

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE
LABORATOIRE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TEINTURE

**Des rapports
de l'ionisation et de l'électrisation de
contact avec la teinture.**

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LAUSANNE
pour obtenir le grade de Docteur ès-sciences

PAR

Nils ANDERSEN
de Morges.

MORGES
IMPRIMERIE EDOUARD LAVANCHY

1909

Le doyen de la Faculté des Sciences, vu le rapport de MM. les professeurs L. Pelet et P. Dutoit, autorise l'impression de la dissertation de M. N. ANDERSEN, intitulée : *Contribution à l'étude de la teinture. — Des rapports de l'ionisation et de l'électrisation de contact avec la teinture.*

LAUSANNE, le 24 novembre 1908.

Signé : Prof. L. MAILLARD,
Doyen.

Le présent travail a été exécuté pendant l'année universitaire 1907-1908 au laboratoire de Chimie industrielle de l'Université de Lausanne, sous la direction de

Monsieur le Docteur Louis PELLET, professeur.

Qu'il nous permette de lui dire ici notre reconnaissance pour l'intérêt bienveillant qu'il n'a cessé de nous porter pendant tout le temps où nous avons eu l'avantage de travailler auprès de lui.

INTRODUCTION

Des étoffes teintes trouvées en Egypte sur des momies prouvent que l'art du teinturier avait acquis déjà à une époque fort reculée un développement considérable; des documents chinois, hindous, grecs confirment pleinement ce fait, mais nous ne possédons aucun renseignement sur la façon dont les anciens expliquaient la fixation du colorant sur le tissu. Il faut arriver jusqu'au XVII^e siècle pour trouver les premières tentatives connues d'explication de ce phénomène. Parmi les premiers, on doit citer les noms de Dufay et de Hellot qui occupèrent successivement la place de surveillant des teinturiers créée par les ordonnances de Colbert. Il n'est pas sans intérêt de remarquer que Hellot, élaborant une théorie purement physique de la teinture, rencontrait l'approbation unanime des spécialistes de son temps, tandis que les explications de Dufay, qui considérait la teinture comme un phénomène chimique, passaient à peu près inaperçues. Cependant aucun travail important

ne vit le jour avant la seconde moitié du XIX^e siècle, et ce sujet ne fut abordé expérimentalement que depuis l'application industrielle des synthèses de colorants organiques, qui permit l'emploi de produits purs et bien définis. Il faut mentionner pourtant les noms de Chevreul (1834) et de Runge (1832) qui tous deux comparaient la fixation du colorant à la formation d'un sel. Cette théorie purement chimique, qui fait jouer à la fibre tantôt le rôle d'une base et tantôt celui d'un acide, selon que le colorant est acide ou basique, a été appuyée jusqu'à il y a quelques années par presque tous les chimistes. Son principal argument était l'expérience que fit Jacquemin en 1876¹ consistant à plonger de la laine et de la soie dans un bain ammoniacal tiède de rosaniline où la fibre se teignait en rouge foncé. On put croire que ce résultat établissait définitivement sur des bases inébranlables la théorie chimique de la teinture. Mais en 1894 Georgiewics² expliqua l'expérience de Jacquemin en admettant l'existence de deux bases au moins pour la fuchsine, l'une colorée et l'autre pas. Cette hypothèse fut confirmée par les recherches d'Homolka, dont le nom est resté à cette base colorée, et par celles de Hantzsch. Dans l'intervalle, la théorie chimique avait acquis de zélés partisans, tels Knecht, qui fit voir³ en 1888 qu'en teignant la laine et la soie par certains colorants basiques, la base seule se fixait sur la fibre, tandis que l'acide restait dans le bain sous

¹ C. R. de l'Académie d. sciences 82. 261. (1876)

² Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien. (1894), p. 215.

³ Berl. Ber. 21 1556-1558. (1888).

forme d'un sel neutre. De là à voir dans la fixation du colorant un simple phénomène de double décomposition, il n'y avait qu'un pas. D'autres expériences, particulièrement celles de Nietzki, furent invoquées à leur tour en faveur de la théorie chimique. Nietzki utilise¹ l'éther éthylique de la tétrabromophénolphtaléine, qui est jaunâtre à l'état libre et dont les sels alcalins sont d'un bleu intense. Il acidifie par l'acide acétique jusqu'à décoloration presque totale une solution d'un sel alcalin de ce corps et constate que dans ce bain la soie se teint en bleu. Il en conclut que la soie joue le rôle d'une base. Il se passe un phénomène très analogue si l'on plonge de la laine dans une solution extrêmement diluée de rouge Congo acidulée par H_2SO_4 : la laine se teint en rouge. Cette expérience, comme celle de Nietzki, nous semble pouvoir être interprétée autrement qu'il ne l'a fait pour la sienne. Mais nous n'avons pas à faire ici le procès de la théorie chimique de la teinture, et nous tenons seulement à faire remarquer à quelles conséquences illogiques elle conduit. Gillet², par exemple, pour expliquer que les colorants acides se fixent davantage en bain acide, admet que l'acide ajouté sature les groupes basiques de la laine, dont les carboxyles fixeraient alors le colorant par ses groupes basiques. Ce qui revient à dire que les colorants acides sont basiques. En même temps, cet auteur admet que si l'on teint avec l'acide libre du colorant, sans addition d'un autre acide, ce sont les

¹ Nietzki. *Chemie der organ. Farbst. IVte Auflage. Einleitung. S. 4.*

² *Rev. génér. des mat. color.* (1899) 3. 157-164; (1900) 307.

groupes basiques de la laine, considérée comme un acide aminé, qui réagissent avec les groupes sulfoniques du colorant. Du reste, à la lumière des faits récents, la théorie chimique de la teinture¹ apparaît de plus en plus caduque, et il semble qu'elle ne tardera pas à céder la place à une théorie physico-chimique.

En 1890-1891, O. N. Witt² publia sa théorie physique de la teinture, qui considère la fibre teinte comme une solution solide du colorant. Il s'appuyait surtout sur le fait suivant : si l'on plonge dans l'alcool absolu un écheveau de laine teinte par la fuchsine, la couleur passe dans l'alcool ; si l'on ajoute à ce moment de l'eau à cette solution, la laine se teint à nouveau, comme si elle était pour la base colorante de la fuchsine un dissolvant meilleur que l'eau, mais moins bon que l'alcool. Cette théorie née d'une généralisation hâtive, qui recourt à un phénomène encore obscur pour en expliquer un autre presque aussi mal connu, n'a pas trouvé beaucoup de défenseurs, ni d'arguments. On ne peut cependant passer sous silence le nom et les travaux de Sisley, qui compare la teinture à l'extraction d'un corps dissous par un dissolvant non miscible. A l'heure actuelle, Sisley semble même revenu à la théorie chimique³ ensuite de ses travaux sur la formation des picrates d'antracène, d'indol, de scatol en présence d'eau acidulée.

A l'heure actuelle, tandis que la théorie chimique est presque totalement délaissée, c'est une théorie

¹ G. Schwalbe. Neuere Färbetheorien ; P. Zacharias. Die Theorie der Färbvorgänge.

² Lehnes Färberzeitung. 1890-91, p. 1-4.

³ Rev. génér. des mat. color. (1908), Août.

mécanique, physique, la théorie colloïdale, qui tend à prendre sa place; mais celle-ci est aussi trop exclusive, et ses partisans, tels Zacharias, semblent parfois omettre des faits propres pourtant à jeter un grand jour sur la nature intime des phénomènes.

Pour les adeptes de la théorie colloïdale, la fixation du colorant sur la fibre est due à l'adsorption, cette absorption particulière qui n'est pas proportionnelle à la concentration, et que Freundlich¹ a étudiée sur le charbon. Le fait que les colorants se fixent sur des substances inertes telles que le charbon, la silice calcinée, le kaolin, etc.,² est un argument puissant en faveur de cette théorie colloïdale. Krafft³ considérait déjà la teinture, avant Zacharias, comme un dépôt de sels colloïdaux sur la fibre.

Zacharias le premier a répété avec insistance que les fibres étaient à l'état colloïdal, et il a fini par admettre que tout dans la teinture était soumis aux lois de l'état colloïdal, généralisation dont nous montrerons plus loin l'erreur.

D'autres auteurs, particulièrement Georgiewics, Biltz et Freundlich, sans pousser à l'extrême comme Zacharias, abandonnent résolument la théorie chimique et préconisent l'adsorption.

Georgiewics explique pourquoi les colorants acides se fixent davantage lorsqu'on ajoute un acide au bain, en admettant que l'acide ajouté diminue la solubilité du colorant.

¹ Zeitschr. f. physikal. Chemie. (1906), p. 335.

² Pelet et Grand. Kolloid Zeitschrift (1907), 2.

³ Berl. Ber. (1899), 32, 1622.

Freundlich avait déjà indiqué dans ses travaux sur l'adsorption le rôle que les phénomènes colloïdaux doivent jouer en teinture. Mais ce sont MM. Pelet et Grand ¹ qui ont apporté les premières preuves à l'appui de cette hypothèse. Ils ont étudié l'action des sels sur la teinture et montré qu'elle suit rigoureusement les lois des floculations colloïdales. Au début il pouvait sembler que ces faits constituaient des arguments irréfutables en faveur de la théorie colloïdale, qui considérait les fibres comme des gels et les solutions de colorants comme de fausses solutions typiques.

Mais une étude attentive de cette théorie ne tarde pas à en faire ressortir l'insuffisance. En effet, pour ses partisans, les fibres sont donc à l'état de gels et les colorants, en fausse solution, positive, s'il s'agit de colorants basiques, négative, s'il s'agit de colorants acides. Il s'en suit logiquement, d'après les lois bien connues des précipitations colloïdales, que la laine, par exemple, qui prend dans l'eau une faible charge négative, fixera directement les colorants basiques ; par contre, elle devrait être incapable de fixer directement les colorants acides, ce qui est contraire à la réalité. Afin de résoudre cette contradiction, il faut recourir à des phénomènes d'un autre ordre dont la théorie colloïdale pure ne tient guère compte. Déjà Georgiewics avait affirmé que la dissociation électrolytique devait jouer un rôle dans la teinture, et la preuve expérimentale de cette hypothèse a été donnée

¹ Grand. Dissertation, p. 43. Lausanne 1907 et Rev. génér. des mat. color. XI. 1907, p. 231.

par Walker et Appleyard.¹ Ils ont teint de la soie par l'acide picrique dans différents dissolvants. Dans l'eau, où l'acide est dissocié électrolytiquement, la teinture a lieu ; tandis qu'en solution benzénique, où il n'y a pas dissociation, le colorant ne se fixe pas. De plus, pour des concentrations équivalentes, l'acide libre du colorant se fixe en plus grande quantité que son sel alcalin. D'ailleurs, l'observation directe a montré tout récemment qu'une solution d'un colorant pur, offrant des micelles à l'examen ultramicroscopique ², présentait en même temps une conductibilité trahissant une dissociation électrolytique très avancée. (Travail de M. Wild, effectué au laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Lausanne.)

