1 0/0 à 0,4 0/0, et maintenues à une température d'environ 15 à 20° C. Les morceaux de tripe sont toujours plongés dans dix fois leur poids de solutions. Des prises d'essais de ce liquide sont analysées de temps en temps, pour permettre de suivre l'abaissement de la teneur en acide et, par suite, l'absorption d'acide par la tripe. Les accroissements d'épaisseur sont mesurés avec beaucoup de précautions, au moment des prises d'essai.

Chaque groupe d'expériences a duré 72 heures et a permis de calculer l'absorption maxima des acides par la tripe; les résultats de ces essais sont consignés dans une série de tableaux, où l'acide désigné comme *acide absorbé* est l'acide total qui se trouve dans le cuir à la fin de l'opération.

Si l'on rapporte les quantités d'acide absorbées à la même quantité de cuir en tripe, on peut alors ranger les acides dans l'ordre suivant :

Concentration	100 parties de cuirot absorbent :		
	0,1 0/0	0,2 0/0	0,4 0/0 moyenne de 2 essais
Acide oxalique.....	0.92	1.53	2.68
Acide sulfurique.....	0.89	1.40	1.93
Acide lactique.....	0.78	0.83	1.53
Acide chlorhydrique.....	0.72	1.05	1.51
Acide acétique.....	0.61	0.52	1.05

En rapportant à la substance dermique sèche les quantités d'acides absorbées, on aura le tableau suivant :

Concentration	100 parties de substance dermique sèche absorbent :		
	0,1 0/0	0,2 0/0	0,4 0,0 moyenne de 2 essais
Acide oxalique.....	3.13	4.80	8.40
Acide sulfurique.....	3.51	4.25	5.99
Acide lactique.....	2.69	2.74	4.62
Acide chlorhydrique.....	2.30	3.30	4.63
Acide acétique.....	1.93	1.61	3.26

Parmi les acides soumis aux essais précédents, l'acide acétique est le moins absorbé ; l'acide sulfurique et l'acide oxalique, au contraire, sont absorbés en assez grande quantité par la tripe.

197. Augmentation de poids de la tripe gonflée. — Dans les essais précédents, les gains en poids, pour 100 parties de tripe, ont été consignés dans le tableau suivant :

Teneur en acide.....	0,1 0/0	0,2 0/0	premier essai à 0,4 0/0	deuxième essai à 0,4 0/0
Acide oxalique.....	6.6	34.7	6.3	27.3
Acide sulfurique.....	3.3	18.0	3.7	15.7
Acide lactique.....	0.9	27.3	6.8	33.8
Acide chlorhydrique.....	6.0	27.0	3.5	20.2
Acide acétique.....	2.4	23.7	5.3	29.1

198. Augmentation d'épaisseur de la tripe gonflée. — Les augmentations d'épaisseur, par suite du gonflement à l'aide de différents acides, à divers états de dilution, sont les suivantes :

Teneur en acide.....	0,1 0/0	0,2 0/0	premier essai à 0,4 0/0	deuxième essai à 0,4 0/0
Acide oxalique.....	15.7	28.0	43.1	33.3
Acide sulfurique.....	15.4	24.0	15.1	31.8
Acide lactique.....	7.4	34.3	18.2	27.2
Acide chlorhydrique.....	25.0	28.8	23.8	37.7
Acide acétique.....	4.9	27.7	18.0	22.1

La comparaison des résultats obtenus dans les deux essais avec des acides dilués à 0,4 0/0, montre très nettement que, dans des conditions identiques, les gains en poids et en épaisseur sont différents. D'autre part, l'examen comparatif des deux tableaux précédents permet de remarquer que l'augmentation de poids n'est pas proportionnelle à l'augmentation d'épaisseur ; ainsi, pour l'acide oxalique, lorsque l'augmentation de poids est la plus faible et égale à 6,3, celle de l'épaisseur

est au contraire la plus forte, et égale à 43,1 0/0. Par suite, *ni l'accroissement de poids, ni l'accroissement d'épaisseur ne peuvent servir de mesure pour le gonflement*. Ces augmentations ne sont pas, non plus, en relation avec la quantité d'acide absorbée ; ainsi, pour l'acide sulfurique, malgré une absorption d'acide assez forte, l'augmentation de poids et d'épaisseur est relativement faible ; au contraire, pour l'acide oxalique, une faible absorption d'acide produit le plus souvent des augmentations importantes.

199. Epuisement des bains acides par la peau. — Dans le tableau suivant, les auteurs indiquent la quantité d'acide absorbée par les cuirots sur 100 parties d'acide employé.

Concentration des acides.	0,1 0/0		0,2 0/0		0,4 0/0			
	A	E	B	F	C	D	G	H
Acide oxalique.....	83,0	88,2	72,1	73,9	61,8	59,7	64,5	61,4
Acide sulfurique.....	86,5	90,7	67,3	69,2	44,2	37,3	48,5	44,8
Acide lactique.....	58,2	76,9	43,8	40,3	32,7	33,2	38,4	35,6
Acide chlorhydrique.	69,8	74,7	49,3	52,1	30,0	26,8	35,4	36,8
Acide acétique.....	46,1	62,5	28,8	25,6	21,9	22,4	24,3	25,0

L'acide sulfurique et l'acide oxalique sont les mieux absorbés ; des solutions très faibles de ces acides, après un gonflement parfait, se trouvent presque complètement épuisées.

200. Conditions du gonflement naturel. — Tous les essais précédents ont pour but d'étudier les quantités maxima d'acides absorbées par les cuirots, sans tenir compte de l'état du gonflement ; dans la plupart des cas, celui-ci était poussé trop loin et aurait donné pratiquement un cuir défectueux. Les auteurs reprirent leurs expériences sur l'absorption des acides, en arrêtant leur action lorsque le gonflement est au point convenable pour le tannage, c'est-à-dire lorsque la coupe des cuirots présente dans toute son épaisseur un aspect vitreux, en laissant cependant une très petite raie blanchâtre au milieu de la section. Les essais résumés dans les tableaux suivants pourront fournir d'utiles renseignements aux tanneurs.

Groupe d'essais avec l'acide chlorhydrique à diverses concentrations

Quantités d'acide	0,4 0/0 env. 1.400 cc.: 1.428 gr. ac.			0,2 0/0 env. 1.400 cc.: 2.814 gr. ac.			0,4 0/0 env. 1.400 cc.: 5.572 gr. ac.			0,6 0/0 env. 1.400 cc.: 8.428 gr. ac.		
	Épaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Épaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Épaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Épaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0
Durée des essais												
Au début.....	4,9	430,0	0,102	5,4	430,0	0,204	5,4	430,0	0,398	4,8	430,4	0,602
Après 1/2 heure.....	6,3	444,4	0,092	6,3	442,0	0,179	6,3	443,5	0,376	5,8	443,6	0,573
Après 1 h. 1/2.....	6,7	449,2	0,088	6,7	445,2	0,466	6,5	446,5	0,361	6,0	447,9	0,547
Après 2 h. 1/2.....	7,0	452,3	0,080	7,0	448,5	0,461	6,7	449,0	0,339	—	—	—
Après 5 h. 1/2.....	7,4	455,9	0,074	7,2	454,5	0,143	6,8	451,0	0,325	—	—	—
Après 9 h. 1/2.....	7,1	462,0	0,066	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Différence.....	2,2	32,0	0,036 gr.	1,8	24,5	0,058 gr.	1,7	21,0	0,073 gr.	1,2	17,8	0,035 gr.
Acide non absorbé.....			0,928			2,053			4,399			7,428
Acide absorbé.....			0,500			0,761			1,473			4,000
Teneur en eau avant l'essai.												
Substance peau dissoute.....		69,1 0/0			69,9 0/0			68,6 0/0			68,3 0/0	
— (0/0 de la substance dermi- que sèche).....		0,113 gr.			0,093 gr.			0,065 gr.			0,035 gr.	
		0,28 0/0			0,23 0/0			0,16 0/0			0,09 0/0	

Groupe d'essais avec l'acide sulfurique à diverses concentrations

Quantités d'acide	0,4 0/0 env. 1.600 cc.: 1,600 gr. ac.			0,2 0/0 env. 1.600 cc.: 3,232 gr. ac.			0,4 0/0 env. 1.600 cc.: 6,352 gr. ac.			0,6 0/0 env. 1.600 cc.: 9,568 gr. ac.		
	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0
Durée des essais												
Au début.....	6,1	145,0	0,100	5,0	144,5	0,202	5,6	145,0	0,397	5,5	145,0	0,598
Après 1/2 heure.....	6,6	158,7	0,082	5,5	158,4	0,180	6,4	159,5	0,367	6,4	161,2	0,549
Après 1 h. 1/2.....	7,1	162,7	0,078	5,9	163,9	0,163	6,8	164,9	0,328	6,5	168,0	0,539
Après 2 h. 1/2.....	7,2	164,7	0,074	6,0	167,5	0,155	6,9	167,6	0,328	6,6	171,0	0,500
Après 5 h. 1/2.....	7,6	166,4	0,061	6,0	170,9	0,131	7,0	170,7	0,294	6,6	175,0	0,431
Après 9 h. 1/2.....	—	—	—	6,3	175,2	0,116	—	—	—	—	—	—
Après 13 h. 3/4.....	8,1	164,5	0,055	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Différence.....	2,0	19,5	0,45 gr.	1,3	30,7	0,086 gr.	1,4	25,7	0,103 gr.	1,1	30,0	0,167 gr.
Acide non absorbé.....			0,773			4,859			4,601			7,200
Acide absorbé.....			0,827			1,373			1,751			2,368
Teneur en eau avant l'essai.												
Substance peau dissoute.....		67,2 0/0			67,9 0/0			67,5 0/0			66,8 0/0	
— (0/0 de la substance dermi- que sèche).....		0,09			0,079			0,065			0,072	
		0,20 0/0			0,17 0/0			0,15 0/0			0,16 0/0	

Groupe d'essais avec l'acide acétique à diverses concentrations

Quantités d'acide	0,4 0/0 env. 1.600 cc.: 1,613 gr. ac.			0,2 0/0 env. 1.600 cc.: 3,152 gr. ac.			0,4 0/0 env. 1.600 cc.: 6,336 gr. ac.			0,6 0/0 env. 1.600 cc.: 9,600 gr. ac.		
	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0
Durée des essais	Au début.....	444,3	0,404	5,8	444,9	0,497	5,4	445,4	0,396	6,4	444,4	0,600
	Après 1/2 heure.....	6,5	158,4	6,6	160,6	0,492	6,4	168,0	0,390	7,2	164,4	0,576
	Après 1 h. 1/2.....	7,4	167,0	7,1	168,9	0,490	7,0	178,0	0,384	7,7	175,8	0,570
	Après 2 h. 1/2.....	7,3	171,3	7,4	171,5	0,482	7,4	186,0	0,373	7,0	184,4	0,564
	Après 5 h. 1/2.....	7,8	175,5	7,6	176,9	0,478	—	—	—	—	—	—
Après 9 h. 1/2.....	7,8	180,0	7,7	180,6	0,475	—	—	—	—	—	—	
Différence.....	4,9	35,7	0,017	4,9	35,7	0,022	2,0	30,9	0,033	4,9	37,9	0,036
Acide non absorbé.....			gr. 4,312			gr. 2,702			gr. 5,727			gr. 8,391
Acide absorbé.....			0,301			0,450			0,609			1,209
Teneur en eau avant l'essai.												
Substance peau dissoute		67,3 0/0			68,8 0/0			68,4 0/0			67,8 0/0	
— 0/0 de la substance dermi-		gr. 0,063			gr. 0,069			gr. 0,0			gr. 0,055	
que sèche.....		0,13 0/0			0,14 0/0			0,07 0/0			0,12 0/0	

Groupe d'essais avec l'acide lactique à diverses concentrations

Quantités d'acide	0,4 0/0 env. 1.600 cc.: 1,664 gr. ac.			0,2 0/0 env. 1.600 cc.: 3,456 gr. ac.			0,4 0/0 env. 1.600 cc.: 6,480 gr. ac.			0,6 0/0 env. 1.600 cc.: 9,648 gr. ac.		
	Épaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Épaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Épaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Épaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0
Durée des essais												
Au début.....	6,1	149,9	0,104	6,1	150,1	0,216	5,4	150,0	0,453	5,6	150,2	0,603
Après 1/2 heure.....	6,7	169,5	0,097	6,7	171,1	0,208	6,7	170,0	0,377	6,7	170,1	0,576
Après 1 h. 1/2.....	7,3	179,0	0,097	7,4	180,8	0,205	7,3	179,2	0,377	7,4	178,3	0,576
Après 2 h. 1/2.....	7,7	185,2	0,094	7,7	186,5	0,202	7,4	185,6	0,377	7,4	183,1	0,567
Après 3 h. 1/2.....	8,0	191,8	0,094	8,9	195,0	0,194	7,8	191,5	0,399	7,3	189,5	0,558
Après 4 h. 1/2.....	8,0	195,5	0,086	8,8	199,5	0,184	—	—	—	—	—	—
Après 5 h. 1/2.....	—	—	—	8,8	201,5	0,184	—	—	—	—	—	—
Après 6 h. 1/2.....	8,2	197,7	0,079	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Après 7 h. 1/2.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Après 8 h. 1/2.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Après 9 h. 1/2.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Après 12 heures.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Différence.....	2,1	47,8	0,023	2,7	51,4	0,032	2,4	44,5	0,036	1,7	39,3	0,045
Acide non absorbé.....			gr.			gr.			gr.			gr.
Acide absorbé.....			1,266			2,598			5,488			8,352
Teneur en eau avant l'essai.			0,398			0,838			0,995			0,296
Substance peau dissoute.....		67,2	0/0		65,3	0/0		66,4	0/0		67,5	0/0
— 0/0 de la substance dermi-		gr.			gr.			gr.			gr.	
que sèche.....		0,085			0,091			0,105			0,118	
		0,17	0/0		0,18	0/0		0,20	0/0		0,24	0/0

Groupe d'essais avec l'acide oxalique à diverses concentrations

Quantités d'acide	0,4 0/0 env. 1.600 cc.: 1.808 gr. ac.			0,2 0/0 env. 1.600 cc.: 3.264 gr. ac.			0,4 0/0 env. 1.600 cc.: 6.448 gr. ac.			0,6 0/0 env. 1.600 cc.: 9.680 gr. ac.		
	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0	Epaisseur mm.	Poids gr.	Teneur en acide 0/0
Durée des essais												
Au début.....	6,2	145,0	0,113	5,9	145,1	0,204	5,7	144,8	0,403	5,5	144,7	0,605
Après 1/2 heure.....	6,6	163,2	0,096	6,5	167,5	0,189	6,7	166,5	0,384	7,0	162,9	0,580
Après 1 h. 1/2.....	7,1	172,7	0,091	7,5	177,5	0,189	7,4	175,5	0,334	7,2	170,7	0,532
Après 2 h. 1/2.....	7,6	177,5	0,083	7,9	183,0	0,189	7,6	180,0	0,334	7,4	174,5	0,504
Après 3 h. 1/2.....	8,0	184,4	0,070	8,2	190,7	0,141	7,8	186,0	0,309	7,4	178,9	0,472
Après 8 h. 1/2.....	—	—	—	—	—	—	7,5	187,5	0,277	—	—	—
Après 9 h. 1/2.....	—	—	—	8,2	195,0	0,121	—	—	—	—	—	—
Après 12 h. 1/2.....	8,0	187,3	0,050	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Différence.....	1,8	42,3	0,063 gr.	2,3	49,9	0,083 gr.	1,8	42,7	0,126 gr.	1,9	34,2	0,133 gr.
Acide non absorbé.....			0,869			1,876			3,904			7,304
Acide absorbé.....			0,939			1,388			2,544			2,379
Teneur en eau avant l'essai.		67,4 0/0			68,8 0/0			69,5 0/0			68,9 0/0	
Substance peau dissoute.....		0,096			0,134			0,167			0,118	
— 0/0 de la substance dermi- que sèche.....		0,20 0/0			0,30 0/0			0,38 0/0			0,26 0/0	

Au degré convenable de gonflement, les quantités d'acide absorbées sont les suivantes :

Concentration des acides.	100 parties de cuirrot absorbent :			
	0,1 0/0	0,2 0/0	0,4 0/0	0,6 0/0
Acide oxalique	0.65	0.96	1.76	1.64
Acide sulfurique.....	0.57	0.95	1.21	1.63
Acide lactique.....	0.27	0.57	0.66	0.86
Acide chlorhydrique....	0.38	0.59	0.90	0.77
Acide acétique	0.21	0.31	0.42	0.84

En ramenant ces nombres à 100 parties de substance dermique, on a le tableau suivant :

Concentration des acides.	100 parties de substance dermique absorbent :			
	0,1 0/0	0,2 0/0	0,4 0/0	0,6 0/0
Acide oxalique	2.00	3.08	5.77	5.27
Acide sulfurique.....	1.74	2.96	3.72	4.91
Acide lactique.....	0.82	1.64	1.96	2.65
Acide chlorhydrique....	1.23	1.96	2.86	2.43
Acide acétique	0.64	0.99	1.33	2.61

201. Conclusions. — Au point de vue du temps que les cuirots mettent pour atteindre le degré de gonflement normal, il résulte de l'examen des tableaux précédents, qu'il dépend de l'état de concentration des acides; il est d'autant plus grand que les acides sont plus dilués.

De même, les quantités d'acides absorbées augmentent avec la concentration, sauf pour les acides chlorhydrique et oxalique, pour lesquels l'absorption est un peu plus faible à 0,6 0/0 qu'à 0,4 0/0.

Il résulte de ces observations, qu'il est plus avantageux, pour atteindre un gonflement suffisant, de se servir d'un bain acide très dilué qu'on fera agir pendant plus de temps qu'une solution concentrée. De cette façon, la quantité d'acide employée sera plus faible et on atténuera par

suite l'action néfaste de certains acides minéraux, de l'acide sulfurique par exemple.

La perte de substance dermique résultant de l'emploi des bains acides à divers états de concentration est très faible ; elle est au maximum de 0,1 à 0,4 0/0.

En comparant les résultats obtenus par différents acides à la même concentration, on s'aperçoit que les quantités d'acides nécessaires pour le gonflement convenable, diffèrent beaucoup suivant l'acide employé. Les quantités les plus faibles correspondent aux acides acétique et lactique ; puis viennent l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et finalement l'acide oxalique.

D'après Paessler et Appelius, l'acide sulfurique doit être rejeté comme agent de gonflement, car il se fixe en grande quantité sur la substance dermique et la détruit à la longue ; les agents à recommander sont les acides lactique et acétique, qui sont précisément les acides qui se développent au cours de l'aigrissement des trains de basserie ; on pourra renforcer l'action des jus aigris en employant de l'acide lactique.

§ 3

COMPLÉMENTS SUR LE DOSAGE DU TANIN

202. Résumé des décisions prises au Congrès de Leeds (1) (1903). — I. CONDITIONS QUE DOIT REMPLIR LA POUDRE DE PEAU. — a) La teneur en azote de la poudre de peau, en admettant une teneur en eau de 18 0/0, ne doit pas descendre au-dessous de 11,5 0/0. La teneur en azote de la poudre de peau ne peut être réduite que par addition de cellulose pure.

b) Dans un essai à blanc, les matières solubles ne peuvent dépasser 5 milligrammes.

c) Avec un filtre convenablement bourré, si les prescriptions sont bien suivies, le filtrat obtenu au cours d'une analyse ne doit pas se troubler par l'addition d'une solution de gélatine salée préparée comme suit :

8 à 9 gr. de gélatine et 100 gr. de chlorure de sodium pur sont dissous dans 500 gr. d'eau chaude ; après refroidissement à 20-25° C, la solution est filtrée. Pour les essais, cette liqueur doit être employée à très petites doses.

(1) *Collégium* (1902), p. 329.

2. FILTRATION DES SOLUTIONS DE MATIÈRES TANNANTES. — a) Il est inutile de filtrer des solutions parfaitement limpides.

b) Pour la filtration des solutions de matières tannantes, le choix du papier, avec ou sans emploi de kaolin, est facultatif, à condition qu'il soit tenu compte de l'absorption des matières tannantes par le papier, en établissant, par une seconde filtration d'une solution parfaitement limpide, la correction qu'impose cette absorption.

Pour déterminer la valeur de la correction à faire, 500 cmc. de la solution ayant la concentration prescrite pour l'analyse, sont filtrés de façon à donner un liquide parfaitement limpide et cela, en suivant la méthode employée pour la filtration de la liqueur devant servir à l'analyse et à laquelle la correction doit être appliquée. Après que le filtrat a été intimement mélangé par agitation, 50 cmc. en sont évaporés pour déterminer les matières solubles totales, soit P leur poids.

Une partie du filtrat limpide est filtré une deuxième fois, de la même manière, à travers un nouveau filtre. On évapore 50 cmc. du second filtrat pour déterminer les matières solubles totales, soit P' leur poids.

La différence $P - P'$ donne le coefficient de correction qui est à additionner aux matières solubles totales trouvées à l'analyse.

Il est bon de laisser passer 150 cmc. avant de recueillir les 50 cmc. qui doivent être évaporés, aussi bien pour la détermination du coefficient de correction que dans l'analyse elle-même.

Pendant la filtration, le filtre doit être tenu plein.

Lorsque le kaolin est employé pour obtenir un liquide clair, on doit en peser le même poids pour l'analyse et pour la détermination du coefficient de correction (1 à 2 gr.). Ce kaolin est d'abord lavé par décantation dans 75 cmc. de la solution, puis jeté sur le filtre avec une autre quantité de solution, de laquelle on laisse passer 200 cmc. suivant la méthode prescrite.

3. DÉTERMINATION DES MATIÈRES NON TANNANTES. — La méthode de filtration au filtre à peau, adoptée jusqu'à présent par l'Association, reste la méthode officielle jusqu'à la prochaine conférence; néanmoins, les membres sont autorisés, là où les circonstances l'indiqueraient, d'employer la poudre de peau chromée, en suivant le procédé adopté à la conférence de 1901 par l'Association des chimistes agricoles américains. Dans ce cas, le bulletin d'analyse mentionnera la méthode employée.

4. CONCENTRATION DES SOLUTIONS. — Si, en épuisant les matières tannantes suivant les prescriptions de l'A. I. C. I. C., il est impossible d'obtenir une solution ayant la concentration prescrite, on peut la concentrer en la soumettant à l'ébullition sous pression réduite, jusqu'à ce qu'elle ait

atteint la force convenable ou en la chauffant dans un matras muni d'un entonnoir pour empêcher l'action de l'air.

203. Méthode américaine officielle pour l'analyse des matières tannantes (1) (adoptée par la 18^e conférence de l'*Association official agricultural chemists*, 14, 15, 16 novembre 1901).

I. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Les écorces, les bois, les feuilles, les extraits solides et les matières tannifères similaires doivent être très finement moulues, de manière à pouvoir être épuisées complètement. Les extraits liquides doivent être chauffés à 50° C. et bien agités, après quoi, on les abandonne au repos jusqu'à ce qu'ils atteignent la température ambiante.

II. PRISE D'ESSAI. — Lorsqu'il s'agit d'écorces et de substances similaires, on prélève une quantité telle, que l'extrait aqueux renferme environ 0,35 à 0,45 gr. de matières tannantes par 100 cmc. On épuise dans un Soxhlet ou dans un appareil semblable, à la température de l'eau bouillante, lorsque les substances à examiner sont exemptes d'amidon. Dans le cas de la canaigre et de substances qui renferment la même proportion d'amidon, on commence à 50-55° C., jusqu'à épuisement presque complet, et on termine l'opération à la température de l'eau bouillante.

Lorsqu'on a affaire à des extraits, on prélève une quantité telle que la solution renferme de 0,35 à 0,45 de matières tannantes par 100 cmc. On dissout dans 900 cmc. d'eau à 80° C., on abandonne pendant 12 heures, et on remplit alors à 1000 cmc.

III. HUMIDITÉ. — a) Dans le cas d'extraits, on place 2 gr. dans une capsule à fond plat dont le diamètre ne doit pas être inférieur à 6 cm., on y ajoute 25 cmc. d'eau, on chauffe lentement, jusqu'à complète dissolution, on évapore alors à siccité et on dessèche.

b) Après évaporation au bain-marie ou par tout autre procédé approprié, la dessiccation doit être faite par l'une des méthodes suivantes :

- 1° Pendant 8 heures dans une étuve à la température de l'eau bouillante ;
- 2° Pendant 6 heures à 100° C. dans une étuve à air chaud ;
- 3° Dans le vide à 70° C. jusqu'à constance de poids. Le résidu total soluble, ainsi que les matières non tannantes doivent être desséchées de la même manière et autant que possible dans des conditions identiques.