Il sera donc nécessaire, pour expliquer la teinture, de tenir compte de l'état colloïdal et de la dissociation, afin que la théorie embrasse tous les faits. C'est ce que nous nous sommes efforcé de faire dans ce travail.

Pour être complet, il nous eût fallu citer, sur cette question si controversée de la teinture, bien d'autres travaux, particulièrement ceux de Gnehm et Rötheli, de Sisley, de Léo Vignon, de Miolati, de Bayer et Villiger, de Freundlich et Losev, de Prudhomme, de Binz et Schröter, de Hallitt, etc. Dans cet aperçu, forcément trop bref, nous avons essayé cependant de mettre en lumière les principaux travaux et les idées directrices et nous compléterons cet exposé au cours de notre travail.

¹ Journ. of the chem. Society. 69. 1334. (1896).

² Communication de M. Pelet, à la séance du 12 mars 1908 de la Soc. vaud. de chimie. Voir Archiv. des scien. physiq. et nat., t. XXV. Mai 1908.

Plan du Travail.

Afin de compléter les études faites par MM. Pelet et Grand de l'action des sels sur la teinture, nous avons essayé de teindre de la laine par le ponceau cristallisé et le bleu de méthylène en bain acide et basique, afin de déterminer le mode d'action des ions H et OH.

Amené ensuite à considérer la dissociation électrolytique des colorants, nous avons cherché si en remplaçant dans la molécule d'un même colorant l'ion H de l'acide libre par l'ion Na, ou Mg, ou Al, ou l'ion OH d'une base libre par l'ion Cl, SO₄ ou PO₄, on obtenait des variations dans la quantité de colorant fixé.

En résumé, dans toute cette première partie, nous avons cherché à appliquer à la teinture les lois de l'électrisation de contact, étudiées par J. Perrin¹.

Nous avons étudié ensuite les variations que présentent des laines de provenances diverses dans leur pouvoir adsorbant, et l'influence des lavages successifs sur la même laine. Une publication de Suida² nous a engagé à entreprendre l'étude des floculats obtenus par l'action d'une solution de bleu de méthylène sur une solution de verre soluble ; nous avons consigné les résultats obtenus dans un chapitre spécial.

¹ Journ. de Chim.-physiq., t. II, p. 601 et t. III, p. 50.

² Zeitschrift für Farbenchemie. Novembre 1907.

Enfin les deux derniers chapitres de notre travail sont consacrés l'un à la teinture de la silice calcinée par le bleu de méthylène, l'autre à la formation de gels par le mélange de solutions de bleu de méthylène et de ponceau cristallisé.



PREMIÈRE PARTIE

De l'ionisation et de l'électrisation de contact en teinture.

CHAPITRE I.

Influence des ions H et OH des acides et des bases mi- néraux sur l'adsorption par la laine du ponceau cristallisé et du bleu de méthylène.

MM. Pelet et Grand¹ ont fait voir que l'addition d'un sel à un bain de teinture modifie la quantité de colorant fixé conformément aux lois de l'électrisation de contact. Le sulfate de sodium, par exemple, diminue la quantité de ponceau cristallisé adsorbée, tandis qu'elle augmente celle de bleu de méthylène. Cette action, due à l'ion SO_4 , bivalent et négatif, pourrait s'expliquer de deux façons. Si l'on admet que ces colorants sont en fausse solution, cet ion négatif tendrait à protéger les micelles négatifs du ponceau et à flocculer les micelles positifs du bleu. Seulement

¹ Kolloid. Zeitschrift Heft 3. 1907.

l'observation ultramicroscopique ne révèle pas de micelles dans les solutions de ces colorants ; on pourrait supposer leurs granules amicroniques, mais il est plus simple d'admettre que cette action de l'ion SO_4 se fait sentir non sur le corps en solution vraie ou fausse, mais sur la fibre elle-même. Dans le cas de la laine, cet ion tendrait à augmenter la charge négative qu'elle prend au contact de l'eau, ce qui nuirait à la fixation du ponceau et favoriserait celle du bleu.

Nous avons cherché si les ions H et OH des acides et des bases minéraux modifiaient aussi l'adsorption de ces mêmes colorants dans le sens prévu par les lois de l'électrisation de contact. D'après ces lois, les ions H des acides viendraient former une sorte de revêtement à la surface de la fibre, la chargeant positivement, ce qui doit favoriser la fixation des colorants acides, négatifs, tels que le ponceau cristallisé, et retarder celle des colorants basiques, positifs, tels que le bleu de méthylène.

Les ions OH auraient, *mutatis mutandis*, une action analogue, mais de sens inverse. De plus, l'action retardatrice ou accélératrice des ions H et OH doit être proportionnelle à leur concentration.

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons utilisé comme type de colorant négatif le sel de Na du ponceau cristallisé et comme colorant positif le bleu de méthylène, l'un et l'autre purs, provenant de la fabrique badoise. Nous nous sommes servi de solutions décimales d'acides chlorhydrique, sulfurique et orthophosphorique, et de soude caustique. La laine utilisée, soigneusement lavée au savon puis rincée à

chaud et à froid et enfin séchée à l'air perdait 10,5 % de son poids lorsqu'on la chauffait à poids constant à 80°.

Teinture de la laine par le Ponceau cristallisé.

Nous avons placé dans une série de flacons fermés 5 grammes de laine, correspondant à 4,475 gr. de laine séchée à 80°. Chaque flacon a reçu 100 cm³ d'une solution de ponceau cristallisé à 1,860 gr. au litre. Nous avons ajouté des quantités variables d'acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique décinormaux et de soude caustique, et complété ensuite à 200 cm³ le volume de chaque bain avec de l'eau distillée.

Après 5 jours de contact à la température de 17°, les laines ont été sorties des bains, soigneusement lavées et séchées. Elles présentent des différences de teintes concordant avec les prévisions faites au sujet de la quantité de colorant fixé. La teinte est d'autant plus foncée que la quantité d'acide présente dans le bain est plus grande. Pour des acides différents, elle varie de telle sorte que les échantillons de la série chlorhydrique sont plus foncés que les échantillons correspondants de la série sulfurique, et ceux-ci plus foncés à leur tour que ceux de la série phosphorique. Les laines teintées en bain alcalin sont simplement rosées.

Pour doser dans chaque flacon la quantité de colorant non fixée, nous prélevons un volume déterminé de solution, dans lequel nous neutralisons exacte-

ment l'acide ou la base par la quantité calculée de soude caustique ou d'acide chlorhydrique. Nous nous étions assurés à l'avance que la petite quantité de sels ainsi formée ne nuisait pas à l'exactitude des dosages.

Puis nous titrions le ponceau resté en solution soit par le colorimètre, soit volumétriquement au moyen d'une solution de bleu de méthylène. Pour les titrations colorimétriques, nous avons préparé au début des essais une série de flacons témoins qui devaient nous servir de points de comparaison. Nous ne pouvions utiliser pour cela la solution de ponceau primitive, à cause des changements de teinte que provoque la présence de sels dans des solutions de même titre. Chacun de ces flacons avait reçu des quantités de ponceau, d'acide ou de base et d'eau distillée rigoureusement égales à celles dont étaient munis les flacons à laine. Les résultats obtenus par ces deux méthodes de dosage concordent et correspondent bien aux teintes respectives des échantillons de laine.

Les dosages volumétriques des solutions additionnées, avant la teinture, de soude caustique, n'ont pas donné de résultats précis, à cause d'une forte auréole brunâtre entourant les taches des essais à la touche sur papier buvard.

Voici les résultats des dosages colorimétriques et des titrations au bleu de méthylène.

Dosages colorimétriques.

| Quantité d'acide ajoutée par flacon en cm ³ | H Cl $\frac{N}{10}$ | H ₂ SO ₄ $\frac{N}{10}$ | H ₃ PO ₄ $\frac{N}{10}$ |
|--|--|---|---|
| | Quantités de ponceau, en mmg. fixées par 5 gr. de laine. | | |
| 28 | 171 | 153 | 102 |
| 18 | 158 | 140 | 80 |
| 8 | 109 | 93 | 48 |
| 0 | 33 | 39 | 35 |

Titrations au bleu de méthylène.

| Quantité d'acide. | H Cl $\frac{N}{10}$ | H ₂ SO ₄ $\frac{N}{10}$ | H ₃ PO ₄ $\frac{N}{10}$ |
|-------------------|---------------------|---|---|
| 28 | 171 | 156 | 100 |
| 18 | 159 | 143 | 78 |
| 8 | 108 | 90 | 44 |
| 0 | — | 42 | 42 |

Les flacons qui avaient reçu de la soude caustique ont fourni les résultats suivants, obtenus au moyen du colorimètre :

| | | | |
|--|----|----|----|
| Quantités de Na OH $\frac{N}{10}$ en cm ³ : | 10 | 10 | 20 |
| Ponceau fixé, en mmg, par 5 gr. laine : | 24 | 28 | 4 |

Teinture de la laine par le bleu de méthylène.

Nous avons opéré pour le bleu de méthylène exactement comme pour le ponceau cristallisé. Seulement, au lieu de 5 grammes de laine, nous n'en avons

utilisé que 3 pour chaque flacon, ce qui correspond à 2,694 gr. de laine séchée à 80°.

Nous avons muni chaque flacon de 100 cm³ d'une solution de bleu de méthylène $\frac{8}{1000}$ normale, à 2,556 gr. au litre. Le volume des solutions, après l'addition des quantités respectives d'acides chlorhydrique, sulfurique et phosphorique, et de soude caustique décinormaux, était amené à 200 cm³ avec de l'eau distillée. La durée du contact a été de 4 jours à la température de 17°. Une fois sorties du bain, lavées à fond et séchées, les laines présentent des différences de teinte plus nettes encore que dans la série du ponceau cristallisé; pour des quantités croissantes d'acide, la teinte est de plus en plus claire; les échantillons les plus foncés sont ceux de la série phosphorique, puis ceux de la série sulfurique, enfin ceux de la série chlorhydrique sont les plus clairs. Les laines teintées en présence de soude caustique sont un peu plus foncées que celles teintées en bain neutre.

Pour les dosages nous avons procédé comme pour les séries du ponceau cristallisé, prélevant un volume déterminé de solution, neutralisant l'acide ou l'alcali et titrant soit au colorimètre, soit au moyen d'une solution de ponceau cristallisé de titre connu. Mais nous n'avons retenu que les résultats de la titration volumétrique, ceux fournis par le colorimètre ne nous semblant pas offrir des garanties d'exactitude suffisantes, surtout pour les solutions les plus concentrées en acide.

Les résultats fournis par les dosages volumétriques sont les suivants :

| Quantité d'acide en cm ³ | H Cl $\frac{N}{10}$ | H ₂ SO ₄ $\frac{N}{10}$ | H ³ PO ₄ $\frac{N}{10}$ |
|--|---|---|---|
| | Quantités de bleu de méthylène, en mngr. fixées par 3 gr. de laine. | | |
| 30 | 17 | — | — |
| 20 | 20 | 27 | 32 |
| 10 | 22 | 37 | 79 |
| 0 | 156 | 156 | 152 |

Pour les échantillons teints en bain alcalin, nous avons eu les chiffres suivants :

| | | | |
|---|-----|-----|-----|
| Quantité de Na OH $\frac{N}{10}$ en cm ³ : | 8 | 10 | 12 |
| Quantité de bleu fixé par 3 gr. de laine : | 247 | 249 | 249 |

Les résultats fournis tant par les séries du ponceau cristallisé que par celles du bleu de méthylène nous permettent de conclure que les acides favorisent la fixation des colorants acides et paralysent celle des colorants basiques proportionnellement à leur concentration. De plus, puisque à des concentrations équivalentes l'acide chlorhydrique agit plus que le sulfurique et celui-ci plus que le phosphorique, et qu'en même temps le degré de dissociation diminue du premier au troisième de ces acides, on peut conclure que ce sont les ions H qui favorisent la fixation des colorants acides et retardent celle des colorants basiques et que leur action est proportionnelle à leur concentration.

Pour ce qui est des ions OH, leur action est tout aussi nette. Proportionnellement à leur concentration, ils paralysent la fixation des colorants acides et favorisent celle des colorants basiques.

L'action des bases et des acides sur la teinture a été mise en évidence par de curieux essais effectués par M. Pelet¹. Dans une solution aqueuse très diluée de la combinaison qui se forme entre 2 molécules de bleu de méthylène et une molécule de ponceau cristallisé, on plonge en même temps deux échantillons de laine, ayant subi l'un un lavage à l'eau acidulée, l'autre un lavage à l'eau alcalinisée. Le premier échantillon fixe uniquement le ponceau, le second, uniquement le bleu. En opérant dans des vases différents, on remarque que le liquide du bain où l'on place la laine chargée positivement par son passage en bain acide devient bleu après la teinture; le liquide de l'autre vase devient rouge.

Si l'on forme un bain de teinture avec des solutions assez étendues de ponceau et de bleu pour qu'il ne se forme pas de précipité, et qu'en même temps on ait soin d'ajouter un excès de ponceau, de la laine bien lavée (qui prend au contact de l'eau une charge négative) plongée dans ce bain se teint en bleu très franc. Avec un excès de bleu et de la laine passée en bain acide puis lavée, celle-ci se teint en rouge. Ces résultats illustrent d'une manière saisissante les lois de l'électrisation de contact appliquées en teinture.

Nous avons répété deux séries d'essais effectués auparavant par M. B. Beccari² et qui ont pour but de montrer qu'en teignant la laine dans des bains où la concentration du colorant va en augmentant et où

¹ C. R. de l'Académie d. sciences. Décembre (1907), et Rev. gén. d. mat. color. (1908), XII. p. 101.

² Rev. gén. d. mat. color. (1908). XII, p. 100.

celle des ions H est constante, on obtient une courbe d'absorption parallèle à celle qui représente l'adsorption du colorant en bain neutre. On obtient un résultat analogue si l'on additionne le bain d'un sel. Nous avons opéré avec le ponceau cristallisé, à des concentrations de 1, 2, 3, 4 et 5 ‰; volume des bains : 20 cm³; quantité de laine 5,551 gr. correspondant à 5 gr. de laine sèche. Pour la première série, nous teignons en bain neutre; chacun des flacons de la seconde série renfermait 3 cm³ (compris dans les 200 cm³) d'une solution $\frac{N}{10}$ de H₂SO₄; et chacun de ceux de la troisième, 0,1 gr. de Na₂SO₄ anhydre. Le colorant non adsorbé, au bout de 4 jours de contact, était dosé par titration avec une solution de bleu de méthylène; nous avons soin, pour la seconde série, de neutraliser l'acide libre dans la quantité pipetée par le volume calculé d'une solution $\frac{N}{10}$ de KOH.

Nos résultats s'accordent avec ceux de M. Beccari; pour la seconde série, en bain acide, la courbe d'adsorption est plus élevée que celle qui exprime les résultats de la première série; tandis que la courbe de la 3^e est moins élevée que celle de la première, confirmation des résultats déjà connus de MM. Pelet et Grand.

CHAPITRE II.

Propriétés électrolytiques des colorants acides.

Influence comparée de quelques ions positifs faisant partie de la molécule du colorant.

Nous avons montré dans les pages précédentes que l'action favorisante des acides sur la fixation des colorants acides obéissait aux lois de l'électrisation de contact; qu'elle était due à la présence d'ions H libres dans le bain de teinture, et proportionnelle à la concentration de ceux-ci. Nous avons opéré en ajoutant des acides minéraux à la solution d'un sel neutre du colorant. Dès lors il était logique que nous cherchions si, en utilisant non le sel neutre d'un colorant, mais ce colorant à l'état d'acide libre, les ions H provenant de la dissociation éventuelle de cet acide organique favoriseraient l'adsorption au même titre que ceux des acides minéraux.

Nous avons déjà dit que des mesures de conductibilité effectuées au laboratoire avaient montré que les solutions de ponceau cristallisé (sel de Na) étaient dissociées électrolytiquement; nous avons supposé,

comme l'expérience l'a confirmé ¹ dans la suite, que l'acide libre du ponceau devait être aussi dissocié en solution aqueuse.

Faisant des essais de teinture avec des solutions équimoléculaires de l'acide libre du ponceau cristallisé, de ses sels de sodium, de magnésium et d'aluminium, nous pouvions étudier si l'action des divers ions positifs (H, Na, Mg, Al.) présents dans les solutions de ces corps, influençait la fixation du colorant et dans quel sens.

Outre l'acide libre du ponceau cristallisé et ses sels déjà mentionnés, nous avons utilisé l'acide libre du jaune naphthol S, et ses sels de Na et Mg.

Préparation de l'acide libre du ponceau cristallisé, de ses sels de Na, Mg et Al, de l'acide libre du jaune naphthol S, et de ses sels de Na et Mg.

Acide libre du ponceau cristallisé.

Nous avons, dans un premier essai, tenté de mettre en liberté cet acide par l'action de l'acide chlorhydrique moyennement concentré sur son sel de Na. Malgré plusieurs cristallisations successives, le produit obtenu, brûlé sur la lame de Platine, laissait toujours des cendres. Nous avons alors cherché une autre méthode. Sisley, qui a préparé cet acide ², utili-

¹ Pelet et Wild. Kolloid. Zeitschr. Octobre 1903.

² Rev. gén. d. mat. color. (1901), p. 561 et Bull. de la Soc. chim. (1901) p. 862.

sait son sel de calcium, qu'il scindait par $H_2 SO_4$ en solution alcoolique. Nous avons précipité par une solution de nitrate de plomb le sel de Na du ponceau et obtenu ainsi un produit pulvérulent, rouge foncé : le sel de plomb du ponceau. Ce précipité a été lavé très soigneusement à la trompe, séché, dissous dans une grande quantité d'eau bouillante et scindé par la quantité exactement nécessaire d'acide sulfurique. Le précipité de sulfate de plomb a été filtré et la solution, contenant l'acide libre du ponceau, concentrée fortement. Elle ne donnait de précipité ni avec $H_2 SO_4$, ni avec $H_2 S$.

De la solution saturée à chaud l'acide du ponceau se sépare par refroidissement sous forme d'une boue d'un beau rouge très foncé retenant l'eau avec une très grande énergie, et qui, desséchée, prend de beaux reflets d'un vert doré. Dissous dans une petite quantité d'acétone, il cristallise par addition d'un volume double d'éther, dans lequel il est insoluble. Recueilli, lavé à l'éther et desséché, cet acide a l'aspect d'une poudre cristalline rouge sombre, très soluble dans l'eau en rouge sang. Sisley¹ a déterminé sa solubilité dans l'eau : 209,6 gr. au litre; et dans une solution à 5 ‰ de $H_2 SO_4$: 180 gr. au litre.

Un séchage à 100-105° à poids constant indiquait une teneur en eau de 12,12 ‰ dans ce produit. Nous en avons préparé une solution centinormale contenant 2,29 gr. d'acide sec au litre.

¹ Bull de la Soc. chim. (1902), p. 909.

Sel de Na du ponceau cristallisé.

Nous nous sommes contenté de faire recristalliser une fois dans l'eau le sel déjà très pur dont nous disposions. La teneur en eau déterminée à 100-105° à l'étuve était de 19,17 %.

Nous en avons préparé une solution centinormale à 2,51 gr. de sel sec au litre, et une autre solution, cinq centième normale, pour permettre une comparaison avec la solution du sel de magnésium, très peu soluble.

Sel de Mg du ponceau cristallisé.

Nous avons d'abord préparé du chlorure de Mg pur en saturant de l'acide chlorhydrique par de la magnésie, obtenue elle-même en précipitant une solution de $Mg SO_4$ par NH_3 , lavant et calcinant le produit. Nous avons ajouté à une solution de sel de Na du ponceau un excès d'une solution de $Mg Cl_2$; le sel de Mg du ponceau a précipité aussitôt sous la forme d'une poudre cristalline rouge brunâtre qui a été recueillie, lavée, puis dissoute dans une grande quantité d'eau bouillante, d'où le sel a cristallisé par refroidissement en paillettes d'un vert jaunâtre à reflets dorés. La teneur en eau, déterminée par chauffage à l'étuve à 100-105°, était de 15,0 %.

Ce sel étant assez peu soluble, nous avons dû nous contenter d'en préparer une solution cinq centième normale à gr. 0,48 de sel sec au litre.