IV. RÉSIDU TOTAL. On agite bien la solution, et, sans filtrer, on en prélève 100 cmc. On évapore à sec dans une capsule tarée et on dessèche.

(1) En raison de la décision du Congrès de Leeds (1902), nous décrivons cette méthode dont nous avons simplement indiqué le principe et le premier mode d'application au chapitre IV, voir p. 307.

jusqu'à poids constant. Les capsules employées doivent être à fond plat et leur diamètre ne doit pas être inférieur à 6 cm.

V. RÉSIDU TOTAL SOLUBLE. — On additionne 2 gr. de kaolin de 75 cmc. de solution tannique, on agite et on abandonne pendant 15 minutes, après quoi, on décante le liquide autant que possible. On ajoute alors une nouvelle proportion de 75 cmc. de solution tannique, on jette le tout sur un filtre (1) que l'on maintient constamment rempli, on rejette les premiers 150 cmc. de filtrat, on recueille 100 cmc. qui passent ensuite, on évapore à sec et dessèche complètement. Il faut empêcher toute évaporation pendant la filtration.

VI. MATIÈRES NON TANNANTES. On prépare 20 gr. de poudre de peau, en la mettant digérer pendant 24 heures dans 500 cmc. d'eau additionnée de 0 gr. 6 d'alun de chrome en deux fois (la moitié au début et le reste au bout de 18 heures). On comprime la poudre de peau dans un morceau de toile et on la lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum. On essore à la main, puis à la presse. On détermine le poids de la poudre de peau ainsi obtenue et on en prélève le quart environ pour le dosage de l'eau.

On détermine alors le poids exact de la portion restante que l'on ajoute à 200 cmc. de solution tannique primitive ; on agite pendant dix minutes, on verse le tout dans un entonnoir dont la douille est fermée par un tampon d'ouate et on verse le liquide filtré dans l'entonnoir jusqu'à ce qu'il passe parfaitement clair et limpide. On en évapore alors à sec 100 cmc. et on dessèche le résidu. Le poids de ce résidu doit être corrigé, par suite de la dilution qu'il a éprouvée par l'eau encore contenue dans la poudre de peau comprimée. Pour l'agitation, on recommande d'employer le *milk-shaker* (2).

VII. MATIÈRES TANNANTES. — On obtient la teneur en matières tannantes, en défalquant les matières non-tannantes du résidu total soluble.

VIII. ESSAI DE LA POUDRE DE PEAU. — a). On agite pendant 5 minutes, 10 gr. de poudre de peau, avec 250 cmc. d'eau ; on filtre sur un morceau de toile, comprime fortement la bouillie à la main et on répète cette opération à trois reprises différentes. Le dernier filtrat est jeté sur un filtre Schleicher et Schull n° 590, 15 cm., jusqu'à ce qu'il passe complètement clair et limpide ; on en évapore alors 100 cmc. et on dessèche le résidu ; si ce résidu dépasse 10 mgr., la poudre de peau ne peut être employée.

(1) Filtre Schleicher et Schull, n° 590, 15 cm., deux fois plissé.

(2) Voir p. 308.

b). On prépare une solution de tanin pur, à 6 gr. par litre. On détermine le résidu total, par évaporation de 100 cmc. de cette dissolution et dessiccation jusqu'à poids constant. On soumet 200 cmc. de solution à l'action de la poudre de peau, comme il a été décrit en VI. La poudre de peau doit absorber au moins 95 0/0 du résidu total.

Le tanin employé doit se dissoudre complètement dans l'eau, l'alcool, l'acétone et l'éther acétique. Il ne doit pas contenir plus de 1 0/0 de substances non-absorbables par l'oxyde jaune de mercure, après un chauffage de deux heures au bain-marie.

IX. ESSAI DU FILTRAT CONTENANT LES NON-TANINS. — a) *Recherche des matières tannantes.* — On emploie une solution de gélatine pure à 1 0/0. Si l'on obtient un trouble, on recommence l'analyse, en employant 25 gr. de poudre de peau au lieu de 20 gr.

b). *Recherche de la peau dissoute.* — On emploie quelques gouttes de la solution tannique filtrée. Dans le cas où il se forme un précipité, on recommence l'analyse en lavant davantage la poudre de peau.

204. Pèse-tanin et Barkomètre. — Le pèse-tanin, qui est très employé en France pour déterminer approximativement la richesse des jus tanniques, est constitué par un aréomètre à poids constant dont la graduation est telle qu'elle donne, par simple lecture, le 0/0 de tanin contenu dans la solution.

Le Barkomètre, qui est employé en Angleterre, est également un aréomètre à poids constant, dont la graduation correspond à la densité des liquides observés ; ainsi une indication de 90° Bark. correspond à une densité égale à 1,090 ; une indication de 45° Bark. correspond à une densité égale à 1,045, etc.

205. Recherche et dosage de l'extrait de châtaignier en mélange avec l'extrait de chêne. Méthode F. Jean (1). — F. Jean a reconnu que si l'on agite à froid une solution d'extrait de bois de châtaignier avec une solution d'acide iodique, une certaine quantité d'iode est mise en liberté, tandis qu'avec l'extrait de bois de chêne on n'observe rien de semblable. La réaction est également négative avec les solutions de quebracho, palétuvier, mimosa, sumac, canaigre, lentisque, fustel, épine-vinette ; le campêche fait exception et met en liberté une faible quantité d'iode.

Les extraits de bois de chêne, destinés à la tannerie, étant fréquem-

1) *Collegium* (1902). p. 283.

ment falsifiés avec de l'extrait de châtaignier, il était intéressant d'arriver à déceler cette fraude, qui est pratiquée impunément, car on n'a pas de procédés chimiques permettant de la reconnaître.

F. Jean, a appliqué la réaction de l'acide iodique à la recherche et au dosage de l'extrait de châtaignier en mélange dans l'extrait de chêne. On procède à la recherche qualitative en mélangeant, par retournements successifs dans une boule à robinet, la solution d'extrait suspect avec une solution d'acide iodique et du sulfure de carbone ; si le sulfure de carbone prend une coloration violette, c'est l'indication de la présence du châtaignier dans l'extrait examiné. Le sulfure de carbone peut être remplacé par le tétrachlorure de carbone, la benzine, le chloroforme, etc.

Pour déterminer la teneur d'un extrait tannique en châtaignier, on opère sur 2 ou 3 cc. d'extrait dissous dans 50 cc. d'eau distillée, que l'on passe dans une boule à robinet ; on agite avec 5 cc. d'une solution d'acide iodique à 5 0/0 et 5 cc. de sulfure de carbone ; après dépôt, on soutire le sulfure de carbone dans un flacon bouché à l'émeri et on renouvelle l'opération dans la boule jusqu'à ce que le sulfure de carbone ne se colore plus par addition d'acide iodique.

L'iode dissous dans le sulfure est ensuite titré par agitation dans le flacon, avec une solution titrée d'hyposulfite de soude, qu'on ajoute jusqu'à disparition de la coloration rose. On peut aussi faire le titrage en ajoutant dans le flacon un peu de solution d'iodure de potassium ; le point final est indiqué alors par la décoloration complète du sulfure de carbone.

Sachant que 1 d'iode mis en liberté correspond, en moyenne, à 6,25 d'extrait sec de châtaignier, à 19 d'extrait à 20° Beaumé et à 16 d'extrait à 25° Beaumé, il est facile de calculer très approximativement la teneur d'un extrait tannique en extrait de châtaignier.

206. Nouvelles méthodes de dosage du tanin. — Depuis la mise en pages du chapitre IV, nous relevons, parmi les méthodes de dosage du tanin :

Le procédé de Thompson (1). — Basé sur ce fait, que 0 gr. 40 de tanin (acide gallo-tannique) chimiquement pur absorbe 20 cmc. d'oxygène, mesurés à 0 et sous 760 mm.

Le procédé de Crouzel (2). — Basé sur la précipitation du tanin par l'analgésine.

(1) *Compt. Rend.* (1902).

(2) *Annal. Chim. analyt.* (1902), p. 373.

Ces procédés présentent les inconvénients signalés au début du chapitre IV, § 3 ; il est inutile de les indiquer à nouveau.

§ 4

EXAMEN MICROSCOPIQUE DES CUIRS

207. Examen du grain. — Pour examiner le grain du cuir fabriqué, on se sert d'un faible grossissement. Le morceau de cuir est placé sur une lame porte-objet disposée sur la platine du microscope, le côté fleur étant en dessus et par suite tourné vers l'objectif. Le miroir du microscope est placé verticalement, de telle sorte qu'il ne réfléchit aucun rayon ; l'examen se fait grâce aux rayons réfléchis à la surface du cuir ; il en résulte que les cuirs teints en noir ou en couleur foncée ne permettent que difficilement cette observation. Les ouvertures des gaines pilières apparaissent en noir ; quant aux effleurures, elles sont bien reconnaissables par ce fait, qu'elles laissent apparaître les fibres conjonctives.

208. Examen d'une coupe transversale. — Pour étudier avec détail la structure de la peau verte ou du cuir fabriqué, on examine au microscope des coupes transversales ; celles-ci doivent être suffisamment minces pour être transparentes et pour laisser passer les rayons lumineux réfléchis par le miroir du microscope. Il convient tout d'abord de confectionner de bonnes coupes minces à l'aide d'un rasoir à lame plate ; pour cela, plusieurs procédés sont employés.

COUPE A LA MAIN. — Dans ce procédé, l'objet à couper est maintenu avec la main gauche, tandis que le rasoir est manœuvré avec la main droite. La peau ou le cuir mouillé présentant un côté fleur plus résistant à la section que le côté chair, il est très difficile de faire de bonnes coupes complètes, car, dès que la section de la partie fleur est faite, le reste de la peau fuit sous le rasoir. Pour remédier à cet inconvénient, à l'aide d'un bon canif, on pratique une coupe transversale incomplète du cuir, en allant du côté fleur vers le côté chair ; on laisse vers ce dernier côté une portion non coupée qui servira de charnière et autour de laquelle on rabattra le morceau supérieur, de manière à l'appliquer contre la portion inférieure ; il en résulte un ensemble qui comprend

deux côtés fleur encastrant les portions flexibles du derme (1). Les sections minces peuvent être obtenues, dans ce cas, beaucoup plus facilement qu'à travers une peau simple. Quelquefois, on encastre le fragment de peau dans la moelle de sureau.

COUPES AU MICROTOME. — Les coupes faites à la main sont généralement un peu épaisses ; elles permettent un examen rapide au cours de la fabrication. On les monte simplement dans une goutte d'eau que l'on dispose sur une lame porte-objet. On examine à un grossissement relativement faible. On ne recouvre d'une petite lamelle couvre-objet que si les coupes sont suffisamment minces et si on se sert d'un fort grossissement.

On obtient des coupes régulières et suffisamment minces pour permettre une étude détaillée en se servant d'instruments spéciaux désignés sous le nom de *microtomes*. Dans le commerce, on trouve un grand nombre de modèles de microtomes ; ils peuvent tous se ramener à deux catégories : chez les uns, le rasoir est mobile ; chez les autres, c'est la pièce à découper qui se déplace ; c'est à l'aide d'une vis que ces déplacements s'effectuent et ils s'opèrent soit à la main, soit automatiquement à l'aide d'un système de déclic. Le plus simple des microtomes est celui de Ranvier ; il est composé d'un tube creux, fileté à l'une de ses extrémités et servant d'écrou à une vis que l'on déplace à la main ; à l'autre extrémité, ce tube est fixé à une platine perforée en son centre ; dans cette cavité, on dispose le morceau de cuir que l'on entoure et que l'on fixe à l'aide de fragments de moelle de sureau bien sèche, propre et un peu serrée entre les doigts ; cette moelle sera ensuite mouillée avec le même liquide qui doit servir pour le rasoir ; la moelle gonflera et maintiendra solidement l'objet à couper. Dans d'autres microtomes, la pièce est solidement fixée dans un chariot qui se déplace en glissant le long d'un plan incliné. On peut, à l'aide d'un microtome, obtenir facilement des coupes d'environ 1/10 de millimètre. Pour avoir des coupes excessivement fines (5 à 10 μ), on est obligé de maintenir en place toutes les parties de la peau, en incorporant une substance intermédiaire qui constitue la masse à *inclusion*. Pour cette inclusion, on se sert soit de la gomme, soit de paraffine, soit de collodion ou d'un mélange de cire et d'huile (2). Le mode opératoire varie suivant la substance employée.

FIXATION DES ÉLÉMENTS DE LA PEAU. — Il est nécessaire, avant d'inclure les morceaux de peau, de *fixer* leurs éléments pour qu'ils ne subissent que de très faibles altérations au cours des différentes manipulations.

(1) Procter. *Leather Industries Laboratory book*, p. 244.

(2) Palmer. *Collegium* (1902), p. 325.

Cette fixation est obtenue en les plongeant pendant quelque temps dans des solutions de bichromate de potasse, d'acide chromique, d'acide picrique, de formaldéhyde, etc. Une solution de formaldéhyde commerciale, étendue de 20 fois son volume d'eau, convient dans la plupart des cas ; les morceaux de cuir, de petites dimensions, y séjournent trois à quatre heures et sont ensuite lavés à l'eau avant de subir l'inclusion.

Pour l'emploi des autres modes de fixation, se reporter aux traités de technique histologique (1).

INCLUSION A LA GOMME. — L'inclusion à la gomme s'obtient en plongeant des fragments de cuir, d'un centimètre cube au plus, dans une solution de gomme arabique de consistance sirupeuse. Après un séjour de 24 à 36 heures, on les passe très rapidement dans l'eau pour enlever l'excès de gomme et on les plonge dans de l'alcool à 90° qui coagule la gomme et durcit tout l'objet. Les tissus ainsi durcis sont coupés en étant toujours recouverts d'alcool. Les coupes obtenues sont lavées à l'eau pendant plusieurs heures pour enlever la gomme qui imprègne les tissus. On ne doit pas se servir de ce mode de durcissement lorsqu'on veut rechercher des microbes dans la peau, car il est très difficile d'obtenir une solution de gomme complètement aseptique.

INCLUSION AU COLLODION. — Avant de subir cette inclusion, les pièces seront tout d'abord déshydratées : pour cela, elles séjournent dans des alcools de concentration de plus en plus forte et seront maintenues pendant quelque temps dans l'alcool absolu. On les mettra ensuite dans de l'éther ordinaire où elles resteront au moins quatre à cinq heures. Les pièces seront ensuite placées dans des solutions de collodion de plus en plus épaisses où elles resteront au moins une semaine. A la fin des opérations, les objets sortant d'un collodion très sirupeux sont plongés dans un mélange à parties égales de chloroforme et d'essence de cèdre et sont éclaircis dans cette dernière essence. Les coupes sont obtenues en tenant le rasoir très oblique et en imprégnant d'essence de cèdre la lame du rasoir et l'objet. Cette méthode d'inclusion est très bonne mais demande beaucoup de temps.

INCLUSION A LA PARAFFINE. — Actuellement, on préfère l'inclusion à la paraffine ; pour des coupes de peau, on doit s'adresser à des paraffines très dures, fondant à 55° environ. Les pièces de petites dimensions, d'un demi-centimètre cube au plus, sont passées dans une série d'alcools de concentration croissante, jusqu'à complète déshydratation ; elles séjournent 3 à 4 heures dans l'alcool absolu puis sont placées 2 à 3

(1) Bolles Leo et Henneguy. *Anatomie microscopique* ; Böhm et Oppel. *Manuel de technique microscopique*, 2° édit.

heures dans du toluène ou du xylène. Finalement, les objets sont mis dans de la paraffine maintenue en fusion dans une étuve. Au bout de 3 à 4 heures, la masse est refroidie brusquement et l'on obtient un bloc renfermant le morceau de peau. Les coupes se font à sec, le rasoir se déplaçant parallèlement à lui-même. Les coupes obtenues sont disposées sur une lame préalablement recouverte d'une solution étendue d'albumine glycérinée (1) et étalées à une température de 45° environ. L'excès de liquide est enlevé au papier buvard, la lame est mise à sécher. La préparation étant bien sèche, on la chauffe à 60-65° pour amener la coagulation de l'albumine et par suite le collage des coupes contre la lame. La paraffine sera ensuite enlevée avec du toluène ou du xylène. On peut les monter directement au baume de Canada ou les passer par la série décroissante des alcools depuis l'alcool absolu jusqu'à l'alcool à 50° et finalement à l'eau distillée pour leur faire subir les colorations.

COLORATION DES COUPES. — Les coupes, obtenues par l'un des procédés précédents, peuvent être colorées, pour permettre de mieux distinguer les uns des autres les différents éléments. Plusieurs colorants (1) sont employés, nous n'en signalerons que quelques uns.

Le *picrocarmin* de Ranvier (2) s'obtient en versant du carmin, dissous dans de l'ammoniaque, dans une solution saturée d'acide picrique, jusqu'à saturation. On fait ensuite évaporer le liquide au bain-marie, jusqu'à ce que le volume soit réduit au 1/5. Après le refroidissement, il se produit un léger précipité de carmin dont on se débarrasse en filtrant. A la suite de l'évaporation prolongée, l'eau mère abandonne le picrocarmin à l'état solide, sous la forme d'une poudre cristallisée rouge d'ocre. Cette poudre doit être complètement soluble dans l'eau distillée. La solution qu'il convient d'employer est celle à 1/100.

Pour la coloration, on place une goutte de picrocarmin sur le porte-objet où se trouve la coupe non collée; on colore 24 heures dans la chambre humide; on absorbe ensuite le colorant avec du papier buvard. On recouvre la préparation d'une petite lamelle couvre-objet. On fait alors couler à la surface de l'eau glycérinée additionnée d'acide formique, et après deux jours, souvent seulement après une semaine, on la remplace par de la glycérine pure.

Les éléments du derme sont nettement caractérisés par le picrocarmin: les fibres élastiques sont d'un jaune canari; les fibres conjonctives sont roses.

La solution de *fuchsine acide* de Van Gieson est très utile pour la colo-

(1) Voir Traités d'histologie et de technique microscopique.

(2) Bohm et Oppel *loc. cit.* p. 93. Ranvier, *Traité technique d'histologie*,

ration des éléments dermiques. Elle s'obtient en ajoutant à 150 cmc. d'une solution saturée d'acide picrique, 3 cmc. d'une solution aqueuse concentrée de fuchsine acide. La coloration est faite au bout d'une à deux minutes ; on lave à l'eau teintée par la solution précédente, puis, pendant quelques minutes, dans de l'alcool à 90° additionné d'un peu de colorant. On lave rapidement avec de l'alcool à 90°, puis avec l'alcool absolu et le toluène et on monte au baume de Canada. Les fibres conjonctives sont colorées en rouge et la membrane hyaline prend une coloration orange bien nette.

Palmer (1) recommande de colorer avec le mélange d'Ehrlich-Biondi-Heidenhaim, formé d'un mélange de solutions aqueuses saturées de vert de méthyle, de fuchsine acide et d'orange, dans le rapport suivant :

100 cmc. d'orange
20 cmc. de fuchsine acide
50 cmc. de vert de méthyle (2)

Pour effectuer la coloration, on dilue une partie de la solution saturée dans 60 à 100 parties d'eau. On colore pendant 24 heures, après quoi on lave dans l'alcool, puis on traite par l'alcool absolu, le toluène ou le xylène, et on monte au baume de Canada.

Les parties attaquées par le tanin prennent une teinte verte, les parties non tannées une teinte plus ou moins rouge, couleur de rubis. Dans les peaux vertes, les fibres se colorent complètement en rouge, tandis que les éléments cellulaires se colorent en vert de différentes nuances. Palmer conseille d'aciduler très légèrement la solution colorante à l'aide d'acide acétique jusqu'au virage rose ; au sortir du bain colorant, les coupes seront mises quelques minutes dans une solution aqueuse de tanin.

MONTAGE DES PRÉPARATIONS. — Les coupes, colorées ou non, pour être examinées à tous les grossissements, sont placées dans une goutte d'une substance liquide appropriée et recouvertes d'une lamelle.

Pour un examen sommaire, le liquide choisi est l'eau ou encore de la glycérine étendue d'eau. Lorsqu'on veut avoir des préparations permanentes, on se sert soit de glycérine, soit de gélatine glycinée, soit de baume de Canada dissous dans le toluène ou le xylène.

Les préparations obtenues avec la glycérine seront bordées avec de la paraffine et la bordure sera recouverte d'un vernis spécial, le maschenlack par exemple, ou le bitume de Judée.

(1) *Collegium* (1902), p. 325 et 331.

(2) Il est préférable de se procurer directement ce mélange en poudre chez Grübler, à Leipzig.

La glycérine gélatinée est une gelée formée d'une certaine quantité de gélatine dissoute dans l'eau chaude et à laquelle on a ajouté une forte proportion de glycérine. Il existe plusieurs formules de ces glycérines gélatinées (1), nous signalerons celle de Kaiser : On laisse ramollir une partie de gélatine bien pure, pendant deux heures, dans 6 parties d'eau, et l'on ajoute 7 parties de glycérine et 1 0/0 d'acide phénique concentré. On chauffe pendant 10 à 15 minutes, en remuant tout le temps, jusqu'à ce que les flocons produits par l'acide phénique aient disparu. On filtre à chaud à travers du verre pilé fin, humecté et tassé dans un entonnoir.

Pour se servir de cette gelée, on en fait fondre une petite portion sur le porte objet en le chauffant légèrement, on y introduit alors l'objet préalablement imbibé d'eau ou de glycérine; on recouvre d'une lamelle et on laisse refroidir. Il convient de luter la préparation pour une conservation définitive.*

Le montage au baume de Canada dissous dans le xylène ne peut s'effectuer que lorsque les coupes ont été soigneusement déshydratées par l'alcool absolu et qu'elles ont été bien imprégnées de xylène. Le baume, une fois sec, donne des préparations très durables (2).

§ 5

ENNEMIS DES CUIRS

209. Insectes nuisibles au cuir. — Les cuirs verts et les cuirs fabriqués peuvent être la proie d'un certain nombre d'animaux et de végétaux.

Les plus redoutables ennemis des cuirs sont surtout les insectes (3), dont nous ne signalerons ici que les espèces déprédatrices les plus communes.

Les dégâts les plus considérables que l'on ait constaté dans les magasins de cuirs sont dus à de petits coléoptères appartenant aux

(1) Bolles Lee et Hennequy, *loc. cit.*, p. 270.

(2) Pour l'étude des fermentations et des agents qui les provoquent, voir : Duclaux, *Traité de microbiologie* : Lindner, *Mikroskopische Betriebskontrolle in den Garungsgewerbe*, 3^e édition.

(3) Eitner. *Insects enemies of leather. Leath. Trad. Rev.* (1899); Giard. *Bull. Soc. Entom. de France* (1901), p. 214. Pour les taons, varons, gales, voir p. 32 et suivantes ; voir également Bruel, *C. R., IV^e Congrès chim. appliq.*, t. I, p. 487 ; Ormerod, *Observations on warble fly or ox bot fly*, London (1894) ; Raillet, *Zoologie médicale*.

Dermestides; ces animaux sont devenus cosmopolites par suite des échanges commerciaux; ils jouissent d'une grande facilité de dissimulation; leurs larves se reconnaissent par leur corps couvert de touffes de poils.

Le genre *Dermestes*, dont le nom signifie « ver qui ronge les peaux », comprend un certain nombre d'espèces très nuisibles, parmi lesquelles nous citerons : — le *Dermestes lardarius*, bien reconnaissable par sa bande transversale brun clair; il attaque le cuir, formant des tunnels semblables à ceux que construisent les vers de terre dans le sol; il apparaît à l'état larvaire ou à l'état adulte surtout dans la portion sous-cutanée des cuirs verts, c'est pourquoi on le désigne sous le nom de *ver du lard*, sa larve se trouve de mai à septembre et l'insecte parfait en septembre; — le *Dermestes vulpinus* Fabr., long de 7 mm. et d'un beau noir, a été trouvé (1) pendant les mois d'été dans des peaux de chèvre emballées et emmagasinées; les larves, quoique visiblement plus abondantes sur le côté poil, commencent toujours leur attaque par le côté chair; elles criblent littéralement la peau de tunnels. La larve va subir ses métamorphoses dans les poils ou dans les replis de la peau. Les peaux crottées sont les plus attaquées.