Sel d'aluminium du ponceau cristallisé.

Nous avons ajouté un excès d'alumine pure, exempte d'ammoniaque, à une solution bouillante de l'acide libre du ponceau, porté un moment à l'ébullition, filtré et évaporé. Ce sel d'aluminium, qui nous paraît être un sel acide, se présente sous l'aspect d'une poudre rouge foncé à reflets vert doré, très soluble dans l'eau. Sa teneur en eau était de 19,4 %, et nous en avons préparé deux solutions, l'une centinormale, l'autre cinq centième normale.

Acide libre du jaune naphtol S.

Cet acide 2-4 dinitronaphtol 1-7 sulfonique décrit depuis longtemps (Knecht) a été préparé¹ en dissolvant son sel de sodium dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant. Il cristallise par refroidissement en aiguilles d'un jaune clair, très solubles dans l'eau. Le produit, recueilli, lavé avec HCl concentré puis avec un peu d'eau, a été redissous dans l'eau; la solution, fortement concentrée à chaud, a laissé cristalliser l'acide par refroidissement en un magma de petites aiguilles que nous avons séparé des eaux-mères, lavé à la trompe et desséché longuement au bain-marie afin d'éliminer sûrement les dernières traces d'HCl. Cela fait, le produit a été encore une fois cristallisé dans l'eau et séché à l'air. Teneur en eau déterminée

¹ Caro. Berl. Ber. 14, p. 2029.

à 100-105°: 17,7 %. Nous avons préparé une solution centinormale de cet acide, à 1,57 gr. au litre.

Sel de Na du jaune naphтол S.

Nous disposions d'un produit très pur qu'il ne nous a pas paru nécessaire de traiter à nouveau. Teneur en eau déterminée à 100-105°: 7,65 %. Nous avons préparé une solution centinormale de ce sel, à 1,79 gr. au litre.

Sel de magnésium du jaune naphтол S.

Nous l'avons préparé en saturant l'acide par l'oxyde de Mg pur. Très soluble dans l'eau, il cristallise difficilement. Teneur en eau déterminée à 100-105°: 20,02 %. Nous en avons préparé une solution centinormale à 1,68 gr. de sel sec au litre.

**Essais de teinture avec les acides libres du ponceau
et du jaune naphтол et leurs sels.**

Nous avons fait deux séries d'essais, avec deux laines différentes.

Première série. — La laine dont nous nous sommes servi a été savonnée trois fois à deux reprises, puis lavée à l'eau courante, ensuite à l'eau distillée, enfin séchée à l'air. Teneur en eau, déterminée à 80-85°: 12 %. Nous l'avons distribuée en petits écheveaux de 5 gr. chacun, ce qui correspond à 4,4 gr. de laine

sèche. Chaque écheveau a été placé dans un flacon fermé en présence de 200 cm³ de la solution de colorant. Après 5 jours de contact, les laines ont été sorties des bains, lavées abondamment, puis séchées à l'air. Les différences de teintes sont très nettes : les acides colorants libres teignent plus que leurs sels de Mg, et ceux-ci plus que les sels de Na.

Nous avons titré la quantité de colorant non fixé au moyen d'une solution $\frac{4}{1000}$ normale de bleu de méthylène. Pour permettre des comparaisons exactes, nous avons fait les calculs de manière à exprimer les quantités fixées comme acides du ponceau et du jaune naphthol.

Les résultats suivants expriment en milligrammes les quantités de colorants fixées par 5 gr. de laine sèche.

| Nature du colorant. | Titre de la solution. | Quantités fixées. |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Acide libre du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{100}$ | 290 |
| Sel de Na du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{100}$ | 65 |
| Sel de Na du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{500}$ | 30 |
| Sel de Mg du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{300}$ | 45 |
| Acide libre du jaune naphthol S. | $\frac{N}{100}$ | 205 |
| Sel de Na du jaune naphthol S. | $\frac{N}{100}$ | 35 |
| Sel de Mg du jaune naphthol S. | $\frac{N}{100}$ | 70 |

Deuxième série. — Nous avons employé une laine dite « laine Gobelin », qui, savonnée trois fois, lavée à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée, enfin séchée à l'air, abandonnait 9,92 % d'eau par séchage à 80-85°.

Nous en avons préparé des écheveux de 5,551 gr., correspondant à 5 gr. de laine sèche.

Le volume des bains était de 250 cm³ et la durée du contact de 4 jours. Après teinture, les laines se différenciaient nettement : le sel d'aluminium teint plus que l'acide libre et plus que le sel de Mg.

Le dosage du colorant non adsorbé a été effectué au colorimètre et par titration avec une solution de bleu de méthylène. Les résultats, en mmgr. d'acide du ponceau fixés par 5 gr. de laine, sont les suivants :

| Nature du colorant. | Titre de la solution. | Quantités fixées : | |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------|
| | | par colorimètre. | par bleu de m. |
| Acide libre du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{100}$ | 125 | 138 |
| Sel d'Al. du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{100}$ | 139 | 159 |
| Acide libre du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{500}$ | 13 | 14 |
| Sel de Mg du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{500}$ | 6 | 7,8 |
| Sel d'Al. du ponceau cristallisé. | $\frac{N}{300}$ | 21 | 14,6 |

Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec ceux de MM. Pelet et Grand. Ils ont déterminé l'action sur la teinture des ions des électrolytes ajoutés aux bains et montré que les cations favorisaient, proportionnellement à leur valence, la fixation des colorants acides ; dans notre premier chapitre, nous avons montré qu'il en était de même pour les ions H, qui d'ailleurs ne suivent pas la loi de la valence. Les résultats que nous venons d'exposer confirment l'application à la teinture des lois de l'électrisation de contact. En effet, avec MM. Pelet et Wild¹ nous considérons que les colorants acides en solution aqueuse sont dissociés en deux ions disparates ; l'un, inorganique, très léger, relativement très mobile, peut être H, Na,

¹ Kolloid. Zeitschrift. November 1908. III.

Mg, Al, ou un autre métal. L'autre, organique, très lourd, peu mobile, auquel son grand poids confère probablement des propriétés qui rappellent celles de l'état colloïdal, est formé par le radical même du colorant. Même les colorants directs pour coton, dans la solution desquels l'examen direct à l'ultramicroscope décèle des micelles nombreux, doivent être en partie dissociés en solution aqueuse. Des mesures de conductibilité¹ le prouvent pour le rouge Congo. Nous pouvons expliquer maintenant très simplement pourquoi la laine (et le coton), malgré la charge négative qu'elle prend au contact de l'eau, peut fixer directement les colorants acides. L'ion inorganique s'approche de la paroi de la fibre plus que l'ion organique. Il neutralise sa charge négative et lui confère une charge positive; l'ion organique se fixe alors sur cette paroi en quelque sorte mordancée par les ions positifs, s'y combine soit au cation métallique², soit à l'hydrogène de la double couche³ et c'est à ce moment peut-être qu'intervient le passage du colorant à l'état de gel colloïdal, par suite d'une action catalysante qu'il n'est pas absurde d'attribuer à la fibre.

Cette action catalysante de la fibre, infiniment probable, est mise en évidence par le fait que dans les bains d'acide libre du ponceau cristallisé en solution centinormale (à 2,29 gr. au l.) nous retrouvions après

¹ Pelet et Wild. Loc. cit.

² Knecht a trouvé que la quant. de Mg. dans le bain était la même avant et après la teinture. Le métal ne serait pas fixé. Mais Freundlich et d'autres auteurs prétendent qu'au contraire le Mg se fixerait au même titre que Na.

³ Perrin. loc. cit.

la teinture une assez notable quantité de paillettes cristallines, formées apparemment d'acide du ponceau. Or Sisley a montré, comme nous l'avons dit plus haut, que cet acide se dissout à la température ordinaire dans la proportion de 209,6 gr. au litre. Cette insolubilisation doit donc bien être due à l'action de la fibre.

Ainsi nous avons fourni la preuve que, comme Georgiewics le supposait et comme Walker et Appleyard l'avaient indiqué qualitativement pour l'acide picrique, la dissociation joue un rôle capital en teinture. Il s'en suit qu'un corps uniquement à l'état de fausse solution ne doit pas se fixer sur les fibres. C'est en effet le cas pour l'acide humique, que M. Pelet¹ n'a pu fixer ni sur la laine, ni sur le coton. C'est aussi le cas pour l'acide libre du rouge Congo². Si l'on traite par HCl une solution de rouge Congo (sel de Na) il se précipite une masse bleu foncé, insoluble dans l'eau en présence d'électrolytes, et qui est l'acide libre du colorant. Lavé à fond, il finit par se dissoudre et forme alors une belle solution colloïdale bleue, dont la conductibilité très faible semble due à des traces d'électrolytes. Cet acide, non dissocié, ne se fixe à froid³ ni sur la laine, ni sur le coton.

L'électrisation de contact et la dissociation permettent d'expliquer aussi ce fait découvert par Sisley⁴ qu'en solution très étendue les colorants acides ne se

¹ Rev. gén. des mat. color. 1908. t. XII, p. 102.

² Pelet et Wild. Loc. cit.

³ A chaud, l'eau attaque légèrement la laine qui lui abandonne apparemment des produits basiques faisant virer la solution au rouge en formant sans doute des sels acides, dissociés, qui peuvent se fixer sur la fibre.

⁴ Sisley. Rev. gén. des mat. color. Août 1908.

fixent plus sur la laine; l'addition d'un acide minéral produit alors l'apparition de la coloration. Nous avons répété l'essai de Sisley avec des solutions d'acide libre du ponceau cristallisé, de son sel de Na, (concentration $\frac{N}{250.000}$), de vert lumière SF bleuâtre, de rouge Congo. Même à chaud, ces solutions ne teignaient ni la laine, ni le coton. Une addition d'un à deux cm³ de H² SO⁴ $\frac{N}{10}$ faisait apparaître la coloration¹. Aux dilutions indiquées, les cations présents dans ces solutions sont en trop faible quantité pour renverser la charge négative de la laine. Les ions H de l'acide ajouté provoquent ce renversement, qui permet la fixation du colorant.

¹ Ce fait semble étrange en ce qui concerne le rouge Congo. Peut-être s'expliquerait-il en admettant que son acide existe sous deux formes, l'une dissociée, en solution acide très étendue, et l'autre non dissociée et colloïdale.

CHAPITRE III.

Propriétés électrolytiques des colorants basiques.

Influence comparée de quelques ions négatifs faisant partie de la molécule du colorant.

Supposant que les phénomènes de dissociation électrolytique et d'électrisation de contact doivent expliquer la teinture par les colorants basiques au même titre que la teinture par les colorants acides, nous avons recherché comment variait la fixation de colorants basiques employés soit sous forme d'hydrate, soit sous forme de sels avec différents acides. Les mesures de conductibilité de Hantzsch, de Miolati, plus récemment celles de Pelet et Wild, ont prouvé que la fuchsine en solution aqueuse était en partie dissociée; en même temps, une certaine quantité du colorant se trouve à l'état de micelles. Les solutions de fuchsine sont donc dans le même état que celles de rouge Congo. Cette analogie nous permet de prévoir l'influence des ions inorganiques sur la fixation des colorants basiques.

Nous nous sommes servi de chlorure et de sulfate

de rosaniline, d'hydrate, de chlorure, de sulfate et de phosphate de tolosafranine.

**Préparation du sulfate de rosaniline, de l'hydrate,
du sulfate et du phosphate de tolosafranine.**

Nous avons préparé le sulfate de rosaniline par l'action de la quantité exactement nécessaire de sulfate d'argent sur une solution de fuchsine. Le sulfate de rosaniline est beaucoup moins soluble encore que le chlorure. Il forme des cristaux de même apparence; séché à 100-105°, il perdait 10,9 % de son poids. Nous en avons préparé une solution $\frac{N}{400}$ à 0,875 gr. de sulfate sec au litre.

Nous avons préparé aussi une solution $\frac{N}{400}$ de fuchsine à 0,8435 gr. de fuchsine sèche au litre. C'était une « Diamantfuchsine » commerciale en gros cristaux.

Sulfate de tolosafranine.

Ce sel, qui a l'aspect d'une poudre cristalline vert mousse foncé a été obtenu par l'action du sulfate d'argent sur la quantité calculée de chlorure de tolosafranine. Il perdait 12,2 % de son poids à 100-105° Nous en avons préparé une solution $\frac{N}{300}$ à 1,815 gr. de sulfate sec au litre.

Base de la tolosafranine.

Nous l'avons obtenue par l'action de la quantité calculée d'eau de baryte sur une solution du sulfate

de tolosafranine. Cet hydrate, très soluble dans l'eau, forme une poudre vert sombre à reflets métalliques. Teneur en eau déterminée à 100-105° : 15,2 %. Nous avons préparé une solution $\frac{N}{200}$ de cet hydrate, à 1,66 gr. de substance sèche au litre.

Phosphate de tolosafranine.

Pour le préparer, nous avons dissous 1,66 gr. de la base de la tolosafranine dans la quantité d'acide orthophosphorique nécessaire pour former le phosphate tertiaire de la safranine. La solution, étendue à 1 litre, nous a donné ainsi une solution $\frac{N}{200}$ de phosphate.

Nous avons préparé encore une solution $\frac{N}{200}$ du chlorure de la tolosafranine, à 1,7525 gr. de sel sec au litre.

Essais de teinture.

La laine employée pour ces essais contenait 9,92 % d'eau, dosée par chauffage à 80° à l'étuve.

Dans des flacons fermés, nous avons placé durant 4 jours 3,3306 gr. de laine (correspondant à 3 gr. de laine sèche) en présence de 250 cm³ de chlorure et de sulfate de rosaniline, et de 200 cm³ d'hydrate. de chlorure, de sulfate et de phosphate de tolosafranine.

Au sortir des bains, les échantillons de laine ont été lavés et séchés. Un œil exercé peut reconnaître une différence de teinte entre les deux laines teintées par les sels de rosaniline. Dans la série de la safranine, la laine teinte par l'hydrate est plus foncée que celle teinte par le phosphate, qui est beaucoup plus

foncée que celle teinte par le sulfate. L'échantillon teint par le chlorure est le plus clair de tous, quoique très voisin du précédent.

Le dosage du colorant non fixé a été effectué par le colorimètre seul pour les deux sels de rosaniline, par le colorimètre et la titration par le jaune naphтол S pour la base de la safranine et ses sels. Les résultats obtenus sont les suivants :

| Nature du colorant. | Titre de la solution. | Volume du bain. | Quantités fixées par 3 gr. de laine sèche. (en mg.) Colorimètre. Jaune naphтол. | |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------|--|----|
| Chlorure de rosaniline. | $\frac{N}{400}$ | 250 cm ³ | 122 | — |
| Sulfate de rosaniline. | $\frac{N}{400}$ | 250 » | 202 | — |
| Hydrate de Tolusafranine. | $\frac{N}{200}$ | 200 » | 91 | 84 |
| Chlorure de Tolusafranine. | $\frac{N}{200}$ | 200 » | 69 | 58 |
| Sulfate de Tolusafranine. | $\frac{N}{200}$ | 200 » | 69 | 70 |
| Phosphate de Tolusafranine. | $\frac{N}{200}$ | 200 » | 72 | 68 |

Ces résultats démontrent que les anions des colorants basiques influencent nettement leur fixation dans le sens indiqué par les lois de l'électrisation de contact : leur action est proportionnelle à leur valence ; l'ion OH fait exception et son action est plus puissante que celle de l'ion trivalent PO₄. De telle sorte que la teinture par les colorants basiques, obéissant aux mêmes régularités que celle des colorants acides, peut être conçue comme suit :

Les anions des colorants, dissociés en solution aqueuse, relativement beaucoup plus légers et mobiles que le radical positif de la molécule, augmentent la charge négative de la laine conformément à la loi de

la valence, ce qui favorise la fixation du cation organique. Celui-ci, arrivé au contact de la double couche, s'unit aux ions OH libres, et subit une sorte de floculation au contact de la fibre, tandis que l'anion s'unit aux ions H de la double couche et reste dans le bain sous forme d'acide.

Ainsi le mode de fixation des colorants basiques est entièrement analogue à celui des colorants acides et nous pouvons donner maintenant une explication de la teinture qui s'applique au cas de tous les colorants teignant sans mordant.

La solution aqueuse d'un colorant peut contenir : le colorant à l'état de molécules non dissociées ; le colorant à l'état de micelles, ultramicroscopiques et peut-être, dans certains cas, amicroniques ; des anions et des cations provenant de la dissociation d'une quantité variable de colorant.

Si l'on a affaire à un colorant basique, les anions augmentent la charge négative primitive de la laine ; si c'est un colorant acide qui est en solution, ses cations neutralisent d'abord la charge négative de la laine, puis la chargent positivement. Cette action des ions inorganiques est soumise aux lois de l'électrisation de contact. La fixation est accompagnée d'une sorte de floculation colloïdale qui a pour effet de diminuer sinon d'annuler la solubilité du colorant.

Cette explication a l'avantage de tenir compte, en les juxtaposant, de phénomènes (dissociation, adsorption, précipitation colloïdale) constatés séparément par différents auteurs qui n'avaient pas mis en évidence leur liaison et avaient tenté d'expliquer la teinture en tenant compte de l'un d'entr'eux seulement.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV.

Adsorption du bleu de méthylène et du ponceau cristallisé par diverses laines.

Influence des lavages successifs sur le pouvoir adsorbant.

Nous avons souvent constaté que la laine adsorbait un même colorant en quantité variable, malgré des conditions identiques de concentration. Nous avons cependant toujours procédé à des lavages soignés et prolongés des laines utilisées, afin d'éliminer les traces d'électrolytes retenues par la fibre, et qui sans doute modifient sa charge. Nous nous sommes toutefois demandé si des laines d'origines diverses possédaient le même pouvoir adsorbant. Pour élucider cette question, nous avons choisi un certain nombre d'échantillons de laines brutes et d'autres filées, que nous avons lavées et teintées. Les laines brutes, non filées.

nous avaient été remises par MM. Meyer, fabricants de drap à Moudon (Suisse); les laines en écheveaux étaient des échantillons de qualités courantes du commerce. Les laines brutes ont été placées dans de petits sacs de canevas, et comme plusieurs d'entr'elles n'avaient subi qu'un dégraissage sommaire, nous les avons préalablement lavées en bain de savon tiède, frottées de savon, lavées à l'eau tiède, puis à l'eau froide. Ce traitement a été répété trois fois dans les mêmes conditions. Il a été appliqué une fois séparément aux laines filées, qui ont été réunies ensuite aux laines brutes; toutes ensemble, à deux reprises, ont été savonnées et lavées dans le même récipient, d'abord à l'eau tiède, puis à l'eau froide. Enfin tous ces échantillons ont été soumis à un lavage prolongé à l'eau distillée, puis séchés à l'air et placés dans des flacons fermés à l'émeri. L'eau a été dosée en séchant à l'étuve, à 80-85°, un gramme de chaque laine placé dans un flacon à peser. Le dosage a été effectué le même jour et dans des conditions identiques pour toutes les laines, afin d'éliminer les erreurs dues aux variations de l'humidité de l'air.

Dans une première série d'essais, nous avons pesé trois grammes de chaque sorte de laine et les avons placés dans des flacons fermés en présence de 200 cm³ d'une solution de bleu de méthylène pur à 1,5 ‰, de telle sorte que chaque flacon renfermait 0,3 gr. de colorant. Dans la seconde série d'essais, 5 gr. de laine ont été placés au contact de 200 cm³ d'une solution de ponceau cristallisé à 0,2 gr. pour 200 cm³. Dans les deux cas, le contact a duré cinq jours à 18°. Le do-

sage du colorant non adsorbé était effectué pour le bleu de méthylène au moyen d'une solution de titre connu de ponceau cristallisé, et inversement. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant. La quantité d'eau contenue dans les différentes laines variait de 8,11 à 12,6 %. La quantité de bleu de méthylène fixé oscillait entre 22 et 80 mmgr. par gramme de laine sèche, et celle de ponceau cristallisé entre 2,67 et 8,94 mmgr.