Eitner signale que, pendant l'été de 1898, beaucoup de cuirs tannés en Australie et importés en Europe étaient perforés par de nombreux *Dermestidés* exotiques.

On rattache aux *Dermestides* l'Attagène des pelleteries (*Attagenes pellicio*), que l'on désigne encore sous le nom de *Dermeste des peaux*. C'est un petit coléoptère de 5 mm. de long et d'un noir brillant, tacheté seulement de deux points blancs. Sa larve ressemble beaucoup à celle des *Dermestes*, mais elle présente à l'extrémité postérieure du corps un picéau de poils; elle subit sa métamorphose vers fin août.

L'Anthrène des musées, petit coléoptère qui dévaste les collections d'histoire naturelle, attaque aussi les cuirs.

On a observé (2) des souliers confectionnés attaqués par une espèce de vrillette, l'*Anobium paniceum*; les semelles étaient criblées par des tunnels transversaux et verticaux. Ce petit coléoptère a 3 mm. de long, il est d'un marron fauve; sa larve a le corps court, blanc, charnu, renflé en avant et entièrement couvert de petits poils très fins.

La teigne des vêtements (*Tinea pallionella*), dont la larve est bien connue sous le nom de mite des vêtements, peut aussi ravager les cuirs. Les larves passent l'hiver à l'abri, dans de petits sacs, qu'elles fabriquent

(1) *Insect Life*, t. II, p. 64.

(2) *Insect Life*, t. IV, p. 403.

aux dépens des substances qu'elles ont attaquées; au mois de juin et juillet, elles se transforment en un petit papillon jaunâtre à reflets soyeux. Un certain nombre d'autres insectes commettent des dégâts plus ou moins importants dans les magasins à cuirs.

Pour la destruction de ces différents insectes, on a préconisé un certain nombre de procédés. Il convient, tout d'abord, que les magasins soient disposés dans des endroits aérés et surtout bien éclairés, car la plupart des insectes nuisibles affectionnent l'obscurité. Il est très utile de manier fréquemment les cuirs entassés, de les retourner, de les secouer et quelquefois même de les battre. Pour la destruction proprement dite, on peut employer différentes poudres insecticides; on a recommandé, pour les cuirs fortement attaqués, de les exposer aux vapeurs de sulfure de carbone, d'acide sulfureux, de pétrole, de benzine; mais la destruction complète est difficile à opérer.

210. Végétations des cuirs. — F. Hélier (1) a observé que les débris de cuir rejetés par les fabriques de chaussures deviennent rapidement la proie des agents de décomposition, aussi bien à l'état sec qu'à l'état humide. Dans ce dernier cas, les agents appartiennent aux champignons.

Le cuir abandonné à lui-même, à un état hygrométrique de 6 à 10 0/0 environ, est envahi en peu de temps par des légions de moisissures appartenant aux *Penicillium glaucum et griseum*, *Graphium macropodium* et beaucoup d'autres espèces, qui travaillent à leur tour à le désorganiser.

Si on sépare les unes des autres, par un moyen mécanique quelconque, les diverses fibres du derme et qu'on les soumette à une humidité de 50 0/0 environ, le terrain est préparé à recevoir des espèces d'un ordre supérieur, que l'on ne tarde pas à voir apparaître. Divers coprins de très petite taille se montrent d'abord, semblant jouer là le même rôle que dans la préparation du fumier destiné à recevoir le champignon de couche; ils enlèvent en quelque sorte l'acidité du milieu, pour permettre aux espèces supérieures de se développer. Parmi ces dernières, on peut citer: *Aleuria cerea*, *Tricharia* sp., *Coniophora puteana*, divers coprins, *Bolbitius* voisin de l'*hydrophilus*, *Psathyrella disseminata*, *Stropharia merdaria*, Polypore indéterminé; *Pleurotus chionens*.

Le cuir détérioré peut donc être utilisé comme milieu de culture.

Nous avons vu qu'au cours des opérations du tannage, les peaux pouvaient être envahies par de nombreuses moisissures et bactéries.

(1) Note sur quelques champignons vivant aux dépens du cuir. *Bul. soc. Mycol. de France*, t. XVIII (1902), p. 125.

Plusieurs substances ont été préconisées pour tuer les différents agents végétaux qui altèrent une partie du derme; mais il faut éviter que ces substances antiseptiques altèrent les fibres elles-mêmes et qu'elles fixent ces éléments, les empêchant ainsi d'être tannés.

Collin et Benoist (1) ont employé une solution de biiodure de mercure de 1/3.000; la quantité d'antiseptique à employer est variable suivant la richesse des milieux en substances fermentescibles. La force de l'antiseptique peut être presque décuplée par l'adjonction d'une trace d'acide minéral ou organique. Toute fermentation est ainsi supprimée, et les auteurs ont pu élever la température des bains de tannage à 34°, et réduire ainsi à quelques semaines les opérations, tout en ayant un rendement supérieur au rendement ordinaire. Le cuir tanné en présence de l'antiseptique conserve son immunité; il est à l'abri des accidents qui se produisent sur les cuirs tannés à la méthode ordinaire. Le biiodure de mercure n'a pas seulement la propriété de stériliser la peau, il forme avec les tissus gélatineux une combinaison insoluble ne contrariant pas le tannage.

Schmitz Dumont préconise le xanthogénate de potassium et le sulfure de carbone pour arrêter tout développement de microorganismes sans modifier les fibres du derme.

Ferdinand Jean (2) a recherché les moyens de stériliser la peau en soumettant des bandes de cuir en croûte à diverses solutions; ces bandes étaient ensuite suspendues dans des éprouvettes contenant un peu d'eau distillée et dont l'ouverture était fermée par un tampon de coton hydrophile; le tout était placé dans une étuve humide à 37° C.

Les essais ont compris :

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

N° 2. Cuir trempé dans une solution de 0 gr. 35 pour mille de bichlorure dans l'iodeure de potassium.

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

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

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

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

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

(1) Collin et Benoist. *Monit. quesn.* (1888), p. 500.

(2) F. Jean. Microorganismes et antiseptiques en tannerie, *C. R. IV^e Congrès chimie appliquée* 1902, t. I, p. 470

Le 8^e jour, les essais n^{os} 3 et 5 montrent des moisissures, le témoin en huile est également envahi ; le onzième jour, l'échantillon à l'iodure de mercure est seul parfaitement indemne et l'échantillon n^o 6 commence à montrer quelques moisissures. L'action de l'iodure de mercure paraît plus efficace que celle du formol au point de vue de l'asepsie.

§ 6

UTILISATION DES DÉCHETS DE TANNERIE

211. Fabrication de la colle gélatine à partir des résidus de tannerie. — Nous n'examinerons évidemment dans cette étude que la fabrication de la colle à partir de la peau et nous laisserons complètement de côté la préparation de la colle d'os.

MATIÈRES PREMIÈRES. — Les matières premières de la fabrication de la colle de peau, ou *colles matières*, sont constituées par la *carnasse*. La carnasse comprend les débris d'écharnage des différentes variétés de peaux, les têtes de veau, les rognures des pattes, les queues, etc.

Les carnasses de veau et, en particulier les têtes, fournissent les colles les plus estimées ; les carnasses de bœuf et de mouton donnent des produits de moins bonne qualité ; celles de cheval produisent des colles inférieures.

Si la fabrique de colle est à proximité des tanneries, les carnasses y sont amenées fraîches ; dans le cas contraire, les tanneurs les conservent d'abord dans des vieux pelains afin d'éviter la fermentation putride, puis ils les expédient aux fabriques de colle après les avoir généralement séchées.

Les carnasses peuvent également être expédiées après une simple dessiccation effectuée en évitant la putréfaction.

TRAITEMENT PRÉLIMINAIRE DES CARNASSES OU CHAULAGE. — Avant d'être soumises à l'action de l'eau chaude qui doit les transformer en gélatine, les carnasses subissent un traitement préliminaire ayant pour but :

- 1^o De prévenir ou d'empêcher la fermentation putride ;
- 2^o De les débarrasser des tissus musculaires et adipeux, du sang, des poils, etc.

Ce traitement consiste en un chaulage, qui s'effectue généralement avec un lait de chaux à 2 0/0 de chaux vive.

La durée du séjour de la carnasse dans le lait de chaux varie évidemment suivant sa nature et son origine.

On compte, en moyenne, de 15 à 20 jours pour la carnasse de veau ; 20 à 30 jours pour celle de mouton ; 30 à 40 jours pour celle de bœuf (1).

L'Administration prescrit d'opérer ce chaulage dans des cuves en maçonnerie et non en bois, munies de couvercles ; ces cuves sont pourvues d'une arrivée d'eau pour l'alimentation et d'un tuyau de décharge à bonde mobile pour la vidange.

M. Depérais (2) préconise le chaulage en tas à la place du chaulage en cuve. Pour cela, on imbibe les carnasses avec un lait de chaux très épais et on les dispose en tas qu'on abandonne pendant un temps variant de six semaines à deux mois. L'action de la chaux sur les tissus non collagènes s'effectue plus rapidement que dans les cuves et elle est complète. Ce mode opératoire ne serait probablement pas toléré à proximité des centres habités.

Fleck, puis Depérais, ont proposé de substituer la soude à la chaux pour la purification des colles-matières ; ils ont constaté que l'action était plus rapide, que la gélatine obtenue était de meilleure qualité et enfin que le rendement était notablement supérieur à celui que l'on obtenait dans le cas de la chaux.

2° LAVAGE. — Lorsque le chaulage est terminé, on procède au lavage, qui a pour but d'éliminer les substances non collagènes, rendues solubles par l'action de la chaux. Ce lavage doit être effectué avec une quantité d'eau aussi faible que possible, c'est pourquoi on fait généralement usage du foulon, ou encore de la machine à laver de Baux (3), ou, plus simplement, on l'effectue dans des cuves peu profondes, munies d'agitateurs à palettes.

Le lavage de la carnasse élimine une partie importante de la chaux qu'elle renfermait, mais, avant de procéder à la cuisson, il est nécessaire d'éliminer complètement cette chaux, qui réagirait sur la gélatine à chaud en la peptonisant, c'est-à-dire en lui enlevant sa propriété de se prendre en gelée par le refroidissement.

Pour obtenir ce résultat, on peut opérer de différentes manières :

1° Maintenir les carnasses exposées au contact de l'air dans un séchoir,

(1) D'après M. Fressonnet : *Bul. Synd. gén.* (1901), p. 158.

(2) Depérais, *Sulla fabbricazione della colla forte di pelle*. (Mémoire présenté à l'Institut d'encouragement de Naples).

(3) *Dict. Wurtz 2^e suppl.* t. IV, p. 682. (J. Dupont et G. Demoussy).

en les déplaçant souvent, de manière à transformer la chaux en carbonate qui est inoffensif.

2° Terminer le lavage des carnasses avec des jusées très aigrices et par conséquent très riches en acides organiques qui neutralisent la chaux en la transformant en sels solubles (Fleck).

3° Faire suivre le lavage d'un traitement à l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, puis d'un traitement avec une solution très faible de carbonate de soude (Depérais).

4° Plonger les carnasses dans une solution de chlorure d'aluminium (1), qui élimine la chaux à l'état de chlorure de calcium soluble, tandis qu'il se précipite de l'alumine gélatineuse qui reste en suspension dans le bain et que l'on élimine par un lavage à fond (Huët, Depérais).

Ce procédé convient particulièrement dans le cas où l'on substitue le traitement à la soude au chaulage.

3° Cuisson. — La cuisson constitue l'opération la plus délicate de la fabrication de la gélatine; on sait, en effet, que la gélatine perd la propriété de se prendre en gelée par le refroidissement lorsqu'on maintient sa solution à l'ébullition, par suite de la formation de produits très solubles dans l'eau. La cuisson doit donc se faire aussi rapidement que possible et chaque opération doit donc être pratiquée avec des carnasses aussi identiques que possible.

La cuisson est effectuée dans des chaudières en fer, ou mieux en cuivre, chauffées par de la vapeur sous pression circulant soit dans un double fond, soit dans un serpentín. La chaudière est munie à sa partie inférieure d'un tube de dégorgement pourvu d'un robinet.

La conduite de la cuisson peut s'effectuer de différentes manières, nous décrirons deux modes opératoires :

1^{er} mode (2). — « On détermine, au préalable, la quantité de matières nécessaires pour une opération. En général, on travaille avec au moins 500 kg. On commence par mettre les matières à macérer pendant deux jours dans l'eau froide (si la carnasse a été séchée après lavage), afin de les ramollir. Des ouvriers les transportent alors sur une toile métallique où ils éliminent les matières étrangères qui peuvent s'y trouver, en même temps qu'ils coupent les morceaux trop grands. Sortant de là, les matières sont mises à macérer à nouveau dans l'eau froide, à laquelle on ajoute de l'acide nitrique, environ 25 kg. pour 500 kg. de matières brutes, afin de neutraliser les traces de chaux qui peuvent subsister et de déterminer le gonflement de la substance. On lave ensuite à l'eau »

(1) Obtenue par réaction du chlorure de calcium sur le sulfate d'alumine.

(2) D'après M. Bourdilat voir *Dict. Wurtz. loc. cit.*

pure et on introduit les matières dans la chaudière. Les dimensions de cette chaudière doivent être telles, qu'elle ne contienne que les trois quarts environ des matières à traiter. Le reste est entassé au-dessus, en forme de pyramide. Afin que les carnasses ne viennent pas en contact avec le fond chauffé de la chaudière, un faux-fond percé de trous est placé à quelque distance de celui-ci. Il retient les matières, tout en laissant libre la circulation du liquide.

La chaudière étant ainsi garnie, on y amène l'eau et on commence à chauffer. Comme on l'a déjà dit, le but à atteindre est d'extraire le plus de produit possible dans le moins de temps et à aussi basse température que possible. La qualité du produit diminue, en effet, avec le temps et la température de chauffe. Or, si l'on se renferme dans ces deux conditions, on est obligé de n'extraire qu'une partie de la gélatine à chaque opération, et pour cela, de fractionner l'extraction, en soutirant le bouillon à des intervalles qu'indique l'expérience. La qualité du produit extrait va en diminuant à mesure que l'opération avance.

Afin de ne pas avoir des produits fractionnés à l'extrême, on profite de ce que, dès le 1^{er} soutirage, les matières partiellement épuisées ont beaucoup diminué de volume. On charge alors des matières neuves qu'on a préparées entre temps ; la deuxième fraction que l'on obtient ainsi est peu différente de la première, pourvu que la température ne se soit pas trop élevée. On peut même faire, en ajoutant de nouvelles matières, une 3^e extraction donnant un produit de bonne qualité, toujours en travaillant à une température modérée. Les trois bouillons ainsi obtenus sont limpides, à condition que la température ait été maintenue vers 44° pour les deux premières extractions, vers 38° pour la troisième.

On peut faire ensuite trois cuites, en opérant successivement à 63, 56 et 50° ; on obtient alors un produit coloré en jaune.

Enfin, en poussant jusqu'à l'épuisement des matières, et en montant vers 75°, on obtient un produit inférieur fortement coloré en brun.

La durée de l'extraction est d'environ 40 heures, ainsi réparties : 18 heures pour les premières cuites, 6 heures pour les secondes, 24 heures pour la troisième ».

Les bouillons gélatineux ainsi obtenus sont suffisamment concentrés pour faire prise par refroidissement.

2^e mode (1). — Avant d'introduire la carnasse dans la chaudière, on garnit le fond et les côtés de paille, pour empêcher la surchauffe de la matière et servir de filtre. Cette paille colore un peu la colle, aussi ne

(1) D'après M. Fressonnet, *loc. cit.*

peut-on l'employer pour la gélatine claire (la paille d'orge est moins colorante que la paille de seigle).

La chaudière est alors remplie de carnasses jusqu'à la partie supérieure, on verse de l'eau jusqu'à la ligne de feu et on chauffe au bois si possible. Au début, on doit chauffer doucement pour ramollir la matière, puis on pousse le feu davantage, pour atteindre l'ébullition, que l'on maintient pendant 3 ou 4 heures pour les carnasses de jeunes animaux et de 6 à 8 heures pour le bœuf, le cheval, etc.

Pendant la cuisson, on fait des essais sur une soucoupe refroidie ou une coquille d'œuf nageant sur l'eau froide; dès que la solution se prend en colle, on arrête le bouillon et on laisse reposer dans la chaudière où la colle commence à s'éclaircir. On peut déjà commencer à clarifier la colle en écumant la solution, ce qui permet d'éliminer la graisse, des savons calcaires, etc. La paille retient, pendant le soutirage, les poils, du savon calcaire, les matières non transformées, etc. On soumet ensuite la carnasse à une deuxième cuisson.

Remarque. — Les deux modes opératoires que nous venons de décrire, qui sont employés dans la petite industrie, fournissent immédiatement un bouillon gélatineux assez concentré pour faire prise par le refroidissement; on évite ainsi d'avoir à leur faire subir une concentration qui a une tendance à les colorer et à les altérer. On emploie souvent, dans les installations importantes, des procédés permettant d'extraire, dans une seule opération, toute la gélatine que peuvent fournir les matières; on est alors obligé, dans ce cas, de soumettre les bouillons à l'évaporation, à une température ne dépassant pas 70 à 75°. On fait alors usage d'appareils à évaporation rapide se rapportant à deux types distincts :

1° Les appareils appartenant au type du serpentín tournant. Ils se composent d'une bache en tôle contenant le bouillon, dans laquelle tourne lentement un organe creux, présentant une large surface et parcouru par un courant de vapeur à faible pression. Par suite de la rotation, le bouillon se trouve entraîné à l'état de couche mince, l'évaporation de l'eau se produit rapidement par l'action combinée de la chaleur et du courant d'air (appareils de Chenaillet, de Droux et de Morane aîné).

2° Les appareils à évaporation sous pression réduite à double ou à triple effet (appareils Yaryan) (1).

4° CLARIFICATION ET DÉCOLORATION. — Les bouillons gélatineux obtenus par l'une des méthodes précédentes sont plus ou moins colorés; ils

(1) J. Hochstetter. *Bul. Soc. Chim. du nord de la France* (1893).

contiennent des matières en suspension (carbonate de chaux, substances non transformées, etc.)

Si l'on veut seulement obtenir des colles fortes, on se contente de soumettre le bouillon à une simple clarification par repos. Pour cela, on emploie des cuves en bois, hautes et étroites, doublées extérieurement de plomb, garanties contre le refroidissement par une couche de bourre et chauffées par un serpentín placé à la partie supérieure, de manière à éviter les phénomènes de convection. Le bouillon est maintenu dans la cuve, à la température de 60°, jusqu'à ce que les matières en suspension se soient déposées; il suffit ensuite de le décanner.

Au lieu de laisser la clarification s'effectuer par repos, on peut faire usage de filtres tels que le filtre Philippe, les filtres de Bride et Lachauxmie (1), etc.

En dehors de la clarification par repos, on peut employer, pour arriver au même but, différentes substances, parmi lesquelles il convient de citer :

1° L'alun, à la dose de 0,3 à 1 gr. par litre de bouillon. Dans le cas de liqueurs riches en chaux, il y a formation de sulfate de chaux insoluble et d'alumine gélatineuse; cette alumine, en se déposant à la partie inférieure de la cuve, entraîne les matières en suspension.

2° L'albumine d'œuf; pour cela, on bat des blancs d'œuf avec de l'eau et on les verse, en agitant, dans le bouillon préalablement chauffé. L'albumine coagulée monte à la surface en entraînant les impuretés.

3° D'après Wagner, on peut précipiter la chaux au moyen de l'acide oxalique, puis les matières étrangères d'origine animale, à l'aide d'extraits de tanin ou de houblon.

Si l'on veut obtenir des gélatines tout à fait limpides et incolores, la clarification ne suffit pas et il faut avoir recours, en outre, à une décoloration; pour cela on peut faire usage :

1° Du noir animal, avec emploi de filtres analogues à ceux de la sucrerie, mais la filtration, dans ce cas, est très pénible; on peut cependant, d'après M. Heuze, obtenir de bons résultats, en employant un mélange de charbon de bois et de noir animal que l'on laisse en contact pendant 12 heures avec le bouillon. Il suffit ensuite de faire passer dans un filtre-pressé chauffé.

2° D'un mélange de poudre de zinc et d'acide oxalique (2).

Dans la plupart des cas, au lieu de décolorer les bouillons gélatineux, on préfère blanchir la carnasse avant la cuite, au moyen du chlorure de

(1) Voir *Dict. Wurtz*, 2^e suppl. t. IV, p. 146, (G. de Bechi).

(2) *Brev. all.* 48, 160.

chaux en présence d'acide chlorhydrique; on emploie dans ce but, pour 1000 kg. de carnasse :

100 litres d'eau ;
5 kg. de chlorure de chaux ;
40 kg. d'acide chlorhydrique.

On brasse énergiquement le tout et on laisse reposer 24 heures.

Au lieu d'effectuer le blanchiment au chlore, on peut faire usage de l'acide sulfureux, ou encore de l'acide sulfurique.

5° MOULAGE OU MISE EN FORMES. — On fait usage de moules en bois ou en zinc.

Les moules en bois ont une longueur de 1 mètre ; leur largeur est de 0 m. 25 en haut et de 0 m. 20 en bas ; leur profondeur est de 0 m. 15 ; ils sont pourvus, au fond, de rainures indiquant la largeur future des tablettes.

Les bacs en zinc sont préférables aux moules en bois, car leur nettoyage est plus facile et la séparation du bloc de colle solidifié s'effectue plus facilement.

Dans tous les cas, les moules sont remplis complètement avec le bouillon gélatineux clarifié, puis on abandonne au refroidissement. Si l'on fait usage de bacs en zinc, on les dispose sur le fond dallé d'un grand réservoir en maçonnerie dans lequel on fait circuler de l'eau froide, en maintenant le niveau de l'eau aux deux tiers de la hauteur des bacs.

La prise de la colle à consistance voulue s'effectue au bout de 14 heures.

Si l'on emploie des moules en bois, on a soin, avant de les remplir de bouillon, de les enduire de paraffine, de stéarine ou d'huile, pour faciliter la séparation de la colle. Le refroidissement s'effectue, dans ce cas, dans des caves fraîches.

6° DÉCOUPAGE. — En sortant des moules, les blocs de colle sont découpés en tablettes, à l'aide d'appareils spéciaux, marchant à la main ou au moteur. Les dimensions des tablettes obtenues sont :

Longueur...	23 cm. 5
Largeur.....	22 cm. 0
Épaisseur...	0 cm. 9

7° SÉCHAGE. — A ce moment de la fabrication, la colle contient environ 80 0/0 d'eau ; elle est conduite au séchoir, où elle est déposée sur des filets en ficelle tendus sur des cadres de bois.

Le séchage doit être conduit d'une manière lente et progressive ; en effet, au début, en raison de sa teneur en eau, la colle ne peut pas être

portée à une température supérieure à 15°, car elle se ramollirait et les cordes pénétreraient dans la matière. Au contraire, vers la fin de l'opération, on peut sans inconvénient porter la température vers 70 ou 75°.

Dans les installations un peu importantes, on fait usage de séchoirs fonctionnant d'une manière continue. Ce sont des sortes de tunnels, dans lesquels circulent, en sens inverse, un courant d'air chaud et les colles à sécher. Tels sont les dispositifs de Pécelet et de M. E. Farcot fils.

La colle ainsi séchée est terne ; pour lui donner un aspect brillant, il suffit de la tremper un instant dans l'eau chaude, de la brosser, puis de la reporter à l'étuve pendant 24 heures.

Après dessiccation, les dimensions des plaques sont alors :

20 cm. 8 ; 18 cm. 5 ; 0 cm. 6

leur poids est d'environ 300 gr.

212. Propriétés de la gélatine. — La gélatine se présente sous forme d'une masse amorphe, transparente, cassante.

Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther ; l'eau la gonfle à froid, sans la dissoudre, en formant une gelée qui se dissout à chaud pour se reformer à froid.

A froid, la glycérine dissout une petite proportion de gélatine ; la solubilité augmente avec la chaleur et les solutions se prennent en gelée par le refroidissement.