| Nos | Designation des échantillons de laine. | Fau en % à 80-85° | Bien de méthyène en mmg. par gr. de laine. | Ponceau, en mmg. fixe par 1 gr. de laine. |
|-----------------------------------|--|----------------------|---|--|
| a) LAINES NON TRAVAILLÉES. | | | | |
| 1 | Laine mérinos de Port-Philippe (Australie) extra-supérieure, lavée à dos et à chaud. | 10,28 | 28 | — |
| 2 | Laine d'Allemagne du Sud, lavée à dos | 10,20 | 28 | — |
| 3 | Laine d'Italie, lavée | 10,40 | 33 | — |
| 4 | Laine de Hongrie, finesse moyenne, lavée à dos | 9,82 | 36 | — |
| 5 | Laine suisse, blanche, lavée. | 9,52 | 42 | — |
| 6 | Laine de Port-Philippe, supérieure, croisée, lavée à froid | 10,55 | 22 | 5,1 |
| 7 | Laine de la Nouvelle-Zélande, croisée, lavée à froid | 10,44 | 26 | 5,6 |
| 8 | Laine de Port-Philippe, croisée, extra-longue, lavée | 10,08 | 27 | 2,6 |
| 9 | Laine de Buénos-Ayres, croisée, commune, lavée. | 10,97 | 33 | 5,1 |
| 10 | Laine grossière du Haut-Valais (Suisse), grosses fibres droites, provenant de moutons à nez noir | 12,60 | 36 | 6,8 |
| 11 | Laine suisse, brune, lavée | 10,05 | 47 | 8,9 |
| b) LAINES EN ÉCHEVEAUX. | | | | |
| 12 | Laine de Hambourg, N° 6, 5 fils. | 9,10 | 47 | 4,8 |
| 13 | Laine Cachemire, N° 40, 8 fils | 9,08 | 52 | 6,1 |
| 14 | Laine anglaise, N° 20, 6 fils | 8,64 | 60 | 4,0 |
| 15 | Laine anglaise, feutrée, qualité moyenne | 8,11 | 63 | 8,9 |
| 16 | Laine Bolany. | 9,46 | 65 | 6,5 |
| 17 | Laine decatée, N° 36, 8 fils | 10,08 | 69 | 5,9 |
| 18 | Laine andalouse | 9,17 | 80 | 5,1 |
| 19 | Laine Gobelin, 4 fils | 9,98 | 65 | — |
| 20 | Laine Terneau, supra, 4 fils. | 9,40 | 69 | — |

Les laines non travaillées absorbant régulièrement moins de colorant basique, il est très possible que les différents lavages qu'elles ont subis aient été insuffisants.

Devant des résultats aussi disparates, qui ne nous permettent pas de tirer des conclusions générales, nous avons été très embarrassé pour mettre en évidence quelque régularité. Il faudrait rechercher si la composition des diverses laines est réellement identique, travail que l'état rudimentaire de nos connaissances sur les textiles rend singulièrement compliqué. Cependant nous avons cherché à déterminer pour quelques laines seulement dans quelle mesure leur teneur en matières minérales varie avec leur pouvoir adsorbant, et quelle influence exercent des lavages successifs sur une même laine.

Nous avons choisi pour cette étude les laines N^{os} 19, 18, 12 et 15, que nous avons numérotées 1, 2, 3 et 4.

Nous leur avons fait subir un premier lavage en les savonnant trois fois à l'eau tiède, puis en les laissant par deux fois pendant quatre heures dans l'eau de savon; après quoi, lavage à l'eau ordinaire, séjour d'une nuit dans l'eau distillée, lavage à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre, enfin séchage à l'air.

Pour chacune de ces 4 laines, nous avons alors déterminé la teneur en eau par séchage à l'étuve à 80-85°, dans des flacons à peser; nous avons dosé les cendres par calcination et prélevé de chaque laine deux échantillons, l'un de 3 gr., l'autre de 5 gr. (de laine sèche), devant servir aux essais de teinture.

Puis ce qui restait des laines a été soumis à un second lavage semblable au premier, terminé dans une grande quantité d'eau distillée. Cette seconde opération a feutré les laines. Comme après le premier lavage, nous avons alors dosé l'eau et les cendres de

la même façon et prélevé de chacune des laines des échantillons de 3 et 5 grammes (de laine sèche) pour les essais de teinture.

Nous avons mis tous les échantillons de 3 gr. dans des flacons fermés en présence de 200 cm³ de bleu de méthylène à 1,5 ‰; les échantillons de 5 gr. ont été plongés de même dans une solution à 1,5 ‰ de ponceau cristallisé. Après cinq jours de contact, nous avons dosé le colorant non adsorbé par la méthode habituelle. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

| Designation et numéros des laines. | Eau en ‰ | Cendres en ‰ de laine sèche. | Ponceau fixé par 5 gr. de laine sèche. | | Bleu fixé par 3 gr. de laine sèche. |
|------------------------------------|-------------|---------------------------------------|--|-----|--|
| | | | en mmgr. | | |
| I. Laine Gobelin . . . | 13,36 | 1,67 | 14 | 201 | } après le premier lavage. |
| II. Laine Andalouse . . | 12,79 | 1,85 | 13 | 249 | |
| III. Laine de Hambourg | 12,59 | 1,26 | 14 | 156 | |
| IV. Laine Anglaise . . . | 12,86 | 1,80 | 16 | 210 | |
| I. Laine Gobelin . . . | 11,8 | 1,40 | 5 | 210 | } après le second lavage. |
| II. Laine Andalouse . . | 11,3 | 1,88 | 2 | 249 | |
| III. Laine de Hambourg | 11,4 | 1,30 | 10 | 156 | |
| IV. Laine Anglaise . . . | 11,0 | 1,46 | 3 | 216 | |

Cette fois encore, à cause du petit nombre des laines en expérience, il serait téméraire de vouloir tirer de ces résultats des conclusions trop générales. La quantité de cendres diminue d'un lavage à l'autre pour les N^{os} 1 et 4; elle augmente au contraire pour les N^{os} 2 et 3, mais d'une quantité presque négligeable. En même temps, la quantité de bleu augmente pour les N^{os} 1 et 4 et diminue pour les N^{os} 2 et 3. Pour les 4 laines es-

sayées, la quantité de ponceau fixé diminue très nettement d'un lavage à l'autre.

Les échantillons des laines teintés avec le ponceau accusent d'une manière incontestable la diminution du pouvoir adsorbant à l'égard de ce colorant. Dans la série du bleu, les différences de teintes sont à peine sensibles.

Les électrolytes retenus par la laine doivent être adsorbés au même titre que des mordants et il est probable qu'il est impossible d'en débarrasser la laine complètement. Le feutrage observé après le second lavage est peut-être en relation avec leur teneur en électrolytes. Puisque ceux-ci semblent faciliter l'adsorption des colorants acides, il est probable qu'ils sont formés de traces d'acides libres, provenant du blanchiment (SO_2 , $\text{H}_2 \text{SO}_4$) ou de sels de calcium (action du ion Ca bivalent.)

En somme, ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Bayliss¹, qui a étudié l'action de lavages à l'eau distillée sur le pouvoir adsorbant du papier à filtrer pour le rouge Congo. Il constate que moins le papier contient d'électrolytes et moins il fixe de colorant.

¹ On some aspects of absorption phenomena, etc. The biochemical journal. I. 175. 1906. Cité par Larguier des Bancels dans Rev. gén. des mat. color, p. 139. 1^{er} juillet 1908.

CHAPITRE V.

Etude des flocculats formés par l'action d'une solution de verre soluble sur une solution de bleu de méthylène.

Dans un article récent ¹, Suida prétendait avoir obtenu un silicate de rosaniline, de composition définie, en mélangeant des solutions de verre soluble et de fuchsine. Il obtenait des précipités dont il donne la composition suivante :

| | En versant le verre dans la fuchsine. | En versant la fuchsine dans le verre. |
|------------------------------------|--|--|
| Base colorante $C_{20} H_{19} N_3$ | 65,5 | 66,6 |
| SiO_2 | 29,8 | 28,9 |
| H_2O (par différence) | 4,7 | 5,0 |

L'alcool en extrayait la base seule, tandis que l'eau les dissolvait entièrement. Persuadés que de tels « précipités » ne peuvent être que des flocculats colloïdaux dont la composition doit varier avec la concentration du verre soluble et du colorant, nous avons repris, en l'élargissant beaucoup, l'étude rudimentaire de Suida. et nous avons cherché comment variait la composi-

¹ Zeitschrift für Farbenchemie. Novemb. 1907.

tion des floculats obtenus en mélangeant une solution de verre soluble et une solution de bleu de méthylène.

Dans une première série d'essais, nous avons ajouté dans trois flacons différents, à 100 cm³ de verre soluble, respectivement 100, 200 et 300 cm³ d'une solution de bleu de méthylène à 5 ‰.

Une semaine après, nous avons séparé les trois floculats par filtration, nous les avons lavés, séchés à 110°, pulvérisés et conservés dans l'exsiccateur à CaCl₂. Le premier se dissolvait facilement dans l'eau de lavage, le second un peu moins bien et le troisième presque pas.

L'eau a été déterminée dans ces trois corps par séchage à l'étuve à 145-147°, jusqu'à poids constant; la silice a été dosée par calcination et la matière organique calculée par différence comme base du bleu de méthylène C₁₆ H₁₈ N₃ S. OH.

Voici les résultats obtenus :

| N° des floculats. | Composition du mélange primitif. | | Composition des floculats. | | |
|-------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------|---------|-----------------|
| | Verre soluble. | Bleu de méthylène. | Eau. | Silice. | Mat. organique. |
| | en cm ³ . | | en ‰ | | |
| 1. | 100 | 100 | 5,02 | 40,3 | 54,5 |
| 2. | 100 | 200 | 3,37 | 40,4 | 56 |
| 3. | 100 | 300 | 10,4 | 45,9 | 43,4 |

Nous avons tenu à vérifier si cette inégalité de composition se retrouvait dans les eaux de lavage qui dissolvaient ces floculats. En évaporant 40 cm³ de chacune de ces solutions, dans une capsule de platine, desséchant au bain-marie puis calcinant, nous avons obtenu les résultats suivants :

| N° | Eau. | Silice. | Mat. organique. |
|----|------|---------|-----------------|
| 1. | — | 86,2 | — |
| 2. | 4,2 | 75 | 20,7 |
| 3. | 3,8 | 86,5 | 9,6 |

Pour une seconde série d'essais, nous avons dosé préalablement la silice et la soude du verre soluble employé. Cette solution contenait, par 100 cm³:

28,369 gr. de SiO₂ et 10,950 gr. de NaOH.

Notre solution de bleu de méthylène était à 10 ‰ et nous avons calculé que pour 100 cm³ de la solution de bleu il fallait 1,14 cm³ de la solution de verre soluble pour que le HCl du bleu fût exactement neutralisé par la soude du verre.

Les solutions ont été mélangées dans les proportions suivantes :

| Série a). | Verre soluble. | Bleu de méthylène. | Eau distillée. |
|-----------|----------------|--------------------|----------------|
| No | | en cm ³ | |
| 1 | 2,28 | 200 | — |
| 2 | 2,28 | 200 | 100 |
| 3 | 2,28 | 200 | 200 |
| Série b). | | | |
| 1 | 2,28 | 200 | — |
| 2 | 4,56 | 200 | — |
| 3 | 11,4 | 200 | — |
| 4 | 22,8 | 200 | — |

En fait, le N° 1, série a, et le N° 1, série b, sont identiques et nous ne répétons les données relatives à cet essai que pour faciliter les comparaisons.

Les floculats formés ont été recueillis, lavés et séchés à l'air; leurs poids respectifs étaient :

Série a) N° 1. gr. 1,67; N° 2; gr. 1,48; N° 3. gr. 1,40.

Série b) N° 1. gr. 1,67; N° 2; gr. 2,64; N° 3. gr. 3,36;

N° 4. gr. 3,78.

Nous avons déterminé l'eau par chauffage à l'étuve à 150°, la silice par calcination et la matière organique par différence.

Voici, en pourcents, les résultats obtenus :

| Série a). | | | |
|-----------|------|---------|-----------------|
| No | Eau. | Silice. | Mat. organiqua. |
| 1 | 24,7 | 30,7 | 44,5 |
| 2 | 23,6 | 32,1 | 44,1 |
| 3 | 18,9 | 34,5 | 46,5 |
| Série b). | | | |
| 1 | 24,7 | 30,7 | 44,5 |
| 2 | 20,7 | 30,1 | 49,1 |
| 3 | 29,1 | 31,29 | 39,8 |
| 4 | 25,4 | 38,9 | 35,6 |

Pour compléter cette étude et doser en particulier directement la matière organique, nous avons cherché à doser le soufre dans ces 6 floculats selon le procédé de Carius. Avant de précipiter par $Ba Cl_2$, nous avons chaque fois filtré, lavé et calciné la silice pour la peser ensuite. C'est l'eau, cette fois, qui a été déterminée par différence et les résultats sont les suivants :

| Série a): No | Eau. | Silice. | Mat. organique. |
|-----------------|------|---------|-----------------|
| 1 | 15,3 | 28,2 | 56,3 |
| 2 | 12,2 | 31,1 | 56,6 |
| 3 | 14,6 | 31,0 | 54,2 |
| Série b): | | | |
| 1 | 15,3 | 28,2 | 56,3 |
| 2 | 18,2 | 28,5 | 53,2 |
| 3 | 26,0 | 30,8 | 43,1 |
| 4 | 20,9 | 36,0 | 42,9 |

En comparant les chiffres de ces deux tableaux, on est frappé dès l'abord des grandes différences qu'ils présentent. Dans la première série, les % d'eau sont tous respectivement plus forts que dans la seconde. Ce doit être la conséquence du fait que dans la première nous avons déterminé l'eau à 150°; peut-être avons-nous éliminé une partie de la matière organique. Les % de silice sont moindres dans la seconde série que dans la première, tandis que c'est l'inverse pour la matière organique. Nous pensons que le dosage de la silice par calcination est bien meilleur et plus exact que celui que nous avons pratiqué au cours de la détermination du soufre par la méthode de Carius. Car une partie de la silice se dissout certainement durant le lavage et précipite ensuite avec Ba Cl₂, ce qui fausse considérablement le dosage du soufre et par conséquent celui de la matière organique.¹

Nous en avons conclu que nos dosages seraient plus exacts si nous déterminions l'eau à 100-105°, la silice

¹ La quantité de matière organique est alors trop forte, ce qui donne une quantité d'eau trop faible, puisque celle-ci est dosée par différence.

par calcination et la matière organique par différence, puisqu'il ne nous semblait pas absolument nécessaire d'analyser ces produits par combustion.

Nous avons alors entrepris une troisième série d'essais, dans des conditions un peu différentes des premières. Dans 10 cm³ de notre solution de verre soluble, il y a exactement la quantité de NaOH nécessaire pour former NaCl avec l'acide chlorhydrique contenu dans gr. 8,7463 de bleu de méthylène. Nous avons donc dissous cette quantité de bleu dans 490 cm³ d'eau et ajouté 10 cm³ de verre soluble. Nous avons préparé encore quatre autres mélanges avec des quantités variables de bleu, et cela dans les proportions suivantes (chaque solution a un volume de 500 cm³) :

| N° | Si O ₂ (en gr.) | Na OH (en gr.) | Bleu de m. (en gr.) |
|----|----------------------------|----------------|---------------------|
| 1 | 2,837 | 1,095 | 1. |
| 2 | 2,837 | 1,095 | 4. |
| 3 | 2,837 | 1,095 | 8,7463 |
| 4 | 2,837 | 1,095 | 15 |
| 5 | 2,837 | 1,095 | 20 |

Au moment de l'addition du verre soluble, le N° 1 précipite immédiatement en flocons assez volumineux et qui s'attachent à la baguette de verre servant d'agitateur. Les N°s 2 et 3 précipitent de suite en masses gluantes adhérant fortement au verre. Les N°s 4 et 5 précipitent aussi immédiatement, mais en moindre quantité. Au bout de 24 heures, on filtre pour recueillir les floculats. Le liquide du N° 1 est presque entièrement décoloré et filtre facilement. Les N°s 4 et 5 filtrent le plus lentement. Chacun de ces produits,

dont quelques-uns contiennent des fragments solides assez gros, est broyé à l'état humide, puis remis sur le filtre et lavé avec 500 cm³ d'eau distillée. Ils ont été ensuite séchés une semaine dans le vide sur H₂SO₄, broyés finement, remis à l'exsiccateur pendant deux jours, puis pesés.

Leurs poids respectifs étaient :

N° 1 : gr. 2,63; N° 2 : gr. 4,2; N° 3 : gr. 5,12; N° 4 : gr. 7,23; N° 5 : gr. 9,35.

Pour déterminer l'eau, nous avons chauffé environ 0,5 gr. de chaque produit dans un flacon à peser. Le dosage a été effectué pour tous en même temps. La silice a été déterminée en calcinant 0,2 à 0,3 gr. de chaque produit, non desséché à 100°.

Voici les résultats obtenus :

| N° | Composit. du mélange. | | Eau. | Composition des flocculats. | |
|----|------------------------|--------|-------|-----------------------------|-----------------|
| | Silice. (En poids.) | Bleu. | | Silice. (En %). | Mat. organique. |
| 1. | 2,837 | 1 | 35,08 | 36,71 | 28,21 |
| 2. | 2,837 | 4 | 24,81 | 34,44 | 40,75 |
| 3. | 2,837 | 8,7463 | 22,82 | 33,82 | 43,26 |
| 4. | 2,837 | 15 | 27,22 | 31,52 | 41,26 |
| 5. | 2,837 | 20 | 45,29 | 23,33 | 31,38 |

Si on calcule les pourcents de silice et de matière organique dans les produits desséchés à 100-105°, on obtient les résultats suivants :

| N° | Silice. | Matière organique. |
|----|---------|--------------------|
| 1. | 56,5 | 43,5 |
| 2. | 45,8 | 54,2 |
| 3. | 43,8 | 56,2 |
| 4. | 43,2 | 56,8 |
| 5. | 42,6 | 57,4 |

Ces chiffres prouvent à l'évidence que nous n'avons pas affaire à des combinaisons, mais bien à des flocculats colloïdaux dont la composition varie avec la teneur en silice et en bleu des mélanges où ils se sont formés.

Tout d'abord, la quantité d'eau varie d'une manière remarquable, atteignant un minimum dans le flocculat où toute la soude du verre était transformée en NaCl, et s'élevant de part et d'autre, tant pour les produits formés en présence d'un excès de verre que pour ceux formés en présence d'un excès de bleu.

La composition des flocculats desséchés est tout aussi instructive. Ici, la quantité de silice diminue régulièrement et celle de matière organique augmente de la même manière que diminue ou augmente le poids de verre ou de bleu du mélange.

En portant à l'ébullition de l'eau tenant en suspension une petite quantité de chacun de ces produits, il ne nous a pas été possible de déceler la présence de chlore dans la solution par addition de Ag NO_3 . Nous avons encore examiné la solubilité dans l'eau et l'alcool de ces flocculats, avant et après séchage à 100-105°.

Flocculats non desséchés.

a) Solubilité dans l'eau.

| N° | A froid. | A chaud. |
|----|---------------------------------|--------------------------|
| 1. | Très peu soluble, en bleu pâle. | Un peu soluble, en bleu. |
| 2. | Un peu soluble, en bleu. | Assez soluble, en bleu. |
| 3. | Assez soluble, en bleu. | Assez soluble, en bleu. |
| 4. | Assez soluble, en bleu. | Assez soluble, en bleu. |
| 5. | Un peu soluble, en bleu. | Assez soluble, en bleu. |

b) Solubilité dans l'alcool.

| | |
|--------------------------------|--|
| 1. Peu soluble, en bleu. | Un peu plus soluble qu'à froid, en bleu. |
| 2. Assez soluble, en bleu. | Plus soluble qu'à froid, en bleu. |
| 3. Assez soluble, en bleu. | Plus soluble qu'à froid, en bleu. |
| 4. Assez soluble, en bleu. | Plus soluble qu'à froid, en bleu. |
| 5. Assez peu soluble, en bleu. | Plus soluble qu'à froid, en bleu. |

Floculats desséchés à 100-105°.

a) Solubilité dans l'eau.

| N ^o | A froid. | A chaud. |
|----------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 1. | Presque insoluble. | Très peu soluble, en bleu violet. |
| 2. | Presque insoluble. | Un peu soluble, en violet. |
| 3. | Un peu soluble, en bleu. | Un peu soluble, en bleu. |
| 4. | Insoluble. | Un peu soluble, en bleu. |
| 5. | Insoluble. | Très peu soluble, en bleu. |

b) Solubilité dans l'alcool.

| | |
|----------------------------------|------------------------------|
| 1. Très peu soluble, en violacé. | Peu soluble, en bleu violet. |
| 2. Peu soluble, en bleu. | Peu soluble, en bleu violet. |
| 3. Peu soluble, en bleu. | Peu soluble, en bleu. |
| 4. Très peu soluble. | Peu soluble, en bleu. |
| 5. Insoluble. | Presque insoluble. |

Ainsi le séchage préalable rend ces floculats beaucoup moins solubles ; ce fait est à mettre en parallèle avec cet autre, bien connu en teinture : la fibre teinte, puis séchée, dégorge beaucoup moins au lavage que si on la lave sans la sécher au sortir du bain de teinture.

CHAPITRE VI.