L'alun et le sulfate ferrique précipitent les solutions de gélatine si on les additionne auparavant d'un alcali pour déterminer la formation d'un sel basique. Le bichlorure de mercure donne un trouble qui disparaît au début par agitation, mais qui devient persistant par addition d'un excès de réactif. En présence de potasse et à chaud, la gélatine réduit le chlorure mercurique ; il se précipite du mercure.

Le chlorure de platine, les acides phosphotungstique et phosphomolybdique, l'iodomercureate de potassium, l'iodure ioduré de potassium, l'acide picrique, précipitent également la gélatine.

L'acide gallo-tannique et quelques autres tanins forment avec la gélatine des combinaisons insolubles et imputrescibles.

La gélatine est fortement lévogyre ; son pouvoir rotatoire diminue si la température s'élève, ou encore si on l'additionne d'un alcali ou d'un acide.

Le chlorure de sodium, le chlorure d'ammonium, l'azotate de potassium, l'acide azotique, l'acide acétique, ajoutés à une solution tiède de

gélatiné, lui font perdre la propriété de se prendre en gelée par le refroidissement (colle forte liquide).

Peptonisation de la gélatine. — La gélatine peut, sous diverses influences, se peptoniser, c'est à dire perdre la propriété de se prendre en gelée par le refroidissement.

Le chauffage des solutions de gélatine en tube scellé à 150° pendant quelques instants, ou l'ébullition à l'air libre pendant plusieurs heures, liquéfie la gélatine d'une façon définitive. Cette action est d'autant plus rapide que l'on part d'une gélatine plus pauvre en matières minérales (1),

Le corps qui prend ainsi naissance est identique au premier produit de la digestion gastrique et pancréatique de la gélatine (*gélatose*). De même, lorsque la gélatine est mise en contact pendant 24 ou 48 heures avec des solutions de sels neutres tels que les iodures et les chlorures alcalins, à la température de 40°, il se forme encore de la gélatose; c'est ce que MM. Dastre et Floresco appellent la *digestion saline* de la gélatine (2).

Un grand nombre de microbes peuvent également liquéfier la gélatine, tels sont le *vibron de Koch*, le *Micrococcus prodigiosus*, le *Bacillus pyocyaneus*, les *spirilles du fromage*, le *Trichophyton tonsurans*, etc. (3); cette liquéfaction s'opère alors par l'intermédiaire d'un ferment soluble.

213. Essai des gélatines et colles fortes. — 1° **DOSAGE DE L'EAU.** — On pèse une certaine quantité de colle et on la sèche à l'étuve à 120° jusqu'à poids constant, ce qui exige environ 6 heures. La perte de poids donne la quantité d'eau. Cette détermination présente un intérêt spécial dans le cas des colles, car la présence des corps étrangers restreint la force d'absorption de la colle pour l'eau.

2° **DOSAGE DE LA GÉLATINE.** — *Méthode de Greger.* — On dissout un poids connu de colle dans 20 parties d'eau bouillante et, après refroidissement, on y ajoute un excès d'une solution de tanin au 1/20. Le précipité jaune de tannate de gélatine est recueilli sur un filtre, lavé et desséché. On le détache du filtre, on le sèche à 120° et on le pèse. Son poids, multiplié par 2,325, donne la proportion de gélatine.

Méthode de Risler-Beunat. — On emploie deux liqueurs renfermant, l'une, 10 gr. de tanin par litre; l'autre, 10 gr. de colle de poisson et

(1) Nasso. *Maly's Jahresh.*, t. XIX, p. 32

(2) *Compt. Rend.*, t. CXXI, p. 615.

(3) Cl. Ferme. *Arch. f. Hygiène*, t. X, p. 1. et *Maly's Jahresh.*, t. XX, p. 451; Lander, Branton et A. Macfayden. *Proc. Roy. Soc.*, t. XLVI, p. 542 et *Maly's Jahresh.*, t. XX, p. 453.

20 gr. d'alun. On détermine le titre de la première solution par rapport à la seconde, puis on étend la solution de tanin de la quantité d'eau voulue pour que les deux liqueurs se saturent exactement.

Pour faire un essai, on dissout 10 gr. de la colle à examiner et 20 gr. d'alun dans un litre d'eau ; le mélange est chauffé jusqu'à l'ébullition, puis on en prélève 10 cmc. ; on ajoute 10 cmc. de la solution tannique et on agite fortement ; au bout de quelques minutes, il se forme un précipité. On ajoute 1 cmc. de la colle à essayer et l'on filtre, on ajoute encore 1 cmc. et on filtre ; et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble. Le nombre de cmc. ajoutés indique finalement la proportion de gélatine.

Méthode F. Jean (1). — On précipite la liqueur de gélatine avec un excès de tanin, puis on titre l'excès de tanin.

Pour cela, on fait gonfler dans l'eau froide, 1 gr. de la gélatine à essayer, on achève la dissolution au bain-marie et on étend d'eau de manière à faire 100 cmc. à la température de 35°. On prélève 10 cmc. de liquide, on les additionne de 10 cmc. d'une solution de tanin pur à 1 0/0 et le tout est agité avec 5 gr. de chlorure de sodium et 1 gr. de bicarbonate de soude pour insolubiliser le tannate de gélatine. On filtre sur un papier à filtration rapide, sans plis, et on recueille le liquide filtré dans un vase portant deux traits de jauge à 45 cmc. et à 60 cmc. Le précipité et le filtre sont lavés avec de l'eau salée marquant 23° Bé, jusqu'à ce que le liquide arrive au premier trait de jauge. On verse alors goutte à goutte une solution d'iode titré, contenant 4 gr. d'iode par litre, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange iodo-tannique portée sur un papier frotté avec de l'amidon en poudre, laisse une trace bleue. On ajoute alors de l'eau distillée jusqu'au second trait de jauge, et on continue à verser la solution d'iode jusqu'à ce qu'une nouvelle touche produise une tache légèrement bleue.

Connaissant le titre de la solution d'iode par rapport à 0 gr. 01 de tanin pur (voir p. 317), on calcule le tanin en excès, qu'on retranche du tanin total et l'on a ainsi la quantité de tanin précipitée par la gélatine. D'après les expériences de l'auteur, 100 parties de tanin correspondent à 88 p. 5 de gélatine ou 100 p. de gélatine à 112 p. 9 de tanin.

ESSAI MÉCANIQUE DES COLLES. — Dans les arsenaux allemands, pour l'essai mécanique des colles, on fait bouillir 250 gr. de colle avec 500 cmc. d'eau, jusqu'à ce que le mélange ait perdu la moitié de son poids, puis on réunit avec la colle ainsi préparée, deux baguettes de bois obtenues

(1) *Congrès de chimie appliquée* (1896).

en coupant par le milieu un morceau de bois de 420 mm. de long sur 40 mm. de côté. On laisse sécher pendant 3 jours à 20°, puis, dans l'une des moitiés du morceau, on fait un trou, au milieu, à la distance de 180 mm. du joint. Par ce trou, on passe un boulon qui, à son extrémité, supporte un plateau de balance. Le morceau de bois est fixé par son autre extrémité, à quelques millimètres de la ligne de collage ; on ajoute alors des poids sur le plateau jusqu'à ce que la rupture se produise.

Le poids de rupture doit être d'au moins 70 kg.

214. Cornes. — Les cornes se présentent par quantités relativement faibles dans les tanneries, aussi sont-elles livrées directement par les tanneurs aux marchands en gros.

Aux cornes des bœufs de l'Amérique du Sud, de même qu'à celles des buffles, on donne ordinairement sur place une forme plus marchande, en détachant avec la scie les extrémités pleines qui sont d'un prix plus élevé et en aplatissant en plaques les parties creuses.

215. Poils et bourres. — Les poils provenant de l'épilage des peaux de bœuf, de veau, de chèvre, etc., désignés encore sous le nom de bourres, sont utilisés pour la fabrication des tapis, du feutre, comme rembourrage dans les objets de literie ou d'ameublement à bon marché.

Ils sont livrés par les tanneurs après avoir été lavés à fond, pour les débarrasser de la chaux et des autres impuretés ; ils sont ensuite séchés.

Le lavage s'effectue généralement dans des cuves munies d'agitateurs à palettes (fig. 94), ou dans des paniers, ou enfin dans des foulons.

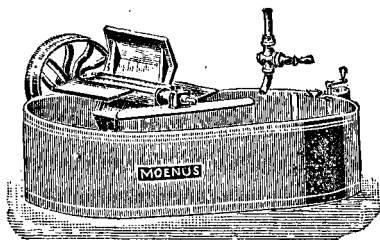


Fig. 94. — Machine à laver la bourre.

La dessiccation peut être réalisée, d'abord, à l'aide de machines à force centrifuge (fig. 95) qui éliminent la majeure partie de l'eau retenue par la bourre après le lavage,

Le séchage est alors terminé dans une étuve, ou à l'aide d'une machine spéciale, composée essentiellement d'un tamis transporteur sans fin renfermé dans une caisse métallique et sur lequel on place la bourre ;

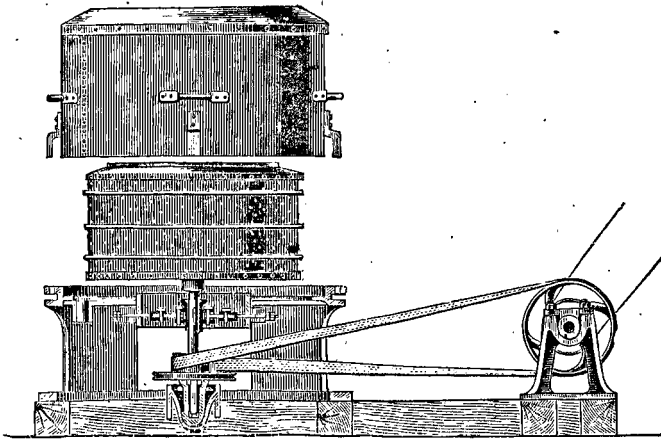


Fig. 95. — Machine Mœnus à force centrifuge pour le séchage de la bourre.

la caisse métallique est chauffée à l'aide de tuyaux de vapeur. La dessiccation est d'ailleurs activée par des ventilateurs disposés au-dessus du tamis.

La bourre séchée est comprimée à la presse hydraulique puis livrée sous forme de ballots.

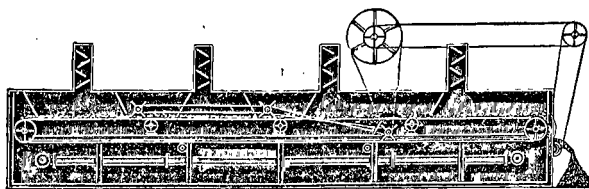


Fig. 96. — Machine à sécher la bourre.

Les bourres provenant de l'épilage à l'échauffe des peaux de bœuf sont généralement employées comme engrais azotés.

216. Laine. — On sait que le délainage des peaux de mouton est presque exclusivement effectué à Mazamet (voir p. 40) par des industriels qui livrent la laine propre aux cardeurs et aux peigneurs.

Ce délainage comprend :

1° *Le trempage*, qui rend à la peau sa souplesse primitive, et qui s'effectue dans de grands bassins en ciment remplis d'eau ;

2° *Le sabrage*, qui consiste en un peignage grossier de la laine, sur la peau même, pour enlever les chardons et paralléliser les fibres, en même temps qu'un courant d'eau enlève le suint soluble à l'eau et les matières terreuses. Le sabrage s'effectue à l'aide de machines (*sabreuses*), qui se composent d'un tambour cylindrique armé de lames de fer dentées tournant à 180 tours par minute et frolant une bande de caoutchouc sur laquelle glisse la peau ; un jet d'eau complète le nettoyage.

Les eaux s'échappant de la sabreuse sont filtrées sur une grosse toile métallique qui retient les chardons et la laine arrachée. Ces résidus portent le nom de sabrages, ils sont soumis à l'*épaillage chimique*, qui élimine les substances d'origine végétale.

Les peaux sortant du sabrage sont trempées dans l'eau pendant 5 ou 6 heures pour les humidifier uniformément, puis elles passent à l'étuvage ou échauffe.

3° *Etuvage ou échauffe*. — Il s'effectue comme nous l'avons indiqué à l'article épilage (voir p. 90).

4° *Méjanage*. — Il consiste à classer les peaux suivant la longueur et la finesse de la laine.

5° *Pelage*. — Il s'effectue à l'aide des couteaux à délainer ou du peloir (voir p. 114).

Le pelage fournit une laine humide, débarrassée des chardons, de la terre et du suint soluble ; mais, elle contient la matière grasse du suint, qui est insoluble dans l'eau.

Cette variété de laine porte le nom de *pelade*.

La pelade peut être dégraissée immédiatement à la soude, sans séchage préalable, pour donner du *lavé à fond direct*.

La pelade peut être séchée sans dégraissage et devient du *lavé à dos* ; celui-ci renferme donc la laine et la graisse.

Enfin le lavé à dos peut être dégraissé à la soude, puis séché, pour devenir du *lavé à fond relavé* qui a une plus value sur le lavé à fond direct.

Le dégraissage des laines s'effectue avec des solutions de soude Solvay à la température de 60° C. ; on rince ensuite dans un fort courant d'eau propre, on essore, puis on sèche au séchoir. Celui-ci est formé par une grande salle, dont le plancher est constitué par une toile métallique sous laquelle arrive un courant d'air chaud.

217. Saumures. — Les tanneurs ne retirent généralement aucun parti du sel contenu dans les saumures et les eaux de trempé.

Cependant, d'après F. Jean (1), ces eaux résiduaires contiennent de 20 à 25 0/0 de sel et de 7 à 8 0/0 de matières albuminoïdes azotées. D'après le même auteur, le traitement de ces saumures, en vue d'en extraire le sel, serait très simple; il suffirait de porter le liquide salé à l'ébullition pour coaguler les matières organiques albuminoïdes qui, séparées par un tamis, puis soumises à la presse et séchées, constitueraient un engrais très riche en azote, aussi assimilable que le sang desséché.

Les saumures, débarrassées des matières albuminoïdes, maintenues à l'ébullition dans des chaudières plates, laisseraient déposer un sel blanc qui, égoutté et séché, pourrait être employé de nouveau au salage des peaux.

218. Tannée. — Le tan épuisé, ou tannée, constitue le déchet le plus important des tanneries faisant usage de l'écorce de chêne.

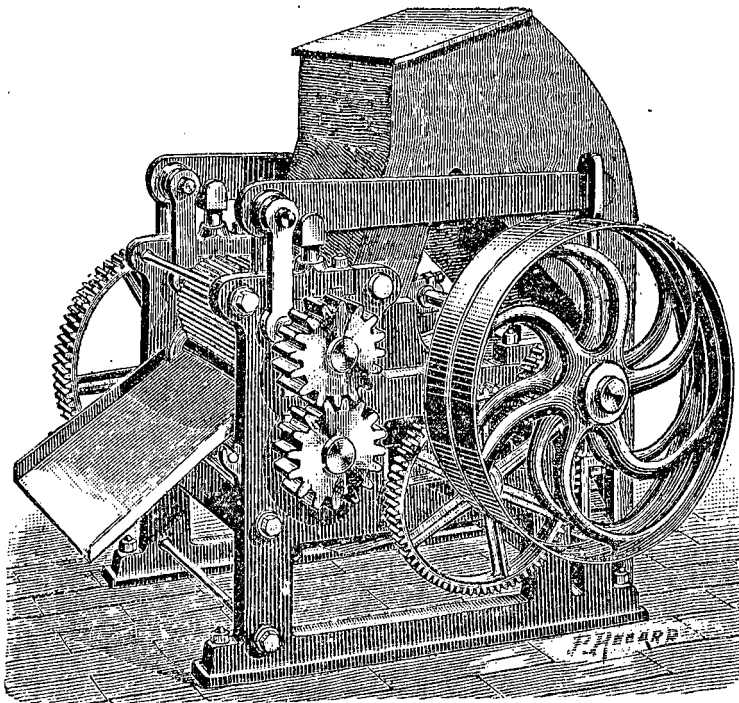


Fig. 97. — Presse à sécher la tannée (Tourin)

(1) *Industrie des cuirs et des peaux*, p. 106.

La tannée est utilisée comme combustible.

A sa sortie des fosses à jus, la tannée contient 70 0/0 d'eau et elle est trop humide pour pouvoir être utilisée directement ; c'est pourquoi on la soumet tout d'abord à l'action d'une presse, ayant pour but d'éliminer la plus grande partie de l'eau qu'elle renferme. Cette presse (fig. 97) se compose essentiellement de deux cylindres tournant en sens inverse et entre lesquels passe la tannée que l'on introduit à l'aide d'une trémie. Le cylindre supérieur est cannelé, celui qui est en dessous est lisse.

Au sortir de la presse, la tannée ne contient plus que 45 0/0 d'eau ; par exposition au contact de l'air, on arrive facilement à ramener sa teneur en eau à 25 0/0.

En supposant la tannée à 70 0/0 d'eau, 100 kg. de tannée contiendront 70 kg. d'eau, 27 kg. de ligneux et 3 kg. de cendres ; en admettant que le ligneux dégage en brûlant 3.900 cal., on en conclut que le pouvoir calorifique de cette tannée est égal à 629.

Si la tannée a été passée à la presse, elle ne contient plus que 45 0/0 d'eau et son pouvoir calorifique est égal à 1677 ; si enfin elle ne renferme plus que 25 0/0 d'eau, après dessiccation à l'air, le pouvoir calorifique devient égal à 2500 (1).

On voit donc combien il est avantageux de faire usage de tannée aussi sèche que possible ; en particulier, l'emploi de la presse détermine une augmentation de pouvoir calorifique compensant largement l'amortissement de cet appareil et le prix de la force motrice nécessaire pour l'actionner.

On a calculé que 1.250 kg. d'écorce de chêne fraîche pouvaient rendre 1000 kg. de tannée utilisable comme combustible, correspondant, comme chauffage, à 800 kg. de bois ou à 270-300 kg. de charbon.

Une machine à vapeur de 12 chevaux consomme à l'heure, 12 kg. de tannée par cheval (2).

Les foyers spéciaux employés pour brûler la tannée doivent présenter une grande surface de grille ; ils doivent permettre l'élimination facile des cendres et enfin leur alimentation doit s'effectuer d'une manière automatique et continue (3).

Remarques. — I. Le chauffage des ateliers de tannerie et de corroierie est généralement obtenu au moyen de poêles spéciaux brûlant la tannée (fig. 98).

II. — On confectionne quelquefois des briques avec de la tannée et

(1) Jossier. Etude sur le séchage. *Bul. Synd. gén.* (1900), p. 191.

(2) *H. a. C.* (1899). p. 147.

(3) Voir Jossier, *loc. cit.*, p. 194.

de l'argile ; à la cuisson, la tannée se carbonise en déterminant des vides, qui rendent ces briques très légères.

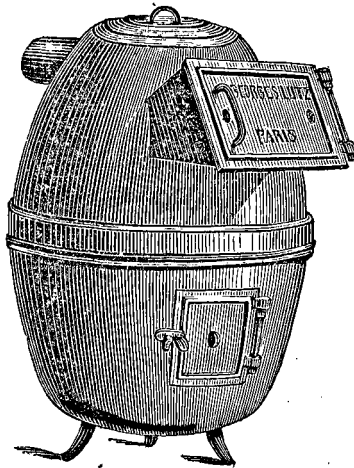


Fig. 98. — Poêle à tannée.

La tannée peut être également employée, sous forme de mottes, comme combustible dans des foyers ordinaires.

III. — La tannée fournit jusqu'à 10 0/0 de son poids de cendres. Ces cendres contiennent 4,08 0/0 d'acide phosphorique et 1,77 0/0 de potasse (Brillé et Dupré); elles peuvent donc être utilisées comme engrais.

219. Déchets de cuir. — Les déchets de cuirs gras sont soumis à un traitement spécial ayant pour but d'extraire les graisses qu'ils renferment ; ils sont ensuite torréfiés légèrement, pulvérisés, et utilisés dans la préparation des engrais azotés.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
ABRÉVIATIONS	7

CHAPITRE I. — ÉTUDE DES PEAUX

1. — COMMERCE DES PEAUX

Origine des peaux employées en tannerie	9
Abat des animaux.	13
Habillage ou confection de la dépouille.	16
Causes de la variation de la dépouille	21
Conservation des peaux	22
Peaux de pays	22
Peaux étrangères	24
Essai des peaux brutes	26
Défauts de la peau	27
Examen et classement des peaux.	29
Gros Bovidés.	30
Veaux.	39
Moutons	40
Cheval	42

2. — PROPRIÉTÉS DE LA PEAU

Structure de la peau	43
Derme ou chorion.	45
Epiderme.	48
Chimie des éléments constitutifs de la peau	56
Derme.	56
Epiderme et productions épidermiques.	62
Putréfaction de la peau	63
Gonflement de la peau.	66
Action des bases et des acides sur le gonflement.	69
Action de la formaldéhyde sur le gonflement	71
Action de l'alcool	71
Action du sel marin	73
Appendice.	74

CHAPITRE II. — PRÉPARATION DES PEAUX POUR LE TANNAGE

GÉNÉRALITÉS	77
-----------------------	----

1. — REVERDISSAGE

	Pages
Reverdisage à l'eau	78
Procédés mécaniques employés pour activer le reverdisage.	80
Substances employées pour activer le reverdisage	82

2. — ÉPILAGE

Différents procédés d'épilage	84
Épilage à l'échauffe.	85
Variations dans les résultats obtenus par l'échauffe.	89
Mise en pratique de l'épilage à l'échauffe	90
Épilage à la chaux ou pelanage	93
Chaux	93
Mise en pratique du pelanage	94
Composition des bains de pelanage ayant servi	98
Action de la température sur le pelanage	100
Action de la chaux sur les corps gras contenus dans la peau	101
Procédé de MM. J. et E. Pullmann	101
Essai de la chaux	103
Épilage aux sulfures alcalins et alcalino-terreux.	104
Essai du sulfure de sodium	105
Propriétés du sulfure de sodium	106
Mise en pratique et théorie de l'épilage au sulfure de sodium	107
Épilage aux sulfures d'arsenic	109
Orpin naturel de Perse et de Chine	109
Orpin artificiel	109
Mode d'emploi de l'orpin, théorie de son action	111
Essai de l'orpin	112
Séparation de la laine et des poils	114

3. — ÉCHARNAGE ET DÉGRAISSAGE

Echarnage	116
Dégraissage.	118

4. -- PURGE DE CHAUX

Généralités	191
Élimination de la chaux par les procédés chimiques	121
Élimination de la chaux par les confits d'excrément.	125
Actions comparées des confits de crotte et des confits de fiente	125
Causes de l'activité des confits;	127
Variations dans l'activité des confits;	132
Altérations des confits	133
Confits artificiels	135
Élimination de la chaux par les confits de son et de paille d'avoine.	138
Confits doux et confits aigres	138
Fermentation du son	138
Action des confits de son sur la peau	140
Emploi des confits de son	141
Causes des variations des confits de son	141
Accidents produits par les confits de son	142
Confits combinés	144
Autres variétés de confits	145
Confit Noerdlinger	145
Confit Eitner	146

CHAPITRE III. — TANIN ET MATIÈRES TANNANTES

1. — GÉNÉRALITÉS

	Pages
Définition	149
Classification des tanins	150
Le tanin dans le règne végétal	152

2. — PRINCIPALES MATIÈRES TANNANTES VÉGÉTALES

Ecorces de chêne.	156
Principales variétés de chênes à écorces	158
Propriétés de l'écorce de chêne.	163
Variations dans la richesse des écorces.	165
Différentes variétés d'écorces	166
Exploitation des écorces.	167
Séchage des écorces.	169
Ecorces du chêne vert	169
Ecorce à tan de chêne liège.	170
Ecorces de chêne Kermès	171
Ecorces de sapin et de pin	171
Ecorce d'hemlock.	173
Ecorce d'aulne	174
Ecorce de saule	174
Ecorce de bouleau	175
Ecorce de mimosa	175
Ecorce de manglier	178
Bois de chêne	179
Bois de châtaignier	180
Bois de quebracho	181
Canaiigre	182
Sumacs	185
Sumac de Sicile	186
Sumac d'Espagne	189
Sumac de Venise	189
Sumacs d'Amérique	189
Sumacs de France.	190
Sumac de Suède	190
Sumac du Cap	190
Lentisque.	191
Tamarix ou Brusca	192
Valonées	193
Algarobilles	196
Dividivi.	197
Teri ou Tari.	198
Myrobolams	198
Noix de galle	201
Knoppern	202
Rove	203
Cachous	204
Gambiers	206
Kinos	208

3. — CHIMIE DES TANINS

Action de la chaleur sur les tanins.	209
Caractères analytiques du pyrogallol ou acide pyrogallique	209
Caractères analytiques de la pyrocatechine.	211

	Pages
Décomposition des tanins par les acides dilués	211
Propriétés et caractères analytiques de l'acide gallique.	212
Propriétés et caractères analytiques de l'acide ellagique	213
Propriétés des phlobaphènes	215
Sur la présence du sucre dans les végétaux tannants.	216
Préparation des tanins à l'état de pureté.	217
Premier procédé (Pelouze)	217
Deuxième procédé.	217
Troisième procédé (Villon)	218
Quatrième procédé (Trimble)	218
Cinquième procédé (Sisley).	219

4. — ÉTUDE DES PRINCIPAUX TANINS

Acide gallo-tannique	221
Constitution.	221
Propriétés	222
Acide ellago-tannique.	223
Acide cachou-tannique.	224
Constitution.	226
Acide querci-tannique	226
Acide québracho-tannique	228
Tanin du sumac	229
Tanin du bois de chêne	229
Tanin du bois de châtaignier	230

5. — FERMENTATION DES JUS TANNANTS

Généralités	230
Fermentation gallique.	231
Travaux d'Haenlein	235
Travaux d'Andreasch	238
Bactéries de putréfaction.	238
Bactéries d'eau et d'air	240
Agents de fermentation proprement dits.	242

CHAPITRE IV. — FABRICATION DES EXTRAITS RECHERCHE QUALITATIVE DES MATIÈRES TANNANTES DOSAGE DU TANIN

1. — FABRICATION DES EXTRAITS

Matières premières	245
Trituration et broyage	245
Épuisement des matières tannantes	247
Influence de la température.	248
Influence de la durée de l'épuisement.	249
Influence de la pression	250
Influence de l'eau	252
Appareils d'extraction	254
Extraction sans pression.	255
Extraction sous pression.	260
Clarification et décoloration des jus.	260
Concentration des jus	263
Fabrication de l'extrait de châtaignier.	265

2. - RECHERCHE QUALITATIVE DES MATIÈRES TANNANTES

	Pages
Tableaux synoptiques de Procter.	269
Réactifs	269
Tableau I.	273
Tableau II	274
Tableau III	275
Tableau IV	276
Tableau V	277
Tableau VI	278
Tableau VII	278
Tableau VIII.	279
Tableau IX	280
Tableau X	280
Tableaux d'Andreasch	282
Réactions des tanins des écorces de chêne	286

3. - DOSAGE DU TANIN

Généralités	287
Premier groupe : Méthodes basées sur l'absorption du tanin par la colle de poisson, la gélatine, les cordes à violon, le parchemin, la peau fraîche, la poudre de peau	288
Deuxième groupe : Méthodes basées sur la précipitation du tanin à l'aide de sels métalliques ou des alcaloïdes	289
Troisième groupe : Méthodes basées sur l'absorption de l'oxygène libre par le tanin	291
Quatrième groupe : Méthodes basées sur les propriétés réductrices des tanins	291
Cinquième groupe : Méthodes mixtes (combinaison des méthodes appartenant aux groupes précédents).	292
Causes d'erreur.	294
Méthode d'analyse des substances tannantes établie par l'Association des chimistes de l'industrie du cuir	296
I. Prise d'échantillon	296
II. Préparation des échantillons pour l'analyse.	297
III. Préparation de l'infusion	297
IV. Déterminations analytiques.	299
V. Etablissement des résultats.	301
Notes complémentaires sur la méthode précédente.	302
I. Appareils employés pour l'épuisement des matières tannantes solides	302
II. Influence de la température d'extraction sur les résultats en tanin assimilable	304
III. Préparation de la poudre de peau	305
2^e méthode de dosage du tanin par la poudre de peau (méthode Palmer)	306
3^e méthode de dosage du tanin par la poudre de peau ; méthode américaine par agitation (Shake method)	307
Méthode de Lowenthal.	309
1 ^o Préparation des liqueurs.	309
2 ^e Mode opératoire	309
Modification de Hunt	310
Relations entre les résultats des dosages de tanin effectués par les méthodes au permanganate et les méthodes à la poudre de peau	311
Méthode de Carpeni modifiée par Sisley.	314
Méthode de F. Jean.	317
Détermination de la richesse des matières tannantes par l'acromètre (Méthode de J. von Schroeder).	320
Principe	320

	Pages
Détermination de la force des jus	320
Ecorce de chêne	323
Ecorce de pin	324
Valonées	325
Myrobolams	326
Ecorce de mimosa	327
Divi-divi	328
Algarobilles	329
Sumac	330

4. — DOSAGE DU SUCRE DANS LES MATIÈRES TANNANTES ET LES EXTRAITS

Généralités	331
Méthode de dosage du sucre	333
Tables	336

5. — RICHESSE EN TANIN ET EN SUCRE DES PRINCIPALES MATIÈRES TANNANTES

Ecorces	339
Bois tannants	344
Racines tannantes	348
Feuilles tannantes	349
Fruits tannants	351
Excroissances végétales	355
Sucs tannants	355

CHAPITRE V. — TANNAGE AU TANIN

1. — THÉORIE DU TANNAGE

Fixation du tanin par la peau	357
Influences susceptibles de modifier la nature et la durée du tannage.	360
1 ^o Influence du gonflement	361
2 ^o Influence du mouvement	362
3 ^o Influence de la température	362
4 ^o Influence de la concentration	362
5 ^o Influence des agents chimiques	363
6 ^o Action de l'électricité	364

2. — PRINCIPAUX PROCÉDÉS DE TANNAGE

Tannage en fosse.	366
I. Basserie	367
Examen des jusées	368
II. Refaisages	370
III. Mise en fosse	370
Tannage aux extraits	372
a. Tannage aux extraits seuls	372
b. Tannage mixte	374
Emploi des extraits sulfités	374
Tannage au sumac	375
Transformation des cuirs en croûte en cuirs marchands	376

3. — RENDEMENTS

Rendement commercial ou économique	377
---	-----

	Pages
Rendement normal de fabrication	377
Relations entre le poids de la peau brute et le poids de la tripe	378
Relations entre le poids du cuir fabriqué et le poids de la tripe	380
Rendement rapporté au poids de la substance dermique.	381
Dosage de la substance dermique dans le cuir fabriqué.	381
Coefficient de rendement.	384
Degré de tannage	385
Contrôle de la marche du tannage basé sur le dosage de l'azote dans le cuir	385
Tableau I (tannage à l'écorce de chêne)	387
Tableau II (tannage employé dans l'ouest de l'Angleterre)	388
Tableau III (méthode moderne du tannage mixte).	389

4. — ÉTUDE COMPARATIVE DES DIFFÉRENTES MATIÈRES TANNANTES

Puissance de fixation par la substance dermique	390
Qualité du cuir obtenu.	393
Imperméabilité	393
Résistance à la traction	394
Couleur du cuir.	394

5. — ANALYSE COMPLÈTE DES CUIRS

Préparation du cuir pour l'analyse.	396
Détermination de la teneur en eau	396
Détermination de la teneur en cendres et recherche de la charge du cuir	397
Détermination de la teneur en graisse	398
Détermination des matières extractives	399
Détermination de la teneur en cuir proprement dit.	399
Teneur du cuir proprement dit en tanin et substance dermique.	400
Déterminations complémentaires	400
1° Dosage de l'acide sulfurique libre dans le cuir.	400
2° Dosage des matières sucrées dans le cuir	402
3° Résistance à la traction, à la cassure et à l'usure	403
4° Détermination de l'épaisseur des cuirs	404
5° Détermination de la surface des cuirs	405
Exemples d'analyses de cuirs	407

CHAPITRE VI. — TANNAGE MINÉRAL

1. — HONGROYAGE

Fabrication des cuirs hongroyés.	413
Action de l'alun et du sel sur la peau	415
Essai de l'alun	417
Analyse des bains de hongroyage.	417

2. — MÉGISSERIE

Fabrication des cuirs mégissés	419
Théorie de la mégisserie.	420
Analyse des jaunes d'œuf.	422
Tannage à l'alun combiné	425
Action combinée de l'alun et du tanin	426
Principales applications du tannage combiné	426

3. — TANNAGE AU CHROME

	Pages
Généralités	429
Procédés à deux bains	433
Principe	433
Procédé Augustus Schultz	434
Mise en pratique du procédé Schultz	437
Utilisation des vieux bains de bichromate	439
Modifications du procédé Schultz	440
Emploi des sels cuivreux	440
Emploi des sels ferreux	441
Emploi des arsénites alcalins	442
Emploi de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins	442
Emploi de l'acide hydrosulfureux	443
Emploi de l'hydroxylamine	443
Emploi de l'acide nitreux	444
Emploi de l'eau oxygénée	444
Emploi des sels d'aniline	445
Emploi de l'acide lactique	445
Emploi du courant électrique	446
Procédés à un bain	447
Principe	447
Procédé Martin Dennis	448
Procédé Heinzerling	450
Procédé Adler	451
Procédé de Benda	451
Procédé Procter	452
Action des solutions de carbonates alcalins sur les solutions d'alun de chrome	454
Tannage à l'aide de l'alun de chrome	455
Absorption des sels de chrome basiques par la peau	456
Mise en pratique du tannage à un bain	460
Comparaison entre les méthodes de tannage à deux bains et à un bain	461
Tannage au chrome combiné	462
Méthodes analytiques se rapportant au tannage au chrome	463
I. Essai du bichromate de potasse ; titrage des solutions de ce sel	463
II. Dosage de l'acide chromique libre en présence du bichromate de potasse	465
III. Dosage du chrome dans les solutions de sels de chrome	467
IV. Dosage du chrome dans les cuirs tannés au chrome	467

CHAPITRE VII. — TANNAGE A L'HUILE

1. — MATIÈRES GRASSES EMPLOYÉES EN TANNERIE

Généralités	469
Principaux caractères analytiques des corps gras	470
I. Densité	470
II. Dosage des acides libres dans les corps gras	471
III. Détermination de l'échauffement absolu ou degré Maumené	472
IV. Détermination du point de congélation	472
V. Point de fusion des acides gras	473
VI. Point de solidification des acides gras	474
VII. Indice de saponification ou indice de Kœttstorfer	474
VIII. Indice d'iode	475
IX. Détermination de la proportion de substances non saponifiables	477
Suifs	479
Essai des suifs	480

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

617

	Pages
Dosage de l'humidité	480
Dosage des matières étrangères	481
Détermination du titre	481
Petits suifs	482
Suifs d'os	482
Suif de corroierie	483
Suintine.	483
Huile de lin	485
Constantes physiques et chimiques	485
Détermination de la siccativité	486
Théorie de la siccativité	487
Falsification de l'huile de lin	487
Huile de ricin	489
Huiles pour rouge turc	489
Huile de pieds de bœuf.	490
Huiles dites de poisson	490
Huile dite de Menhaden	490
Huile du Japon.	490
Huile de foie de morue.	490
Huile de baleine	491
Autres variétés d'huiles de chamoiserie	491

2. — CHAMOISERIE

Pratique de la chamoiserie	492
Tordage	492
Effleurage	492
Mise en huile	493
Etuvage	494
Remaillage	494
Dégraissage	494
Séchage	495
Palissonnage	495
Dolage et finissage	495
Théorie de la chamoiserie	495
Blanchiment des cuirs chamoisés	497

3. — MOELLONS ET DÉGRAS

Constitution du moellon	499
Fabrication du dégras.	501
Sod oil ou dégras anglais.	502
Dégras artificiels, ou factices.	502
Emploi des matières grasses pour la nourriture des cuirs tannés	503
Cuirs à courroies	503
Cuirs à empeignes	504
Action du dégras sur le cuir	504
Analyse du moellon et du dégras.	505
Dosage de l'eau	505
Dosage des matières insolubles	505
Dosage des acides gras libres	505
Dosage du non-saponifiable	505
Dosage de la matière résinoïde	506
Dosage du dégragène	506
Dosage des cendres	507
Dosage de la suintine, de la vaseline et de la résine	507

4. — NOURRITURE DES CUIRS AU CHROME

	Pages
Nourriture à l'huile de ricin	510
Nourriture pour chèvre au chrome	510
Nourriture avec emploi de dégras	511
Nourriture avec emploi de dégras et d'huile pour rouge ture	511
Appareils employés pour émulsionner	511
Nourriture du cuir	512

CHAPITRE VIII. — TEINTURE DU CUIR

1. MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

Généralités	513
Campêche	514
Essai du campêche	515
Bois rouge ou bois du Brésil	516
Bois de Santal	518
Bois jaune	519
Bois de fustet	520
Préparation des décoctions de bois de teinture	521

2. — EMPLOI DES COLORANTS NATURELS POUR LA TEINTURE
DES PEAUX MÉGISSÉES

Pratique	522
Rôle de l'urine dans la teinture des peaux mégissées	523

3. — EMPLOI DES COLORANTS NATURELS POUR L'OBTENTION
DES NOIRS SUR CUIRS TANNÉS AU TANIN

Première méthode	526
Noir de bière	527
Noir Villon au citrate et au saccharate de fer	527
Noir au vanadate d'ammoniaque	527
Deuxième méthode	528
1° Noir américain	528
2° Noir Eitner	528
3° Formule	528
4° Noir Lyonnais	529
5° Noir de Paris	529
6° Noir au chrome	529
Troisième méthode	529
Remarques	530

4. — EMPLOI DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Colorants acides et colorants basiques	531
Théorie de la teinture des cuirs tannés au tanin	533
Emploi des colorants basiques	534
Emploi des colorants acides	535
Théorie de la teinture des cuirs tannés au chrome	535
Préparation du cuir pour la teinture	536
Cuirs tannés au tanin	536
Cuirs tannés au chrome	537
Dissolution des matières colorantes	537
Choix des matières colorantes	539
Méthodes de teinture	543
1° A la brosse	543

	Pages
2° Au baquet	544
3° Au moulin	544
4° Au tonneau foulon ou au turbulent	544
Emploi des colorants artificiels pour la teinture des cuirs mégissés	544
Teinture des peaux chamoisées	545
Teinture au foulon	547
Teinture à la brosse	548

COMPLÉMENTS

1. — DE L'EAU EMPLOYÉE EN TANNERIE

Généralités sur les eaux industrielles	549
1° Eaux de condensation des machines à vapeur	549
2° Eaux de pluie et de neige	550
3° Eaux des puits et des sources	550
4° Eaux des rivières	550
Eaux douces et eaux dures	551
Détermination de la dureté d'une eau	551
Emploi de l'eau en tannerie	553
1° Eau employée pour l'alimentation des chaudières à vapeur	554
2° Eaux employées pour la préparation des peaux avant le tannage	558
3° Eaux employées pour l'extraction des matières tannantes	559
4° Eaux employées pour la teinture et la coloration des cuirs	561
5° Eau employée pour la nourriture des cuirs au chrome	562
Purification des eaux de tannerie	562
Nécessité de la purification	562
Purification industrielle des eaux	563

2. — EXPÉRIENCES DE PAESSLER ET APPELIUS,
SUR LE GONFLEMENT PAR LES ACIDES

Action des acides sur la poudre de peau	566
Modifications subies par la peau sous l'action des acides	567
Proportions d'acides absorbées par les peaux	567
Augmentation de poids de la tripe gonflée	569
Augmentation d'épaisseur de la tripe gonflée	569
Epuisement des bains acides par la peau	570
Conditions du gonflement naturel	570
Groupe d'essais avec l'acide chlorhydrique à diverses concentrations	571
Groupe d'essais avec l'acide sulfurique à diverses concentrations	572
Groupe d'essais avec l'acide acétique à diverses concentrations	573
Groupe d'essais avec l'acide lactique à diverses concentrations	574
Groupe d'essais avec l'acide oxalique à diverses concentrations	575
Conclusions	576

3. — COMPLÉMENTS SUR LE DOSAGE DU TANIN

Résumé des décisions prises au congrès de Leeds (1902)	577
Conditions que doit remplir la poudre de peau	577
Filtration des solutions de matières tannantes	578
Détermination des matières non tannantes	578
Concentration des solutions	578
Méthode américaine officielle pour l'analyse des matières tannantes	579
Préparation des échantillons	579
Prise d'essai	579

	Pages
Humidité.	579
Résidu total.	579
Résidu total soluble	580
Matières non tannantes	580
Matières tannantes.	580
Essai de la poudre de peau.	580
Essai du filtrat contenant les non-tanins.	581
Pèse-tanin et Barkomètre	581
Recherche et dosage de l'extrait de châtaignier en mélange avec l'extrait de chêne.	581
Nouvelles méthodes de dosage du tanin.	582
Procédé de Thompson	582
Procédé de Crouzel	582

4. — EXAMEN MICROSCOPIQUE DES CUIRS

Examen du grain	583
Examen d'une coupe transversale	583
Coupes à la main	583
Coupes au microtome.	584
Fixation des éléments de la peau.	584
Inclusion à la gomme.	585
Inclusion au collodion.	585
Inclusion à la paraffine.	585
Coloration des coupes.	586
Montage des préparations	587

5. — ENNEMIS DES CUIRS

Insectes nuisibles au cuir.	588
Végétation des cuirs	590

6. — UTILISATION DES DÉCHETS DE TANNERIE

Fabrication de la colle-gélatine à partir des résidus de tannerie	592
Matières premières.	592
Traitement préliminaire des carcasses ou chaulage	592
Lavage	593
Cuisson	594
Clarification et décoloration.	596
Moulage ou mise en formes.	598
Découpage	598
Séchage	598
Propriétés de la gélatine.	599
Essai des gélatines et colles fortes	600
Dosage de l'eau.	600
Dosage de la gélatine.	600
Essai mécanique des colles.	601
Cornes	602
Poils et bourres	602
Laine	603
Saumures	604
Tannée	605
Déchets de cuir.	607

TABLE ALPHABÉTIQUE

	Pages		Pages
Abat	13	— cachoutannique.	150, 234
— par égorgement	15	— cachoutannique (constitu-	226
— par énervation.	14	— carbonique (purge de	122
— par masque Bruneau	14	— castanéotannique	230
— par masse	13	— chlorhydrique (gonflement	571
— par merlin anglais.	14	— chlorhydrique (poudre de	566
— par procédé israélite	14	— chlorhydrique (purge de	122
<i>Abies canadensis</i>	173, 275	— chlorhydrique (purification	563
— <i>excelsa</i>	172, 275	— chlorhydrique (quantités	576
— <i>pectinata</i>	275	— chromique (dosage).	463
Acacia (écorcees d')	155, 175	— chromique (dosage en pré-	465
<i>Acacia angica</i>	276	— chromique (dosage dans le	465
— <i>arabica</i>	277, 280	— chromosulfurique.	453
— d'Australie (écorcees d').	277	— crésolique de Hauff	123
— <i>binervata</i>	177, 342	— crésosulfonique.	123
— <i>catechu</i>	204, 274, 276, 355	— crésotinique.	123
— <i>dealbata</i>	177, 342	— digallique.	234
— <i>decurrans</i>	176, 342, 343	— ellagique	152, 211, 212
— <i>horrida</i>	276	— ellagique (caract. analyt. et	213
— <i>leucophlœa</i>	274	— ellagotannique	150, 214, 223
— <i>mollissima</i>	177	— gallique.	153, 211, 212, 280
— <i>penninervis</i>	177, 342	— gallique (caract. analyt. et	212
— <i>pycnantha</i>	176, 342	— gallotannique.	150, 221
— <i>suma</i>	204	— gallotannique (constitu-	234
Abom	366	— gallotannique (propriétés).	222
Acétate basique d'alumine	546	— gallotannique pur	280
Acétate de zinc ammoniacal (pré-		— gras (déterminat. du point	473
par. de solut.).	345	— gras (déterminat. du point	474
Acides (action sur le gonflement).	69	— gras (obtention des).	473
— (épuisement des bains par		— gras (point de fusion des).	473
la peau).	570	— hippurique	523
— (modif. de la peau sous leur			
action).	567		
— (proportions absorbées par			
la peau).	567		
— acétique (gonflem. naturel			
par).	573		
— acétique (poudre de peau).	566		
— acétique (purge de chaux)..	123		
— acétique (quantités absor-			
bées par la tripe).	568, 576		
— aspidospermatannique.	229		
— benzoïque.	523		
— bezoardique.	213		
— borique (conservation des			
peaux)	24		

	Pages		Pages
Avass	447, 448	Balance acrothermique	470
Axonge	484	Balances mécaniques	414
Azote (dosage de l')	382	Baliveaux	166
— (dosage par méth. Kjeldahl).	382	Balland	400, 401, 402
— (dosage par méth. Kjeldahl modif. Nihoul)	384	Ballé	363, 364, 365, 366
Bacille blanc	240, 241	<i>Balsamocarpum brevifolium</i>	196
— du foin	144, 147	Banchet	45
— des pommes de terre	240	Bandes de Mulhouse	518
— rouge	241	Barbieri	292
<i>Bacillus butyricus</i>	240	Barkomètre	581
— <i>catenula</i>	64	Bartel . 249, 333, 339, 340, 344, 346, 350, 353, 354,	355, 385
— <i>claviformis</i>	64	Barth	214
— <i>corticalis</i>	236, 237	Baryte caustique (purif. des eaux).	563
— <i>d</i> (Wood)	129	Bases (action sur gonflement)	69
— <i>distortus</i>	64	Basserie	121, 367
— <i>e</i> (Wood)	129	Bauer	122
— <i>flavocoriaceus</i>	241	Baux (machine à laver)	593
— <i>fluoresceus liquefaciens</i>	240	Bechl	597
— <i>formateur de gaz</i>	240	Becker . 128, 129, 136, 137, 138,	145
— <i>III. formateur de gaz</i>	241	Bencher	135
— <i>geniculatus</i>	64	Benda (procédé)	451
— <i>liquidus</i>	240	Benedikt	484
— <i>megatherium</i>	142, 240	Benoit	235, 288, 591
— <i>mesentericus fuscus</i>	240	Berendorf	260
— <i>mirabilis</i>	64	Bergmann	462
— <i>mycoïdes</i>	240	Bernardin	155
— <i>ochraceus</i>	241	Berthelot	444
— <i>prodigiosus</i>	241	Bertram	535
— <i>putridus</i>	241	<i>Betula alba</i>	175
— <i>pyocyaneus</i>	600	— <i>excelsa</i>	175
— <i>scaber</i>	64	— <i>lenta</i>	175
— <i>subtilis</i>	20, 144	Beunat	600
— <i>sweating</i> (Wood)	129	Bévenot	38
— <i>tenuis</i>	64	Bichromate de potasse (essai)	463
— <i>urocephalus</i>	64	Bichromate de potasse (utilisation des vieux bains)	439
— <i>virgula</i>	64	Biodure de mercure (contre déve- lop. des moisissures) . 235, 591,	592
— <i>viscosus</i>	240	Bishop (méthode)	487
— <i>vulgaris</i>	64	Black oak	171
— <i>zenkeri</i>	64	Blainville	51
Bacteria wool (Wood)	129	Blanc de balcine	491
Bactéries acéliques	239, 244	Blanchiment des cuirs chamoisés.	497
Bactéries d'air et d'eau (dans jus tannants)	240	Blockey , 175, 185, 198, 208, 342, 343, 349, 353, 354.	355, 356
Bactéries lactiques	239	Bloom	152
— <i>pillino</i>	86, 89, 96, 97	Blown oil	489
— de putréfaction (dans jus tannants)	238, 239	Boa (peau)	75
— 3,7 et 12 (Popp et Bec- ker)	129	Bodeker (méthode)	289
<i>Bacterium aerogenes</i>	241	Bœgt	306
— <i>furfuris</i> α	139	Bœhr	229
— <i>furfuris</i> β	139	Boehringcr	446, 461
— <i>luteum</i>	241	Bœttinger . 215, 226, 227, 228,	229
— <i>Zürnianum</i>	241	Bœuf (peau)	11, 12, 30, 56
Badamier	198	Bohm	585, 586
Bayer	211	Bohn	213
Baguette	14	Bois (trituration)	247

	Pages		Pages
Bois de Bahia	517	Boyer	191
— du Brésil	516	Branton	600
— du Brésil jaune	519	Broemer	217
— de Brésillet	517	Brebis	11,12, 40
— de Cachou	274	Brelaz	253
— de Californie	517	Brsil (peaux).	36
— de campêche	513	Brsiléine	517
— de Carthagène	519	Brsiline	517
— de châtaignier	155, 180, 279	Brien	17
— de châtaignier (composit.)	343	Brillé	607
— de chêne, 155, 179, 279, 282,	284	Brome (réact. à l'eau de).	269
— de chêne (composition)	344	Bronzage	534
— de Cuba	519	Broyage	245
— de Saint-Domingue	519	C. E. Bruel	13, 66, 70, 567, 588
— de Fernambouc	517	<i>Brughiera</i>	178, 343
— fustet	520	Bruneau	14
— des Indes	519	Bruner	415
— de Jamaïque	519	Bruning	461
— du Japon	517	Brun de naphtylamine	532
— jaune	519	Brusca	188, 192
— jaune de Hongrie	520	Brusca (caract.)	193
— jaune du Tyrol	520	Büchner	211, 291
— de Lima	517	Buffalo (méth. de pelanago).	100
— de Maracaibo	519	Buffet	564
— de Sainte-Marthe	517	Buffle (peau).	39, 74
— de Nicaragua	517	Bulbe du poil	51
— de Porto-Rico	519	Burck	442
— de quebracho, 155, 181, 276,	311	Büsgen	153
— de quebracho (composition).	317	<i>Butea frondosa</i>	208
— rouge	516	Cachou	150, 156, 204
— de Santal	518	— (caract. microscop.)	208
— de Sappan	517	— (composit.)	355
— de Tampico	519	— du Bengalo	205
— tannants (composit.)	344	— de Bombay	205
— de teinture (préparat. des		— de Ceylan	205
décoct.)	521	— orbiculaire	205
— de Terre Ferme	517	— Pégu	205
— de Tuspan	519	Cadavérine	65
Bokorny	154	<i>Casalpinia brasiliensis</i>	517
<i>Bolbitius</i>	590	— <i>brevifolia</i>	279
Bolley	229	— <i>coriaria</i>	197, 279
Bonnet-Spazin	265	— <i>crista</i>	517
Borax (conservat. des peaux)	24	— <i>digyna</i>	198, 354
Borax (purif. des eaux)	564	— <i>echinata</i>	517
Borol	122	— <i>sappan</i>	517
Borophénol	123	— <i>vesicaria</i>	517
Borrégas	41	Caléfaction	554, 555
Bossière (appareil)	405	Calus	28
Bouc	12	Camatta	195
Boudet	104, 551	Campêche	514
Bouleau (écorce).	155, 175	— (dosage des cendres).	513
Bourdillat	594	— (dosage de l'eau).	515
Bourres	602	— (dosage de l'extractif).	516
— (machine à laver).	602	— (essai)	515
— (machine à sécher)	602	— (essai de teinture)	516
Bourrier	13	Campos	36
Bouton	41	Canagire	155, 182, 277
Boutron	551	— (composit.)	348, 349

Pages	Pages		
Canaigre (fixation sur subst. der- miq.)	391	Chaux (solubilité dans l'eau)	104
Cap (peaux du)	39	— grasse	93
Caracure	36	— éteinte	93
Carbonate de baryum (purif. des eaux)	563	— vive	93
Carbonate de soude (désincrustant) — — (purif. des eaux)	556 564	Chenailler (appareil)	596
Carmin d'indigo (solution)	315	Chêne	150
— — (titrage)	315	— (bois de)	155, 179
Carnasses	592	— (écorce de)	155, 156
— (clarification et décolor. des bouillons)	596	— (principales variétés)	158
— (cuisson)	594	— africain (écorce de)	171
— (cuisson) 1 ^{er} mode	594	— anglais	278, 286
— (cuisson) 2 ^e mode	595	— blanc	160, 286
— (lavage)	593	— blanc de marais	286
— (traitement préliminaire)	592	— châtaignier	171, 278
Carpeni	292, 294, 295	— chevelu	160
Cartier	261	— à cochenilles	163
<i>Cassia auriculata</i>	274	— d'Espagne	171, 286
Cassou	205	— indien	286
<i>Castanea vulgaris</i>	180	— liège	162, 170, 278
Castor	416	— kermès	163, 171, 278
Catéchines	205, 224, 280	— noir	160, 286
Cavalin	430, 441	— noisette	286
<i>Celastrus buxifolia</i>	275	— pédonculé	158, 159
Cellules conjonctives	43, 46	— pin	286
Cellulose	332	— pubescent	160
Céréaline	139	— des Pyrénées	160
<i>Cerriops candolleana</i>	274, 343	— rouge	171, 286
Cerych	263, 300	— rouvre	158, 160
Chadwick	441	— saule	286
Chagrin	75	— taurin	160
Chair (écorce d'hemlock)	174	— truffier	160
Chamada	195	— vélani	193
Chamois (peau)	74	— vert	158, 161, 169, 170, 278
Chamoiserie	492	— yeuse	161
— (pratique)	492	Chesnut oak	171
— (théorie)	495	Cheval (peau)	12, 42
Charbonnel-Salle	154	Chevalet de rivière	80
Charcala	195	Cheveau	12
Châtaignier (bois de)	155, 180	Chèvre	12, 56
Chaulage	24, 592	Chevreul	67, 514, 520
Chaux	93	Chevreuil (peau)	74
— (action sur corps gras de la peau)	101	Chicandard	436
— (élimination par confits d'ex- créments)	125	Chien de mer (peau)	75
— (élimination par confits de paille d'avoine)	138	Chili (peaux du)	37
— (élimination par confits de son)	138	Chlorure de baryum (purificat. des eaux)	563, 564
— (élimination par procédés chimiques)	121	Chlorure stanneux et acide chlo- rhydrique (réact.)	271
— (essai)	103	Cholestérine	478, 479, 483
— (extinction par aspersion)	93	Choline	66
— (extinction par immersion)	93	Chorion	21, 45
— (purification des eaux)	563, 564	Chromate d'alumine	451
		— chromique	450
		— disulfonate chromique	450
		— monosulfonate chromi- que	450
		Chrome (absorpt. de ses sels par la peau)	456
		— (alun de)	452

	Pages		Pages
Chrome (dosage dans cuirs tannés au chrome)	467	Confits artificiels d'Eitner	135
— (dos. dans liq. de tannage à un bain).	467	— combinés	144
— (dosage dans solut.)	467	— combinés d'Eitner	146
— (oxyde commercial)	449	— combinés de Nœrdlinger	145
— (sels verts de)	452	— à la crotte de chien	125
— (sulfocyanate de).	451	— à la crotte de chien (composit. moyen.)	126
— (tannage au).	2, 429	Confits d'excréments	125
Chromeux (chlorure)	451	— d'excréments, action comparée	125
— (hyposulfite).	451	— d'excréments, altérations	133
— (sulfate)	451	— d'excréments, altérations : confit noir	133
— (sulfite)	451	— d'excréments, altérations : confit tourné	134
Chromin	452, 460	— d'excréments, causes de leur activité	127
Chromogènes (corps)	531	— d'excréments (élimination de la chaux par les)	125
Chromophores (groupements)	531	— d'excréments, variations dans leur activité	132
Chromosulfate de potassium	453	— d'excréments, variations : infl. du degré de ferment.	133
Clarification des jus	260	— d'excréments, variations, infl. de la texture de la peau	133
Classement des peaux	29	— à la fiente d'oiseau	125
<i>Coccus gris</i>	240	— de guano	135
— <i>rouge</i>	239, 241, 242	— Horris	124
Cochenhäuser	478	— paille d'avoine	143
Cocoloba	208	— son (accidents produits par les)	142
Coefficient de rendement	384, 400	— son (action sur la peau)	140
— — (tableau des)	386	— son (causes de leurs variations).	144
Coez	262	— son (emploi)	141
Coffignier	485	— sons aigres	138
Collin	193, 198, 238	— son doux	138
Colle (découpage)	598	— vitreux	143
— (dosage de l'eau)	600	Congrès de Leeds (décisions)	577
— (dosage gélatine)	600	<i>Coniophora puteana</i>	590
— (essai)	600	Conjonctine	57, 61
— (essai mécanique)	601	Conservation des peaux	13
— (moulage ou mise en formes)	598	Copeaux de bois de sapin et acide chorhydrique (réact.)	272
— (séchage)	598	Coprins	590
— gélatine (fabrication avec résid. de tannerie)	592	Coriaire	190
— matières	117, 592	<i>Coriaria myrtifolia</i>	188, 190
Collet	47	Coriine	46, 57, 58, 79
Collin	235, 591	Corin	450
Colorants acides	531	Corindine	66
— — leur emploi	535	Corium	45
Colorants artificiels (teint. des cuirs mégissés)	544	Corne	54, 602
Colorants basiques	531	Corps gras (principaux caractères analyt.)	470
— — leur emploi	534		
— naturels (emploi pour cuirs tannés au tanin)	526		
— naturels (emploi pour peaux mégissées)	522		
Coloration des coupes	586		
<i>Colpoon compressa</i>	490, 275		
Combret	263		
Commaille	291		
Composés pectiques	332		
Concentration des jus	263		
Confection de la dépouille	16		
Confit	124, 124		
Confits artificiels	127, 135		

Pages	Pages
Corps gras (déterm. du degré Mau-	Cuir (analyse complète) 396
— (déterm. de leur den-	— (couleur d'après mat. tan.) . . . 394
— (déterm. de l'échauffe-	— (coupe à la main) 583
— (déterm. de la nature de	— (coupe au microtome) 583
l'insaponifiable) 478	— (déchets) 607
— (déterm. du point de	— (détermin. complément.) . . . 400
congélation) 472	— (— du cuir proprem, dit) . . . 399
— (déterm. du point de	— (— de l'épaisseur) 404
fusion des acides	— (— de la graisse) 398
gras) 473	— (— des mat. extract.) . . . 399
— (déterm. des subst. non	— (— des mat. non tann.), . . . 399
saponifiables) 477	— (— des mat. tannantes) . . . 399
— (dos. des acides libres) . . . 474	— (— de la teneur en cen-
— liquides 470	dres) 397
— de la peau (act. de la	— (— de la surface des) . . . 406
chaux sur) 401	— (déterm. de la teneur en eau) . . 396
— solides 470	— (dosage de l'acide sulfurique
Corps de Malpighi 48, 50	libre) 400
Corroyage 3	— (dosage des mat. sucrées) . . . 402
Côté chair 21, 55	— (ennemis des) 588
— poil 21, 55	— (examen de coupe transver-
Couche basilaire 49	sale) 583
— cornée 48, 49, 50	— (examen du grain) 583
— corticale du poil 52	— (examen microscopique) . . . 583
— génératrice 49	— (imperméabilité d'après mat.
— profonde 49	tann.) 393
— réticulaire 45	— (insectes nuisibles) 588
Coudreuse 367	— (préparat. pour l'analyse) . . . 396
Couleur d'alizarine 532	— (qualités d'après mat. tan.) . . 393
— du cuir (d'après mat. tan.) . . 394	— recherche de la charge 397
— pour mordant 532	— résistance à la cassure 403
— substantive 513	— résistance à la traction d'a-
Council 316	près mat. tan. 394
Courant électrique (dans tann. au	— résistance à l'usage 403
chrome) 446	— résultats d'analyse. 407, 408,
Coury 205	409, 410, 411, 412
Cousin 34	— Végétation 590
Couteau Brien 17	Cuir bas de fleur 41
— à délainer 114	— chamoisés (blanchiment) . . . 497
— Newgass 17	— de cheval (analyses) 412
— rond 80, 114, 115	— au chrome composit 458
Coutelure 17, 28, 30	— au chrome, préparation p. la
Cramer 60	teinture 537
Crasse 120, 140	— au chrome, théorie de la teint. . 535
<i>Crenothrix Kühniana</i> 241	— à courroies 3
Crin 53	— à courroies, analyses 410
Crocodile (peau) 75	— à courroies, coeffic. de ren-
Cross 364	dement 386
Crotte 20	— à courroies, nourriture 503
— (conservation) 134	Cuir en croûte 371
Croupon 17	— en croûte (transform. en cuir
Croûte (de l'écorce de chêne) . . . 164	marchand) 376
— (de l'écorce d'hemlock) . . . 173	— échauffé 28
Crouzel (méthode) 582	— à empeignes (mise en huile) . . 504
Cueurse 114, 115	— fabriqué (relat. avec poids en
Cuir 1	tripe) 380
	— forts 3, 372
	— à gants Dongola 428

	Pages		Pages
Cuir à gants, genre danois	426	Darso	17
— à gants, genre Suède	426	Dastre	600
— à gants, Nappa	428	David	254, 262
— à gants, peau de chien. 427, 428	428	Davis	5, 82, 85
— à gants, peau de daim	492	Davy	288, 566
— gercés.	41	Dchift	278
— graissés (coefficient de rendement).	386	Débourrage	114
— gras.	30	Déchets de tannorie (utilisation).	592
— hongroyés (fabricat.)	413	Décoloration des jus	260
— kips (analyse).	411	Découpeuse	247
— lissés	3	Décrasse	482
— pour maroquinerie.	3	Défauts de la peau.	27
— mégissés (fabricat.)	419	Deformeaux	261
— mités.	41	Dégragène.	496, 500
— moletterie.	3	Dégraissage	77, 116, 118, 494, 530
— de Nappa.	416	Dégraisse	479
— non graissés (coeff. de rendement).	386	Dégras.	2, 499
— parchemin.	41	— (action sur le cuir).	504
— pattes rondes.	29	— (analyse).	505
— piqués.	41	— anglais.	502
— plats	18	— artificiels.	502
— proprement dit (teneur en subst. dermiq.).	400	— artificiels (composition).	503
— proprement dit (teneur en tannin).	400	— bildner	500
— refusés.	404	— des corroyeurs (condit.)	509
— ridés	41	— dosage des acides gras libres).	505
— ronds.	18	— (dosage des cendres)	507
— secs de Chine	11	— (dosage du dégragène)	506
— à semelle (analyses de). 407, 408	408	— (dosage des matières insolubles).	505
— à semelle (coeff. de rendement).	386	— (dosage de la matière résinoïde).	506
— au tannin (prépar. pour la teinture)	536	— (dosage du non-saponifiable).	505
— tige (coeff. de rendement).	386	— (dosage de la résine)	508
— vache (analyses)	408, 409, 411	— (dosage de la suintine)	507
— varonné	30	— (dosage de la vaseline)	508
— de veau (analyses).	412	— (fabrication)	501
— vernis	3	— factices	502
— vernis (coeff. de rendement).	386	— de mégisserie.	502
— verts.	9	Degré hydrotimétrique	551
— vieux de sel	29	— hydrotimétrique allemand.	553
Cuirot.	41	— hydrotimétrique américain.	553
— d'Amérique	41	— hydrotimétrique anglais.	553
— d'Australie	41	— hydrotimétrique français	551, 553
— bruts secs.	41	— Maumené.	472
— épidémiques.	41	— de tannage	385, 400
— galeux	41	Deininger	254
Culée	17	Délainage	85
Cutis	45	Delvaux	262
Cuve à reflux	258	Dénaturation du sel	22
<i>Cynips</i>	150	Dennis (brev. Martin). 448, 450, 462	462
<i>Cynips gallæ tinctoriæ</i>	201	— chrome tannage com-pany	448
— <i>quercus calicis</i>	201	Densimètre.	470
Daim	74	Dépérais	593, 594
Dalimier	459	Dépoilage	114
Dannenbaum	444	Dépouille	9

	Pages		Pages
Dépouille (confection)	46	Eau de condensation des mach. à	
— (nature et caractères)	47	vapeur	549
— (causes de ses varia-		— pour coloration des peaux	561
tions)	21	— douces	551, 553
<i>Dermatobia</i>	32	— dures	551, 553
Derme	21, 43, 45	— pour extraction des mat. tan-	
<i>Dermestes</i>	589	nantes	559
— <i>lardarius</i>	589	— industrielles (généralités)	549
— <i>vulpinus</i>	589	— de neige	550
Dervaux	566	— pour nourriture des cuirs au	
Désincrustants	555	chrome	562
Desrumeaux	566	— oxygénée (dans tann. au	
Dessechos	36	chrome)	444
Dextrines	332	— de pluie	550
Diastase	128	— pour préparation des peaux	
Différent (procédé)	363	avant tannage	558
Dingler	518	— des puits	550
<i>Diplococcus liquefaciens flavus</i>		— des rivières	550
<i>tendus</i>	241	— séléniteuse	551
— <i>luteus</i>	241	— des sources	550
Dissolution solide	68	— en tannerie (emploi)	549, 553
Divičivi	150, 155, 197, 279, 283, 285,	— en tannerie (nécessité de leur	
	311, 321, 328	purification)	562
— (composition)	354	— en tannerie (purification)	562
Dolage	420, 495	— pour teinture des peaux	561
Dollfus	253, 262, 374	Ebourrage	2, 85, 114
Domminge	104	— (machine pour l')	115, 118
Dongola américain	429	— (machine Tourin)	116
— (chèvre glacée)	429	Ecale de bablah	280
— (cuir à gant)	428	— <i>cosalpinia</i>	279
Doutreleau	262	Echarnage	2, 56, 77, 116
Dreaper (méth.)	290	— (influence sur poids en	
Drillo	195	tripe)	380
— (composition)	352	— (machine pour l')	117
Droux (appareil)	596	Echauffe	91, 604
Duclaux	63, 232, 233, 497, 588	— à l'étuve	90
Dufour (Lorenzo)	253, 262	— à la vapeur	90, 91
Dunstan	198	— naturelle	90
Dupré	607	— par procédés améri-	
Durio	363	cains	90, 91
Duvernoy	68	— (variat. dans les résultats	
Eau (détermination de la dureté		obtenus par l')	89
totale)	552	Echauffement absolu	472
— (détermination de la dureté		Echauffure	28
permanente)	553	Ecorçage naturel	167
— (essai de la dureté)	561	— en sève	167
— (purification industrielle)	563	— hors sève	167
— (purification industrielle, pro-		— procédé de Nomaison	168
cédé aux acides)	563	Ecorces (richesse en sucre et en	
— (purification industrielle, pro-		tanin)	339
cédé aux bases)	563	Ecorces (trituration)	245
— (purification industrielle, pro-		— d'acacia	155, 175
cédé à un sel)	563	— d'Acacia angica	276
— (purification industrielle, pro-		— d'Acacia catechu	276
cédé par mélange de réact.)	564	— d'Acacia horrida	276
— pour aliment. des chaudières		— d'Acacia leucophloea	274
à vapeur	554	— <i>Algaroba blanca</i>	277
— calcaire	551	— arbre de Thorn	276
— de chaux (réact. par)	272	— d'aunle	153, 474

	Pages		Pages
Ecorce du bablah	277	Effleurage	427, 492
— blanche d'Amérique du sud	277	Effleurure	27
— de bouleau . 155, 175, 283,	285	Eglinton chemical company . . .	423
— de bouleau (compos.) . . .	342	Egouttage (infl. sur poids de tripe)	379
— de chêne, 155, 156, 282, 284	313, 321, 323	Eissfeldt	211
— de chêne (composit.) . . .	339	Eitner , 7, 9, 83, 85, 99, 111, 124, 125, 127, 128, 129, 131, 133, 134, 140, 141, 142, 143, 144, 146, 182, 185, 250, 254, 311, 363, 366, 379, 381, 415, 419, 426, 427, 428, 495, 496, 528,	588, 589
— de chêne (exploitation) . .	167	Elandsbordjes	277
— de chêne (exportation) . .	157	Elastine	61
— de chêne (fixation sur subst. derm.)	391	Eléidine	49
— de chêne (propriétés) . . .	163	Eléphant (peau)	74
— de chêne (séchage des) . .	169	<i>Elephantorrhiza Burchellii</i> (racine)	277
— de chêne (variations dans richesse)	165	Enchaux des mégissiers	108
— de chêne, différentes variétés	166	Encuvage	414
— de chêne, variétés de base .	167	Enervation (abat par)	44
— de chêne, variétés fendillées	167	Epailage chimique	604
— de chêne, variétés grossières	167	Epiderme	43, 48
— de chêne, variétés lisses . .	166	Epidermicule	52
— de chêne, variétés de pointe	167	Épilage 2, 56, 63, 77,	84
— de chêne, variétés rugueuses	167	— (influence sur poids de cuir fabriqué)	381
— de chêne, variétés du tronc .	167	— (influence sur poids de tripe)	379
— de chêne africain	171	— (différents procédés)	84
— de chêne kermès	171, 278	— à la chaux	84, 93
— de chêne-liège	170, 278	— à l'échauffe	84, 85
— de chêne vert	169	— à l'échauffe (mise en pratique)	90
— grenadier	279	— aux sulfures alcalins . 84,	104
— d'hémlock . 173, 275, 282,	284	— aux sulfures alcalino-terreux	104
— d'hémlock (composit.) . . .	341	— aux sulfures d'arsenic, 84,	109
— manglier	276	— aux sulfures de sodium (pratiq. et théorie) . . .	107
— manglier (composit.) . . .	343	Epuisement des matières tannantes	247
— mélèze	275	Epuisement des matières tannantes (appareils pour)	302
— mimosa, 155, 175, 282, 284, 313, 321	327, 277	Epuisement des matières tannantes (infl. de la durée sur l') . .	249
— mimosa (composit.)	342	Epuisement des matières tannantes (infl. de l'eau sur l')	252
— de pin, 155, 171, 172, 313, 314	321, 324	Epuisement des matières tannantes (influence de la pression sur l')	250
— de pin (composit.)	340	Epuisement des matières tannantes (infl. de la temp. sur l') . .	248
— de pin (fermentation de leurs jus)	235	Epuisement des matières tannantes (procédés pour améliorer l') .	252
— de pin d'Alep (composit.) .	341	Eraflure	27
— de <i>Protea mellifera</i>	276	Erodin	137, 138
— de quercitron	278	Essence de térébenthine (infl. dans tannage)	363
— rouge sombre d'Australie .	277		
— de sapin, 155, 171, 172, 282,	284		
— de saule, 155, 174, 276, 282,	284		
— de saule (composit.)	341		
— de sugar brush	276		
— de Tengah	274		
— de Turwar	274		
Ecorçoir	167		
Ecosson	246		

	Pages		Pages
Etard	63, 65	Ferme	600
Etoffe	413	Fermentations acides	231
Etti 215, 225, 226, 227,	228	— alcooliques	243, 244
Etuvage 90, 494,	604	— galliques	230, 231
Eucalyptus	208	— des jus d'écorce de pin	235
— <i>amydalina</i>	356	— des jus tannants	223, 231
— <i>corymbosa</i>	356	— des jus tannants, (agents proprement dits de)	242
— <i>pipenta</i>	356	— lactiques	244
— <i>punctata</i>	356	— putrides	63, 231
— <i>rostrata</i>	209	— du son	138
— <i>siderophloria</i>	356	Ferments acétiques	243
— <i>stilluta</i>	356	— lactiques	243, 244
Examen des peaux	29	Fernbach	231, 234
Excréments brûlés	133	Feuilles de sumacs	155
— de chien (composit.)	126	— tannantes (composit.)	349
Excroissances végétales (composit.)	355	— (trituration des)	247
— (trituration)	247	Fibres	44
Extraction (appareils d')	254	— blanches	44, 46
— sans pression	255	— conjonctives	44, 46
— sous pression	260	— élastiques	44, 46
Extraits (dosage du sucre)	331	— épidermiques	50
— (fabrication)	245	— jaunes	44, 46
— (matières premières)	245	— unitives	50
— de châtaignier	279	Fibroïne	60
— de châtaignier (composit.)	346, 347	Fiente d'oiseaux (comp.)	125
— de châtaignier (fabricat.)	263	— (confits)	125
— de châtaignier (fixat. sur subst. derm.)	391	Filtre Procter (méthode)	289
— de châtaignier (rech. et dos. dans extrait de chêne)	584	Finissage	495
— de chêne (bois de)	279	Fish oil	490
— de chêne (composit.)	345	Flanc	17
— de chêne (fixat. sur subst. derm.)	391	Fleck 290, 593,	594
— de chromo	460	Fleur 21, 56	56
— gambene	274	— de l'écorce	164, 174
— hemlock (composit.)	344	— dans tannage	216, 223
— hemlock (fixat. sur subst. derm.)	391	Floresco	600
— liquides (préparation des échant. pour analyse)	297	L. et V. Florio et C^{ie}	187
— liquides (préparat. de la solution pour analyse)	298	Foelsing	263
— liquides (prise d'échant.)	296	Foisonnement de la chaux	94
— de manglier (écorce)	276	Follicule du poil	52
— de mélèze	275	Fontenilles	261
— de <i>Nauclea gambir</i>	275	Forbes	182
— pâteux (prise d'échant.)	296	Force osmotique	67
— de quebracho (bois de), 276,	312	Formaldéhyde (pour conservation des peaux)	24
— de quebracho (composit.)	348	— (développement des moisissures)	591
— solides (préparation des échant. p. analyse)	297	— (dans le gonflement)	71
— sulfités (emploi des)	374	Fouassier	263
— de Thanleaf	274	Foulon de chamoiseur	493
Fahriou	495, 496	— de Glaser	512
Farcot	599	— hérisson	120, 121
Faulx	416, 412	Franqueiros	36
Fehling (méthode de)	288	Fraxinus ornus	331
		— <i>rotundifolius</i>	331

	Pages		Pages
Frêne	331	Gélatine (propriétés)	599
Frésenius	114	Gélatose	600
Fressonnet	593, 595	Gelée	68
Fridolin	224	Géline	59
Fructose	331	Gélis	108, 109, 110, 111
Fruits tannants (composition)	351	Génisse (peau de)	11, 30
— (trituration)	247	Gerber	154
Fuchsine acide	532	Gerland (méthode)	289
— de van Gieson	586	Giard	588
Fusil	15	Gibsen	208
Fustel jeune	520	Gieson (van)	586
Fustic	520	Gillard	264
— vieux	519	Gipon	414, 503
Fustine	520	Girard (procédé)	288
Futaie	166	Glandes mammaires	54
Gaine du poil	51	— sébaccées	52, 54
Galactose	331	— sudoripares	54
Gale	35, 588	Glucose	331
— folliculaire	35	Glucosides tanniques	150
Galles	32	Glutine	60
— d'Alep	201, 202, 279	Glycérides	469
— de Chine	204	Glycérine gélatinée	588
— de Chypre	202	Glycocolle	523
— de Hongrie	203	Glykose	139
— du Levant	202	Goldschmidt	214
— Morée	202	Gommes	332
— Mosul	202	Gondolo	253, 255, 261
— du pistachier	204	Gonflement	66
— du <i>Quercus coccinea</i>	153	— (action des acides sur le)	69, 566
— de Smyrne	201, 202	— (action de l'alcool sur le)	71
— du tamarix	204	— (action des bases sur le)	69
— de Tripoli	202	— (action de la formaldéhyde sur le)	71
Gallet (système)	566	— (action du sel marin sur le)	73
Galloflavine	213	— (infl. de compos. de l'eau sur le)	558
Gambier	150, 156, 206	— (infl. sur poids de tripe)	380
— (caract. microsc.)	208	— (infl. sur tannage)	361
— (composit.)	355	— (maximum de)	68
— (prép. des échant. pour analyse)	297	— (potentiel de)	68
— (prise d'échantillon)	296	— naturel (condition)	570
— brun	207	Grain du cuir	56
— jaune	207	Graisse	470
— de Singapore	207	— de bœuf	479
Gansser	253, 262, 374, 375, 402	— de mouton	479
Gants dits peau de daim	492	— de porc	484
Garnier	58, 62	— de suint	483
Garouille	171, 372	— d'Yorkshire	484
— (composit.)	340	<i>Graphium macropodium</i>	590
Garrots	28	Grassi (procédé)	292
Gauthier	63, 65, 215, 221, 225, 226	Greger	600
Gélatine	60	Grenet (méthode)	288
— (digestion saline)	600	Grenouille (peau)	75
— (dosage)	600	Griessmayer	214, 215
— (dosage) méthode Greger	600	Griffe	53
— (dosage) méthode Jean	601		
— (dosage) méthode Risler-Beunat	600		
— (dosage de l'eau)	600		
— (peptonisation)	600		

	Pages		Pages
Griffith.	295, 390, 391, 394, 395, 456, 458, 459	Huiles	de cachalot 492
Groth.	364	—	de camphrier 235, 591
Groupe africain (peaux du).	39	—	de chénevis 487
—	américain (peaux du) 35	—	de colza 488
—	asiatique (peaux du) 39	—	de coton 488
—	australien (peaux du) 38	—	de dauphin 492
Groupements salifiables	531	—	de foie de morue 490
Grübler	587	—	de foie de morue (cons- tantes) 491
Guanidine.	65	—	de foie de morue (falsifica- tion) 491
Guano (confits de).	135	—	de foie de raie 492
Gummides	216, 222	—	de foie de requin 492
Gunther.	216, 229	—	de foie de squalé 492
Gyiketta.	122	—	du Japon 490
Habillage.	13, 16, 419, 420	—	du jaune d'œuf 421, 424
Hachoir d'écorce.	246	—	de lin 485
Hæmatoxylon campechianum.	514	—	de lin (constantes) 485
Hæn.	564	—	de lin crue 485
Hænicin.	23, 85, 98, 231, 235, 236	—	de lin cuite 485
Hallwachs (méthode).	289	—	de lin (déterminat. de la siccativité) 485
Halphen.	470, 471, 485	—	de lin (falsifications) 486
Hammer	436	—	de lin (théorie de la sicca- tivité) 486
Hammer (méthode).	289, 293	—	dites de Menhæden 490
Harrisson	185, 188	—	minérales 478, 479, 489
Hauchecorne (réactif).	488	—	d'œillette 488
Hautke (méthode).	289	—	de phoque 492
Heal	436, 465	—	de pieds de bœuf 490
Heinzerling.	432, 433, 450, 451, 500, 501	—	de pieds de bœuf (cons- tantes) 490
Hématéates	514	—	de poisson 488
Hématéine.	514	—	dites de poisson 490
Hématine	514	—	de résine 478, 479, 488
Hématoxylène	514	—	de ricin 489
Hemloch (écorce d')	173, 275	—	de ricin (constantes) 489
—	(fixation par subst. der- miq.) 391	—	pour rouge turc 428, 489
Henneguy	585, 588	—	siccatives 485
Henninger.	213	—	de spermaceti 492
Herbe aux tanneurs.	190	—	de thon 492
Herbig	478	—	tournantes 500
Hess	440	Huillard	262
Heuge	597	Hummel	535
Hertzog	363	Hunt	293, 420
Hétier	590	—	(modif à méth. Lowenthal). 310
Hexaoxyanthraquinone.	212	Hydrocollidine	66
Hickory oak	171	Hydrogène sulfuré (dans tann. au chrome)	442
Hide-mill.	82	Hydrosulfites de fer	451
Hippopotame (peau d')	74	—	de manganèse 451
Ilasiwetz	216, 222, 520	—	de soude 451
Hohnel.	165, 173, 175	—	de zinc 451
Holland compound.	564	Hydrotimétrique (méthode).	551
Hongroyage	2, 413	Hydroxylamine (dans tann. au chrome).	443
—	(analyse des bains) 417	Hypoderma	32
Hochstetter	596	—	bovis 33
Horris	124	Hyposulfite d'aluminium	451
Howatson (système)	566		
Huet (système)	566		
Huiles	470		
—	de baleine 491		

	Pages		Pages
- Hyposulfite chromeux	451	Jusée examen par méthode de	
— de fer	451	Koch	369
— de manganèse	451	— examen par méthode de	
— de zinc	451	Kohnstein et Simand.	369
Inclusion au collodion	585	— examen par méthode de	
— à la gomme	585	Procter	368
— à la paraffine	585	Kaiser	588
Imbibition	66	<i>Kandelia rheedii</i>	343
— capillaire	67	Kangaroo (peau de)	74
Imperméabilité du cuir (relat. avec		Kathreiner	138
mat. tann.)	393	Kauschle	362
Incrustations	555	Kaysr	244
Indices d'iode	475	Kéraline	49, 69
— d'iode (calcul)	476	Kerr (méthode)	290
— d'iode (mode opératoire)	475	Kielmeyer	445
— de Koettstorfer	474	Kinos	156, 204, 208
— de saponification	474	— (compos.)	356
Inosite	153, 331	— d'Afrique	208
Insectes nuisibles au cuir	588	— d'Amboine	208
Iodure de potassium (dosage de		— d'Amérique	208
l'ac. chromique par)	464	— d'Australie	208
Iron bark	208	— du Bengale	208
Isocholestérine	478, 479, 483	— de Colombie	208
Jaft	278	— de Jamaïque	208
Jahoda	214	— de Malabar	208
Jalot	480	— de Pales	208
Jasseron	365, 366, 403	— du Sénégal	208
Jaune d'aniline	531	Kips (east indian)	26, 39
— d'œuf (analyse)	422	— à l'arsonie	26
— d'œuf (dosage des condres)	423	— plâtrés	26
— d'œuf (dosage de l'eau)	422	— séchés	39
— d'œuf (dosage des matières		Kissling	497
grasses)	422	Kjeldahl (méthode)	382
— d'œuf (dosage de la vitelline)	422	Klipbant (écorce)	277
— d'œuf de cane (composit.)	421	Knapp	144, 357, 415, 416, 431, 432
— d'œuf commercial (déterm.		Knecht	359, 516, 533
du blanc en excès)	424	Knopporn	156, 202, 283, 285
— d'œuf commercial (déterm.		— (composit.)	355
de l'eau ajoutée)	424	Koch (appareil)	302
— d'œuf commercial (déterm.		— (méthode)	369
du jaune pur)	423	Koenig	126
— d'œuf de poule (composit.)	421	Koettstorfer	474
Jean , 5, 105, 198, 235, 260, 279, 293,		Kohnstein	369
296, 306, 317, 369, 400, 418,		Koko	275
421, 422, 423, 470, 479, 484,		Kollen	363
488, 489, 491, 500, 506, 581,		Koller (méthode)	289
582, 591, 601,	605	Korner , 59, 60, 66, 67, 69, 134, 217,	
Jettmar , 4, 5, 59, 85, 125, 342, 348,		359, 362,	416
349, 350, 351, 353, 354,		Kraus	152
355, 377, 379, 380, 385,		Krebs	440
403, 404,	512	Kroemer	153
Johanson	227	Krug (méthode)	290
Jossier	606	Kruppelboom	276
Juillard	489	Krutwig	459
Jumelle	182	Lactose	331
Jus (déterminat. de la force des)	320	Laine	53, 603
Jusée	367	— (dégraissage)	604
— (dosage du tanin dans)	370	— (séparation)	114, 604
— examen par méthode de Jean	369	Lalande	425

	Pages		Pages
Lamb.	485, 488, 514, 537, 539,	Magnésie (purification des eaux)	563
Lambling.	58,	Maignen (système)	566
Lamy.	104	Maier.	451
Lander.	600	Malet.	182
Landin.	366	Maljean.	400, 401, 402
Landini.	263	Maltose	331
Lanoline	484	Manceau.	288
Laque	543	Manglier (écorce)	178
<i>Larix europæa.</i>	275	Mannite	334
Lavé à fond direct	604	Mannoses	334
— à fond, relavé	604	du Manoir	485
— à dos	604	Manufacture Lyonnaise de matières	
Le Blanc.	461	colorantes	546
Lee (Bolles)	585, 588	Maquenne	153
Lehmann.	288	Marque de feu	28
Lehn.	445	— de Givet	19
Lemoine.	485	Marteau-foulon	81
Lentisque	188, 191	Martinez.	252, 559, 561
— (caractères)	192	Martinon.	444
— (composit.)	350	Mason (W. M.)	91
Lepetit.	253, 262, 374	Masse	13
<i>Leucodendron argentea</i>	276	Masque Bruneau	14, 15
<i>Leucospermum conocarpum.</i>	276	Mataderos	36, 41
Lévuloses	331	Mathiessen	68
Levure	239	Mathieu	158, 179
— alcoolique	239	Matières amylacées	332
Lewkowitsch.	478, 484, 485	— colorantes (choix des)	539
Lexley-Meggitt.	431	— colorantes (dissolution	
Ley.	415	des)	537
Liber	164	— colorantes artificielles	534
Libidibi	197	— colorantes naturelles	513
Lidell.	33	— grasses (généralités)	469
Liebermann.	225	— grasses employées en	
Liebig.	67	tannerie	469
Liège	163, 164	— grasses pour nourrit. des	
Lindner.	588	cuirs tannés (leur em-	
Linixime	487	ploi)	503
Lipase	497	— insaponifiables des corps	
Lipowitz.	288	gras	478
Livache.	485, 486, 487	— insolubl. (dans mat. tann.)	302
Lobules adipeux	44	— non tannantes solubles	
Lœwe.	214, 223, 226, 227, 229	des subst. tann.	302
A. Lonhienne fils	446	— non tannantes (détermi-	
Lorenz (méthode)	291	nation)	578
Lowenthal (méthode primi-		— résinoïdes du dégras	500
tive)	292, 294	— tannantes absorbées par	
— (deuxième métho-		la peau	304
de), 293, 294, 295,		— tannantes (analyse par	
309,	311	méthode américaine)	579
<i>Loxopterygium Lorentzii</i>	276	— tannantes (classification	
Lucius.	461	qualificative)	273
Ludeking.	68	— tannantes (déterm. ana-	
Ludwig.	67, 68	lytique)	299
Lumière (action sur différents		— tannantes (déterm. de	
tannages)	395	l'humidité)	301, 302, 579
Luynes (de)	211	— tannantes (déterm. des	
Mafoyden.	600	non-tanins)	299, 580
Maclurine	320	— tannantes (déterm. du	
Madagascar (peaux de)	39	résidu total)	579

	Pages		Pages
Matières tannantes (déterm. du résidu total soluble) . . .	580	Méthode Assoc. intern. des chim. (notes complém.) . . .	302
— tannantes (déterm. de richesse par l'aréomètre) . . .	320	— colorimétrique	294
— tannantes (dosage du sucre)	331	— du flacon	471
— tannantes (essai du filtrat, conten. non-tannins) . . .	581	— F. Jean	317
— tannantes (essai du filtrat, rech. des mat. tann.) . . .	581	— mixtes	292
— tannantes (essai du filtrat, recherche de peau dissoute)	581	— de teintures	543
— tannantes (établissement des résultats d'analyse) . . .	301	Meule	246
— tannantes (étude comparative)	390	L. Meunier	497, 524, 557, 565
— tannantes (filtration des solutions)	578	Michel	363
— tannantes (importation) . . .	157	<i>Microcladus oleorum</i>	496
— tannantes (préparation des échant. p. analyse) . . .	297	<i>Micrococcus aurantiacus</i>	241
— tannantes (prise d'échantillon p. analyse) . . .	296	— <i>candicans</i>	241
— tannantes (recherche qualitative)	268	— <i>couleur de crème</i>	241
— tannantes (richesse en tanin et en sucre)	339	— <i>fervitosus</i>	241
— tannantes solides (prép. de la solut.)	299	— <i>flavus desidens</i>	241
— tannantes (tableaux synopt. de Procter)	269	— <i>flavus liquefaciens</i>	239, 241
— tannantes (teneur en mat. tannants)	580	— <i>flavus tardigratus</i>	241
— tannantes (total des mat. solubles)	299	— <i>fulvus</i>	241
— tannantes végétales	155	— <i>luteus</i>	241
Mauméné (degré)	472	— <i>plumosus</i>	239, 241
Mayer (bouillon de)	127	— <i>prodigiosus</i>	600
Mayoux	150	— <i>ureæ</i>	523
Maximum de gonflement	68	— <i>versicolor</i>	239, 241
Mégisserie	2.419	Microtome	584
— (théorie de la)	420	Milk-Shaker (american)	308, 580
Méganage	604	Mills	415
Meister	461	Mimosa	150
Mélange Ehrlich-Biondi-Heidenhain	587	Mimosa (écorce de)	155, 175
Méleze	275	— (fixation s. subst. dorm.) . . .	391
Membrane hyaline ou vitrée . . .	49, 56, 62, 534	— chopped	176
Merlin anglais	44	— ground	176
Méthode « abdasseln »	34	— long	176
— par agitation	289, 307	— moulu	176
— américaine	289, 307, 579	— à longues feuilles	176
— américaine, préparat. des échantillons	579	Mise en couleur	363, 522
— américaine, prise d'essai . . .	579	— fosse	370
— Assoc. intern. des chim. Ind. d. cuir	289, 295, 296	— huile	493
		— huile sur chair	504
		— huile sur fleur	504
		— suif	414
		Mittenzwei (méth.)	291
		Moelle du poil	52
		Moellon	2, 499
		— (analyse) voir dégras	
		— (constitution)	499
		— de chamoiserie	494
		— pur	509
		Moenus (machines)	603
		Moissan	444
		Moisissures	239
		— (emploi du biiod. de mercure contre)	235
		— (emploi de l'huile de camphrier contre)	235
		— sur les confits	143
		— sur solut. de tanin	231
		— verte	233, 242, 497
		Monier (méth.)	291, 292

	Pages		Pages
Monnet	261	Noir lyonnais	529
Montage des préparations	587	— de Paris	529
Morand	255, 261	— au saccharate de fer	527
Morin	520	— au vanadate d'ammoniaque	527
Morse (peau)	74	— Villon	527
Mortaille	29	Noix de galle	156, 201, 312
<i>Morus tinctoria</i>	519	— blanche	201
Moulin	247	— du chêne	150
— à coudre	367	— noire	201
— Excelsior	321	— verte	201
— Tannina	321	Nomaison	168
Moustique	34	Non-tanins	302
Mouton (peau)	11, 12, 40, 56	Nordlinger	132, 145
— (tannage façon peau de chien)	427, 428	Norris	442, 443
Mucine	58	Nourriture	419, 420, 537
<i>Mucor mucedo</i>	242	— pour chèvre au chrome	510
Mulder	487	— du cuir	512
Mulet (peau)	12, 43	— des cuirs au chrome	509
Müller	61, 288, 545	— des cuirs à courroie	503
Muntz	56, 57, 288, 365	— des cuirs à empeignes	504
Mûrier des teinturiers	519	— avec emploi de dégras	511
<i>Mycoderma</i>	239	— avec emploi de dégras et huile pour rouge turc	511
— <i>aceti</i>	243	— (principales formules)	510
— <i>vini</i>	239, 244	— à l'huile de ricin	510
Myrobolans	150, 153, 198, 279, 283, 285, 311, 321, 326	Noyau d'un cuir	43
— (composit.)	352, 353	<i>Oidium lactis</i>	242
— (fixation par subst. derm.)	391	Oiseaux (peaux des)	74
— belleric	198, 200	Oléine	469, 470
— chebule	198, 200	Oléo-margarine	480
— citrin	198, 200	Ongle	53
— omblic	198, 200	Oppel	585, 586
Nappa (cuir de)	416	Ormerod	588
Nass	230	Orpin artificiel	109
Nasse	600	— (dosage de l'arsenic)	113
<i>Nauclea gambir</i>	275	— (dosage du soufre dans l')	112
Naudin	485	— (essai de l')	112
Nerfs	56	— (mode d'emploi)	111
Nesbit (proc. purge de chaux)	122	— naturel de Chine	109
Neubauer	291, 292, 293, 316	— naturel de Perse	109
Névrine	66	— (théorie de son action)	111
Newgass	17	Oser	227
Nichelson	364	<i>Osyris compressa</i>	190, 275
Nihoul	152, 252, 302, 369, 384, 559, 561, 562	Ouverture de la peau	420
Nitsche	508	Oxalates alcalins (purif. des eaux)	564
Noelting	445	Paessler , 23, 24, 59, 69, 71, 80, 249, 298, 300, 369, 396, 401, 402, 566	567
Noir américain	528	Palétuvier	343
— de l'American Blacking Co.	528	Palisson	420
— d'aniline	445	Palissonnage	495, 523
— de bière	527	Palmer	289, 306, 364, 584, 587
— au citrate de fer	527	Palmetto (racine de)	155
— au chrome	529	Palmitine	469
— composé	529	Pannicule adipeux	45
— sur cuirs tannés au tanin (emploi des color. naturels)	526	Papilles dermiques	44
— Eitner	528	— du poil	52
		Paratartres	555

	Pages		Pages
Parenchyme cortical.	164	naturels).	522
Parker , 248, 249, 290, 375, 378, 381.	402	Peaux de pays (conservation). . .	22
Pars papillaris.	45	— picklées.	25
Partic papillaire.	45	— en poils.	77
Parvoline.	66	— salées.	24
Pascheles	68	— salées (dosage du sel). . . .	26
Passerie.	121, 367	— salées sèches.	25
Pasteur	523	— salées et séchées.	25
Patte.	17	— séchées.	25
Pattes rondes (cuir).	19, 29	— en tripe.	77
Peaux.	9	Péclat	599
— (absorpt. des sels de chro- me par la).	456	<i>Pediococcus acidii lactici</i>	241
— (action de l'alun sur).	415	Pedroni (méth.).	239
— (action de l'alun en pré- sence du sel).	416	Pelade.	604
— (action combinée de l'alun et du tanin).	426	Pelage.	604
— (chimie des éléments cons- titutifs).	56	Pelains à l'arsenic.	111
— (commerce).	9	— avec agitateur.	96
— (conservation).	22	— automatique.	94
— (défauts).	27, 32	— faible.	94
— (développement).	43	— gris.	94
— (examen et classement). . . .	29	— mort.	94
— (fixation des éléments). . . .	334	— neuf.	94
— (gonflement).	66	— vif.	94
— (importation en France). . . .	12	Polanago.	84, 93
— (modifications subies sous action des acides).	567	— (action de la tempéra- ture).	100
— (origine des).	9	— (composit. des bains ayant servi).	98
— (préparation pour le tan- nage).	77	— (influence sur cuir fabri- qué).	381
— (propriétés).	43	— (méthode de Buffalo). . . .	100
— (proportions d'acides ab- sorbés).	567	— (mise en pratique).	94
— (putréfaction).	63	— (procédé Pullmann).	101
— (structure).	43	— (théorie).	96
— brutes (déterm. de l'humidi- té).	26	Peloir.	114
— brutes (dosage des cendres)	27	Pelouze	210, 217, 232
— brutes (essai).	26	Peltereau	5, 10, 156
— brutes (recherche du déna- turant du sel).	27	Pendoir.	91
— brutes (recherche du glu- cose).	27	<i>Penicillium glaucum</i> , 233, 242, 497,	590
— brutes (relations avec poids de tripe).	378	— <i>griseum</i>	590
— chamoisées (teinture).	545	Pentaorpin.	112
— de daim (gants dits).	493	Permanganate (déterm. de quant. nécess. pour. décol. indigo). . .	309
— dites de cochon.	35	Permanganate (titre de la liq. par rapport à celle du tanin). . . .	310
— dites épidémiques.	41	Pérou (peaux).	37
— étrangères.	24	Persoz	290, 516
— étrangères (conservation). . .	24	Pèse-tanin.	581
— fraîches.	9	Petitpont dispositif).	554
— juiées.	17	Pfanhauser	431
— en laine.	40	Pfaundler	520
— mégissées (teint. par color.		Phénol (pour conservat. des peaux)	24
		Philipp	415
		Phlobaphène, 154, 184, 211, 212,	237
		— (propriétés).	215
		Phloroglucine.	153, 216, 280
		Phloroglucol.	216
		Phoque (peau).	74
		Phosphorbutyralin.	135

	Pages		Pages
<i>Phyllanthus emblica</i>	198		
Phylostérine	479		
Picklage	25, 73		
Picrocarmin de Ranvier	586		
R. Pictet	253		
Pierrage	401, 420		
Pilifères	51		
Pillinc	85, 96		
Pilons	246		
Pimple	33		
Pin (écorce de)	155		
Pin d'Alep	172		
<i>Pinus halepensis</i>	172		
— <i>maritima</i>	172		
— <i>pinca</i>	172		
<i>Piptadenia macrocarpa</i>	276		
Piquées de fleur	142		
<i>Pistacia lentiscus</i>	191, 277		
— <i>lentiscus</i> (galle)	204		
Planchon	193, 198		
La Plata (peaux)	36		
<i>Pleurotus chionens</i>	590		
Poêle à tannée	606		
Poids frais	19		
— vif	20		
Poil	51, 602		
— (leur séparation)	114		
Poissons (peaux)	75		
Polypore	590		
Popp	128, 129, 136, 137, 138, 144		
Porc (peau)	12, 75		
Potentiel de gonflement	68		
Pottevin	231, 234		
Pouchet (méth.)	292		
Poudre de peau (action des acides)	566		
— (conditions)	577		
— (essai par méth. améric.)	580		
— (méth. de dosage d'Eitner)	341		
— (2 ^e méthode de dosage du tanin par)	306		
— (3 ^e méth. de dosage du tanin par)	307		
— (préparation)	305		
Préparation du cuir pour la teinture	536		
Pribram (méth.)	290		
Procédés à un bain	2, 433, 447		
— à un bain (principe)	447		
— à deux bains	2, 433		
— à deux bains (principe)	433		
— Aug. Schultz	434		
— Aug. Schultz (mise en pratique)	437		
— Aug. Schultz (modifications)	440		
Procter , 5, 25, 62, 68, 73, 98, 102, 108, 124, 216, 224, 248, 249, 269, 289, 293, 306, 309, 366, 368, 401, 402, 416, 427, 429, 436, 437, 448, 451, 452, 453, 456, 458, 459, 462, 465, 534, 535, 584			
Procter (appareil de)	304		
— (filtre de)	289		
— (procédé de tannage au chrome)	452, 462		
Productions cornées	51		
— épidermiques	51		
— glandulaires	51		
<i>Prosopis dulcis</i>	279		
<i>Protea grandiflora</i>	276		
— <i>mellifera</i>	276		
<i>Proteus mirabilis</i>	240		
— <i>vulgaris</i>	240		
Prudhomme (méth.)	291		
Pruim bast	275		
<i>Psathyrella disseminata</i>	590		
<i>Pterocarpus</i>	208		
— <i>erinaceus</i>	208		
— <i>marsupium</i>	208		
— <i>santalinus</i>	208		
Ptomaines	65		
J. et E. Pullmann (procédé)	101		
<i>Punica granatum</i>	279		
Purge	522		
— de chaux	2, 77, 119		
— de chaux (infl. de comp. de l'eau)	558		
Purpurogalline	210		
Putréfaction	63		
Pyridine	66		
Pyrocatechine	209		
— (caract. analyt.)	211		
Pyrogallol	209, 280		
— (caract. analyt.)	209		
Quebracho (bois)	155, 181, 283, 285		
— (composit.)	347		
— (extrait)	276		
— (fixation sur substance derm.)	391		
— blanco	181, 229		
— colorado	181, 228		
Quebrachoïne	229		
Quercite	331		
Quercitron	171		
Quercitron	278, 286		
<i>Quercus agrifolia</i>	193, 279		
— <i>alba</i>	160, 286		
— <i>bicolor</i>	286		
— <i>castanea</i>	171, 278		
— <i>cerris</i>	160		
— <i>coccifera</i>	163, 278		
— <i>coccinea</i>	286		
— <i>falcata</i>	286		
— <i>ilex</i>	161, 278		
— <i>infectoria</i>	201, 279		

	Pages		Pages
<i>Quercus palustris</i>	286	Reverdissage	1, 77, 78
— <i>pedunculata</i>	159	— (influence de la com-	
— <i>phellos</i>	286	— position de l'eau)	538
— <i>prinus</i>	286	— (influence sur tripe)	378
— <i>pubescens</i>	160, 228	— (procédés mécaniq.	
— <i>robur</i>	160, 227, 278, 286	— pour activer)	80
— <i>semicarpifolia</i>	286	— (substances em-	
— <i>suber</i>	162, 278	— ployées pour ac-	
— <i>tauxa</i>	160	— tiver)	82
— <i>tinctoria</i>	171, 278, 286	— à l'eau	78
Queurse	114	— des kips	79
Quinke	68	— des peaux fraîches	78
Racine de canaigre	155	— des peaux picklées	80
— du poil	51	— des peaux salées fraî-	
— de palmetto	155	— ches	79
— tannantes (composition)	348	— des peaux salées et	
Raie (peau)	75	— séchées	80
Raillet	588	— des peaux sèches	78
Rainard	262	— des peaux vertes	78
Ramspacher	289	Rhabdista	195
Ranvier	49, 50, 586	Rhabillage	522
Rasage	413	Rhinocéros (peau de)	74
Rason	40	<i>Rhizophora</i>	178, 208
Rau	316	— <i>candel</i>	178
Raulin	233, 561	— <i>mangle</i>	178
Réalgar	109	— <i>mucronata</i>	343
Recouchage en fosso	367	<i>Rhus</i>	150
Recoulage	101, 120	— <i>aromatica</i>	349
Recoura	453	— <i>coriaria</i>	186, 229, 279, 349
Red oak	171	— <i>cotinus</i>	188, 189, 349, 520
Redoul	190	— <i>glabra</i>	188, 189, 349
Redoux	190	— <i>Javanica</i>	204
Refaisage	367, 370	— <i>metopium</i>	349
Refendage on tanné	405	— <i>osbecky</i>	204
— tripe	404	— <i>semialata</i>	349
Rehn	364	— <i>Thumbergii</i>	277
Relation entre permanganate et		— <i>typhina</i>	349
tanin pur	316	Ribbon gum	208
Reimer	57, 52, 60, 415, 426	Richbourg	262
Remaillage	494	Richet	244
Rendements	376, 385, 400	Rideal	364
— (coefficient de)	384	Ride de fleur	142
— commercial	376, 377	Rigaud	365
— économique	376, 377	Rio-Grande (peaux de)	36
— normal de fabrication	376, 377	Risler	600
— d'après poids de subst.		Robiquet	213, 232
dermique	381	Rogne (de l'écorce de chêne)	164
Repassage	414	Rollet	57, 60
Reptiles (peaux des)	74	Rosenstiel	155, 533
Requin (peau)	73	Rosing	211
Résinate de manganèse	487	Rouge composé	529
Résinotannols	154	Rousset	169, 340
Résistance des cuirs à la cassure	403	Rove	156, 203
— des cuirs à la traction	403	— (composition)	355
— des cuirs à la traction		Roy	254, 262
(variét. d'après mat.		<i>Rumex hymenosepalus</i>	182, 277
tann.)	394	Rusque	171
— des cuirs à l'usure	403	Sabot	53
		Sabrage	604

	Pages		Pages
Sabreuse	604	Sélaciens (peau des)	75
Saccharose	331	Sels d'aniline (dans tannage ou chrome)	445
Sadtler 440, 444,	446	Sel (dénaturation)	22
Saladeras	25	— (dosage dans peaux salées)	26
Saladeros	36	— (influence dans tannage)	363
Salage des peaux	22	Sels cuivreux (dans tannage au chrome)	440
— en cuves	23	— ferreux (dans tannage au chrome)	440
— en manchons	23	— gemme	22
— en paquets	23	— marin (action sur le gonfle- ment)	73
— en piles	23	— marin (pour reverdissage)	84
— en toison	23	Sellekh	173
<i>Salix arenaria</i>	174	Serrières	262
— <i>capræa</i>	174	Seyewetz 360, 436,	538
— <i>Russeliana</i>	174	Shake method	307
Salzbourg	522	Siemand (méthode)	293
Salzer	288	Silicates alcalins (purif. des eaux)	564
Sandford	261	Simand 496, 500, 501, 503, 506,	507
Santal blanc	519	— (méthode)	478
— jaune	519	Simon et C^{ie}	261
— rouge	519	Sinan 262,	263
Santaline	519	Sisley 219, 292, 295, 316, 359, 360,	533
Sâpin (écorce de)	155	— (modif. de la méth. Carpeni)	314
— du Canada	173	Skens	277
<i>Sarcina</i>	239	Sluyter	402
— <i>aurantiaca</i>	241	Snohar	172
— <i>lutea</i>	241	Société anonyme de moutures et de produits chimiques	262
Saule (écorce) 155, 174,	276	— civile des études sur la fabr perf. d. extr. tann.	260
Saumures	604	— chimique des usines du Rhône	264
Sauvagine	9	Sod oil	502
Savon de fer	432	Soie	53
Sawers	415	Sommaco feminello	187
Scheele	231	— forte	187
Schenk	262	— masculino	187
Scheuch	103	Son (conflits de)	138
Scheurer-Kestner	489	— (fermentation)	138
Schiff 213, 216, 221,	222	Sorbose	331
Schinia	277	Soude caustique (pour reverdis- sage)	83
Schlagdenhauffen 58,	62	Soxhlet (appareil de)	304
Schmitz-Dumont 85, 86, 87,		Spanish oak	171
88, 89, 98, 108, 112, 124, 333, 339,		Specht (méthode)	291
340, 344, 346, 350, 353, 354, 355,	485, 591	Spirilles du fromage	600
Schneider	461	Stéarine	469
Schonbein	210	Stenhouse 151,	229
Scorza rossa	172	<i>Sterigmatocystis nigra</i>	232
Schroeder 5, 59, 85, 97, 98, 108,		Stinco	277
112, 124, 249, 306, 311, 316, 320,		Stove	103
333, 339, 340, 344, 346, 350, 353,		Stratum corneum	50
354, 355, 363, 396, 401,	406	— disjunctum	50
Schulze	288	— filamentosum	50
Schultz 434, 435, 436, 437, 440,		— germinativum	50
443, 444, 445, 461, 462,	465	— granulosum 49,	50
Schwarze	68		
Schweitzer	444		
Searle 298, 401,	402		
Sebum	54		
Séchage	495, 523		
Secunda algarobilla	197		
Sée (appareils)	549		

	Pages		Pages
Stratum intermedium.	50	Sulfures alcalins (dans tann. au	
— lucidum.	49, 50	chrome)	442
Strecker.	222	de sodium (pour épilage).	104
<i>Streptococcus blanc</i>	240	de sodium (essai)	105
— en forme de ver.	240	de sodium (essai par	
<i>Stropharia merdaria</i>	590	méth. F. Jean).	105
Struve.	210	de sodium (propriétés).	106
Suber	164	de sodium (pour rever-	
Sublimé (pour conserv. des peaux).	24	dissage)	82
Substance cornée	49	de sodium brut	104
— dermique (dosage dans		de sodium cristallisé.	105
cuir fabriqué)	381	de sodium liquide.	105
— dermique (évaluation		Sumac, 150, 155, 185, 279, 283, 285,	
de la)	378	311, 321, 330	330
— dermique (puissance de		— (composition)	349
fixation de la)	390	— (faux)	188
— dermique (teneur en		— (méth. de Lamb et Harris-	
azote).	382	son pour rechercher les	
— onychogène).	53	falsifications des).	188
*Sucres.	331	— d'Amérique	189
— (dosage dans mat. tann. et		— du Cap	190
extraits).	331	— des corroyeurs.	186
— (méthodes de dosage).	333	— d'Espagne	189
— (présence dans les végétaux		— de France	190
tannants)	216	— mâle.	187
Sucre (pour purge de chaux)	124	— à perruque.	520
— (tables pour son calcul		— de Sicile.	185, 186, 229, 350
d'après cuivre précipité).	336, 337, 338,	— de Sicile (caractères).	188
339	339	— de Suède	190
Sucs tannants (composition)	355	— de Venise	189
Sueur	55	Sydney (peaux de).	213
Sugar brush.	276	Taches de sel	29
Suifs	479	Taillis	166
— (déterminat. du titre du).	481	Talwaan.	277
— (dosage de l'humidité)	480	<i>Tamarix africana.</i>	188, 192
— (dosage des mat. étrangères).	481	— (caract.)	193
— (échantillonnage)	480	— (composition).	351
— (essai des)	480	— (galle).	204
— (petits).	482	Tambour à dégraisser.	118, 119
— (titre du).	480	Tan	156
— en branches	479	Tan liquor.	460
— de corroierie.	483	Tan rouge.	172
— fondu	480	Tanin (absorption par colle de	
— d'os	482	poisson)	288
— pressé.	480	— (absorption par cordes à	
— en rames	479	violon)	288
Suintine.	477, 478, 483,	— (absorption par gélatine).	288
— (composit.)	501	— (absorption par parchemin).	288
— (constantes analyt.)	484	— (absorption par peau frai-	
Sulfate de cuivre et ammoniacque		che)	288
(réaction)	271	— (absorption par poudre de	
— ferreux (pour dosage acide		peau)	288
chromique)	464	— (absorption d'oxygène par le)	291
— double de fer et d'ammo-		— (action de la chaleur sur les).	209
niaque (réaction).	270	— (chimie des).	209
— de soude (pour conserva-		— (classification)	150, 216
tion des peaux).	24	— (classification qualitative).	273
Sulfite de soude (réact.)	272	— (définition)	149
Sulfuricinate	489	— (dosage).	287

	Pages		Pages
Tannin (dosages compléments)	577	Tannage à l'alun combiné	425
— (dosage, décisions du congrès de Leeds)	577	— à l'alun de chrome	455
— (dosage, généralités)	287	— au chrome 2,	429
— (dosage par acétate de zinc ammoniacal)	316	— au chrome à un bain, 2, 433,	447
— (dosage par méthode de Lowenthal)	310	— au chrome à un bain (mise en pratique)	460
— (dosage par poudre de peau, 2 ^e méthode)	306	— au chrome à deux bains, 2,	433
— (dosage par poudre de peau, 3 ^e méthode)	307	— au chrome combiné	462
— (dosage, causes d'erreur)	294	— au chrome (comparaison des procédés à un et à deux bains)	461
— (dosage dans les jusées)	370	— au chrome (méthodes analytiques pour)	463
— (étude des principaux)	221	— au tanin	357
— (fixation par la peau)	357	— au tanin (action de la lumière sur)	395
— (nouvelles méthodes de dosage)	582	— autanin, contrôle de marche par dosage d'azote	385
— (précipitation par alcaloïdes)	289	— au tanin, infl. modif. nature et durée	360
— (précipitation par sels métalliques)	289	— au tanin, infl. modif. des agents chimiques	363
— (préparation à l'état pur)	217	— au tanin, infl. modif. par concentration)	362
— (préparation par méthode Pelouze)	217	— au tanin, infl. modif. de l'électricité	364
— (préparation par méthode Sisley)	219	— au tanin, infl. modif. par le gonflement	361
— (préparation par méthode Trimble)	218	— au tanin, infl. modif. par le mouvement	362
— (préparation par méthode Villon)	218	— au tanin, infl. modif. par la température	362
— assimilable (infl. de la temp. d'extract. sur le)	304	— au tanin, principaux procédés	366
— du bois de châtaignier, 151,	230	— au tanin, tannage Durio	363
— du bois de chêne	229	— au tanin, tannage électrique	365
— du cachou	224	— au tanin, tannage électrique (théorie)	365
— de la canaigre	151	— au tanin, tannage aux extraits 2,	372
— catéchiques 151, 209,	273	— au tanin, tannage à la flotte	374
— du dividivi	223	— au tanin, tannage en fosse 2,	366
— de l'écorce de châtaignier	151	— au tanin, tannage mixte 2,	374
— de l'écorce de chêne 151,	226	— au tanin, tannage mixte, contrôle par azote	388
— de la galle de Chine	221	— au tanin, tannage ouest de l'Angleterre	389
— du gambier	224	— au tanin, tannage ouest de l'Angleterre, contrôle par azote	389
— mixtes	209	— au tanin, tannage au sumac	375
— du myrobolans	223	— au tanin (théorie)	357
— de la noix de galle 151,	221	— combiné (principales ap-	
— de la noix de galle (constitution)	234		
— pathologiques	150		
— physiologiques	151		
— pyrogalliques 151, 208,	273		
— du quebracho	228		
— dans règne végétal	152		
— de Schiff	234		
— du sumac 151,	229		
Tannage	1		
Tannage à l'huile	2		
— minéral	413		
— à l'alun	2		

	Pages		Pages
plications).	426	Travail de dernière	414
Tannage complémentaire	374	— de gronier	414
— façon peau de chien. 427,	428	— de première	414
Tannée	605	— de rivière	78
— (presse à sécher la).	606	Trempage	78, 604
— (poêle à)	606	Trempe	1, 78
Tanolin	450, 460	<i>Tricharia</i>	590
Taon	32, 34, 538	<i>Trichophyton tonsurans</i>	600
Tari	198	Trillat	262
Tartrifuges	555	Trillo	195
Tauchert	225	Trimble	151, 209, 218, 228, 269, 286
Taureau (peau)	30	Trioléine	469
Teinture (théorie chimique).	533	Tipalmitine	469
— (théorie de la dissolution).	533	Tripe	77
— (théorie mécanique)	533	— (relation avec poids du cuir	
— au baquet	544	fabriqué)	380
— au foulon	547	— (relation avec poids de la	
— à la brosse	543, 548	peau brute)	378
— au moulin	544	— gonflée (augmentation d'é-	
— au tonneau foulon	544	passeur)	569
— au turbulent	544	— gonflée (augmentation de	
— du cuir	513	poids)	569
— des cuirs mégissés (empl.		Tristéarine	469
des colorants artif.)	544	Trituration	245
— des cuirs tannés au		Trocart	14
chrome (théorie)	535	Trotter	364
— des peaux chamoisées	545	Trous dans les peaux	17, 30, 41
— des peaux mégissées (em-		Tsuga	275
ploi des color. natur.)	522	Turbulent	81, 544
— des peaux mégissées		<i>Uncaria gambir</i>	206
(pratique)	522	Union tannage	174
— peaux mégissées (rôle de		Urée	523
de l'urine dans)	523	Urine humaine (composition)	523
<i>Terminalia bellerica</i>	198	— putréfiée (solution rempla-	
— <i>bellerica</i> (comp. des		çant)	526
noix)	353	Vaagenboom	276
— <i>chebula</i>	198, 279	Vache (cuir de)	11, 12, 30, 56
— <i>citrina</i>	198	Vaches de bande	30
— <i>oliveri</i>	343	Vachette des Indes	11
Teri	198	Vallet d'Artois	425
— composition	354	Valonée, 155, 193, 279, 283, 285,	
Terreil (méthode)	291	313, 314, 321,	325
Tête	17	— (fixat. sur subst. der-	
Thompson	582	miq.)	391
Thran	490	— (prise d'échantillon)	296
Tige du poil	51	— de Smyrne (composi-	
<i>Tinea pallionella</i>	589	tion)	351, 352
Tinne	480	Van Tieghem , 231, 232, 233,	
Tjikman	497	235, 497, 523,	524
Tollens	59	Varon	32, 528
Tonneau à fouler	81, 544	Varon blanc, non perçant	33
Torino	182	Varon perçant, perforant	33
Tordage	492	Varron	32
Torse	495	Vat-tah	176
Tourin (machines)	116, 605	Vaughan machine Company (proc.	
Tournants	522, 530	d'épuisement)	254
Tournés	522	Veau (peau de)	11, 12, 39, 56
Trabut	184	— ciré (mise en huile)	504
Train de basserie	367	— mégi	420

TABLE ALPHABÉTIQUE

645

	Pages		Pages
Veau mort-né	39	Wattles (golden)	342, 343
Végétation des cuirs	590	— (green)	342
Velocitan (procédé)	353	— (Hickory)	342
Ver blé	33	— (Silver)	342, 343
— macaque	33	— (Sydney green)	342
Versmann	564	Weiss	59
<i>Vibrion de Koch</i>	600	Weissgerber Degras	502
Vie dans l'huile	497	Widdinstein (méth.)	294
Vigne (feuilles broyées de)	188	Wiedmann	68
Vignon (Léo), 294, 359, 524, 533, 557,	565	Wiesner	165
Villon, 5, 31, 69, 71, 85, 86, 87, 88, 96, 97, 102, 169, 218, 229, 230, 235, 258, 262, 403, 413, 419, 421, 485, 496, 527, 529, 530,	567	Wilcox	139
Vincent	5	Wirbel	135
Vitelline	421, 423	Witt	359, 531, 533
Vourloud	262	Wolker	462
Waage	153	Wolf	166, 290
Wagner, 150, 211, 229, 290, 291, 451, 520,	597	Wood, 125, 126, 128, 129, 130, 131, 137, 138, 139,	140
Walaby (peau)	74	Worms	363, 364, 365, 366
Ward	364	Xanthogénate de potassium	87, 591
Wattles	176	Yaryan (appareil)	596
— (black)	342, 343	Yocum (méth.)	289, 307
— (composit.)	342	Youl	295, 390, 394, 395
		Young	213
		Zahn	442, 443, 462
		Zébu (peaux)	39
		Zwenger	211

TABLE DES FIGURES

Figures	Pages	Figures	Pages
1. Merlin anglais.	14	36. Appareils Gélis pour la fabri-	
2. Schéma du masque Bruneau.	14	cation de l'orpin	110
3. Masque Bruneau	15	37. Couteau à délainer.	114
4. Couteau Brien	17	38. Couteaux ronds et cœurses	115
5. Dépouille	18	39. Machine à ébourrer les gros-	
6. Mauvaise dépouille	18	ses peaux	116
7. Marque de feu	28	40. Ebouillage.	117
8. Larvo d'hypoderme	32	41. Machine à écharner	117
9. Ver macaque	33	42. Tambour à dégraisser	119
10. Gale du cheval	34	43. Foulon-hérisson	121
11-12. Gale folliculaire	35	44. Bacillus <i>d</i> (Wood).	130
13. Dépouilles	37	45. — <i>e</i> (Wood).	130
14. Coupe transversale de peau		46. Chêne pédonculé	158
de fœtus	44	47. Chêne rouvre	159
15. Cellule adipeuse	45	48. Chêne chevelu.	161
16. Eléments du derme	46	49. Chêne vert ou chêne yeuse	162
17. Fibres conjonctives.	47	50. Chêne liège	163
18. Fibres élastiques.	47	51. Chêne kermès	164
19. Coupe transversale de l'épi-		52. Coupe transversale d'écorce	
derme proprement dit	48	de chêne	165
20. Fibres unitives des cellules		53. Appareil Nomaison pour écor-	
de Malpighi.	50	çage hors sève	168
21. Différentes parties du poil.	51	54. Acacia pycnantha	177
22. — — —	52	55. Canaigre.	183
23. Schéma du développement		56. Rhus Coriaria (sumac de	
des glandes sébacées	54	Sicile)	186
24. Schéma du développement		57. Cuticule du sumac de Sicile	189
des glandes sudoripares.	55	58. Lentisque avec galles	191
25. Vue d'ensemble d'une coupe		59. Chêne velani	194
transv. de la peau.	55	60. Valonée	195
26. Coupe transversale de la		61. Algarobille	196
peau d'alligator	75	62. Dividivi	197
27. Chevalet de rivière.	81	63. Myrobolans	199
28. Tonneau à fouler	82	64. Noix de galles	201
29. Turbulent	83	65. Knoppem	202
30. Bactérie pilline (Villon)	86	66. Uncaria gambir	207
31. Echauffe ou pendoir.	91	67. Aspergillus niger	232
32. Epilage à l'échauffe froide.		68. Penicillium glaucum.	233
Procédé W.M. Mason (plan)	92	69. Levure de bière et ferment	
33. Epilage à l'échauffe froide		lactique	243
Procédé W. M. Mason (élé-		70. Ferment acétique (Hansen).	243
vation)	92	71. Hâchoir d'écorces.	246
34. Pelain automatique (système		72. Découpeuse	247
Tourin)	95	73. Dispositif pour épuisement	
35. Pelain avec agitateur.	96	méthodique (Gondolo)	256

Figures	Pages	Figures	Pages
74. Dispositif pour épuisement méthodique (Gondolo) . . .	257	87. Foulon pour tannage complémentaire	375
75. Cuve d'épuisement (Villon) .	258	88. Machine à refendre le cuir en tripe	404
76. Autoclave	259	89. Machine à refendre le cuir tanné	405
77. Appareil de concentration . .	264	90 et 91. Appareils de Bossière pour déterminer l'épaisseur du cuir.	405
78. Schéma d'une fabrique d'extrait de châtaignier (Bonnet-Spazin)	266	92. Machine à mesurer la surface des cuirs	406
79. Filtre à poudre de peau . . .	300	93. Foulon de chamoiseur	493
80. Appareil d'épuisement de Koch	302	94. Machine à laver la bourre . .	602
81. Bouchon de l'appareil d'épuisement de Koch	303	95. Machine Mœnus à force centrifuge pour le séchage de la bourre	603
82. Appareil d'épuisement de Procter	304	96. Machine à sécher la bourre .	603
83. American milk shaker	308	97. Presse à sécher la tannée (Tourin)	605
84. Appareil de Worms et Ballé pour le tannage électrique	364	98. Poêle à tannée	607
85. Moulins à coudre ou coudreuse	367		
86. Dispositif de Tourin pour le tannage aux extraits . . .	373		