Teinture de la silice calcinée par le bleu de méthylène.

Etude de la base fixée sur la silice.

On sait qu'un certain nombre de corps minéraux solides aux propriétés chimiques fortement atténuées fixent par adsorption certaines matières colorantes au même titre que les textiles. Parmi ces corps, il en est deux, le charbon animal et la silice, dont le pouvoir adsorbant mérite une attention spéciale, à cause de la grande quantité de colorant qu'ils sont capables de fixer. Nous avons pensé qu'il serait intéressant pour la théorie de la teinture de connaître la nature et les propriétés d'un colorant fixé sur l'un de ces corps, pratiquement inertes au point de vue chimique à la température des essais, ce qui exclut l'idée d'une combinaison chimique entre l'adsorbant et le colorant déposé à sa surface. Nous avons choisi pour cela la silice calcinée et le bleu de méthylène. Le charbon animal, presque impossible à obtenir absolument pur et exempt de matières solubles, ne nous a pas paru, pour cette raison, convenir à cette étude.

Nous nous sommes servi de silice pure que nous avons calcinée par surcroît de précaution afin d'éliminer sûrement toute trace d'acide; puis nous l'avons teinte au bain-marie dans une solution diluée de bleu de méthylène. Au bout de quelques heures, nous séparions par filtration la silice teinte du liquide, dans lequel nous mettions une nouvelle quantité de silice fraîche. Bien que nous ayons répété plusieurs fois cette opération, nous n'avons pas pu décolorer entièrement la solution. La silice teinte a été lavée abondamment à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide de lavage soit presque incolore; puis nous l'avons séchée à l'étuve à 100°.

Cette silice teinte a été extraite par l'alcool dans des appareils de Soxhlet; après plus de 100 heures, le liquide passait encore un peu coloré. La silice ainsi traitée a été ensuite séchée et conservée; elle était encore très nettement colorée. L'alcool d'extraction a été d'abord en partie distillé et le résidu évaporé à siccité au bain-marie dans une capsule de platine. Cette solution alcoolique, d'un beau bleu par transmission, possède une fluorescence rouge-brunâtre.

. Le résidu de l'évaporation est une masse solide vert très foncé, qui, pulvérisée, a l'aspect du bleu de méthylène et forme alors une poudre vert bronzé. Cette substance, calcinée, abandonne un résidu blanc, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans KOH; traité par l'acide fluorhydrique dans le creuset de platine, il donne sous l'action de la chaleur des fumées blanches qui forment un précipité incolore et gélatineux dans une goutte d'eau.

Ce résidu est formé par conséquent de silice, qui a donc été dissoute par l'alcool.

Une détermination quantitative de SiO_2 par calcination dans le produit extrait par l'alcool, nous a donné 4,07 % de silice. Il importe de noter que ce produit est très soluble dans l'eau. Il est facilement soluble dans les alcools méthylique et éthylique, peu soluble dans l'alcool amylique, assez soluble dans l'acétone, l'aniline et le nitrobenzène, très peu soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther, le benzène et le sulfure de carbone, très soluble dans les acides formique et acétique. Il est soluble en vert dans H_2SO_4 concentré; la solution devient bleue par dilution; soluble en bleu dans HCl concentré; soluble en bleu violacé dans HNO_3 concentré, dont la couleur ne varie pas par dilution; peu soluble, en rose, dans NaOH diluée; la solution, neutralisée par HCl , devient bleue.

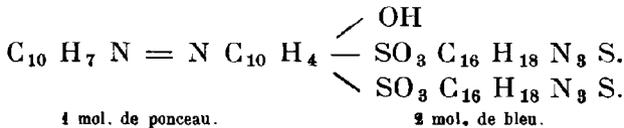
Nous avons dosé le soufre dans cette substance d'après la méthode de Carius; tenant compte de la silice qu'elle contient, nous avons obtenu 10,96 % de soufre, ce qui confirme notre supposition que nous étions en présence d'un mélange de silice et de base du bleu de méthylène. En effet, la base du bleu de méthylène contient 10,63 % de soufre, et il est naturel que la valeur trouvée soit un peu trop forte à cause de la présence de silice dans le produit analysé. D'ailleurs la comparaison des solubilités de ce produit avec celles de la base du bleu préparée par l'oxyde d'argent rend plus probable encore l'identité des deux substances.

Il semble donc que l'adsorbant (fibre, silice, charbon) diminuerait en quelque sorte la solubilité du colorant, par suite d'un phénomène d'attraction superficielle dont l'intensité irait en décroissant à partir de la surface de l'adsorbant; de sorte que le colorant serait, après teinture, toujours soluble dans ses solvants, l'adsorbant n'exerçant sur lui qu'une action purement physique. Dans le cas particulier que nous avons choisi, la base du bleu, soluble dans l'eau, existerait telle quelle sur la fibre, ce qui expliquerait pourquoi les teintures de bleu de méthylène sur laine sont mauvaises et peu utilisées.

CHAPITRE VII.

Sur les gels obtenus en mélangeant des solutions de bleu de méthylène et de ponceau cristallisé.

C'est un fait bien connu que la plupart des matières colorantes acides précipitent de leur solution un grand nombre de colorants basiques en formant de véritables sels organiques, tandis que la partie minérale, chlorure ou sulfate alcalin, reste en solution et peut être entièrement éloignée par lavage. En général, ces précipités ont l'aspect de poudres colorées amorphes, très peu solubles dans l'eau. Le phénomène est exactement le même si à une molécule de bleu de méthylène on ajoute deux molécules de ponceau cristallisé. Le précipité formé est assez insoluble pour permettre des dosages d'un des colorants par une solution titrée de l'autre. Le liquide où baigne le précipité est entièrement décoloré. Ce produit, étudié par MM. Pelet et Francillon ¹, doit avoir pour formule



¹ E. Francillon. Dissertation. Lausanne (1906) p. 19.

Mais si, au lieu de mélanger les deux colorants dans les proportions exigées par cette formule, on laisse subsister ou l'on ajoute un excès de l'un ou de l'autre, le mélange se gélifie, plus ou moins bien et plus ou moins vite, selon la concentration, et se transforme en une belle gelée assez ferme qui, au bout de quelques heures, se sépare en un caillot baignant dans un liquide coloré. Il importe d'opérer le mélange des solutions rapidement, sinon il se forme un précipité et non pas un gel. Plus la concentration des solutions est élevée, plus la formation du gel est rapide et parfaite.

Le gel se forme mieux si l'on ajoute le bleu à un excès de ponceau, ou si l'on verse la plus petite quantité de solution dans la plus grande.

Voici deux séries de résultats que nous avons obtenus en nous servant d'une solution de ponceau cristallisé $\frac{2}{1000}$ normale, à 1,004 gr. au litre, et d'une autre de bleu de méthylène $\frac{4}{1000}$ normale, à 1,278 gr. au litre.

| Quant. de ponceau. en cm ³ | Quant. de bleu. ajoutée en cm ³ | Aspect du mélange au bout d'une heure. |
|--|---|---|
| 10 | 2 | Reste liquide; pas de précipité. |
| 10 | 4 | Faible précipité. |
| 10 | 6 | Gel. |
| 10 | 7 | Gel. |
| 10 | 8 | Gel. |
| 10 | 9 | Précipité très net et bien séparé; filtrat rosé. |
| 10 | 10 | Précipité très net et bien séparé; filtrat clair. |
| 10 | 12 | Gélification imparfaite. |

| Quant. de ponceau. en cm ³ | Quant. de bleu, ajoutée en cm ³ | Aspect du mélange au bout d'une heure. |
|--|---|--|
| 10 | 14 | Gel. |
| 10 | 16 | Gel. |
| 10 | 18 | Gélification imparfaite. |
| 10 | 20 | Coagulation faible. |

Dans la seconde série, nous avons versé le ponceau dans le bleu.

| Bleu. cm. ³ | Ponceau. cm. ³ | Aspect du mélange au bout d'une heure. |
|------------------------|---------------------------|--|
| 20 | 7 | Gel. |
| 20 | 11 | Gel. |
| 20 | 15 | Gel. |
| 20 | 19 | Gel peu net. |
| 20 | 20 | Précipité bien séparé; liquide clair. |
| 20 | 24 | Assez bien gélifié. |
| 20 | 32 | Gélification à peine sensible. Précipité pulvérulent. |
| 20 | 40 | Gélification à peine sensible. Précipité pulvérulent. |

Nous avons cherché à déterminer encore de quelle façon une élévation de température modifierait la formation de ces gels ou influencerait leur destinée ultérieure. Pour cela, nous avons choisi le mélange qui nous donnait les plus beaux gels; nous versions 11 cm³ de ponceau dans 20 cm³ de bleu.

En mélangeant les solutions chaudes et maintenant le tout au bain-marie, il ne se formait pas de gel, mais bien un précipité dense.

Le gel formé est chauffé dans une éprouvette

jusqu'à liquéfaction; il ne se reforme pas en se refroidissant; il se dépose au contraire un précipité abondant, assez ténu, légèrement gélatineux.

Le gel, bien formé à froid, est maintenu plusieurs heures au bain-marie; il reste des masses gélifiées et des fragments de précipité baignant dans un liquide coloré.

Si l'on utilise des solutions de bleu $\frac{8}{1000}$ N et de ponceau $\frac{6}{1000}$ N, la gélification est pour ainsi dire instantanée.

CONCLUSIONS

Les ions H provenant de la dissociation électrolytique d'un acide minéral ajouté à un bain de teinture favorisent la fixation des colorants acides et paralysent celle des colorants basiques. Les ions OH provenant de la dissociation électrolytique d'une base minérale ajoutée au bain de teinture favorisent la fixation des colorants basiques et paralysent celle des colorants acides.

Cette action des ions H et OH est proportionnelle à leur concentration et suit les lois de l'électrisation de contact.

Les colorants en solution aqueuse sont, en tout ou partie, dissociés électrolytiquement; ce sont des électrolytes à ions disparates; celui de leurs ions qui est le plus mobile, le plus léger, et presque sans exception inorganique, communique sa charge électrique à la paroi de la fibre et lui permet de fixer ainsi soit les bases colorantes soit les acides colorants (ou leurs sels.)

Ce phénomène, analogue en quelque sorte à un mordantage, suit aussi les lois de l'électrisation de contact.

Les corps qui se forment par l'action d'une solution de bleu de méthylène sur une solution de verre soluble ne sont pas des combinaisons chimiques au sens propre du mot, car ils n'obéissent pas à la loi des proportions constantes. Ce sont des flocculats colloïdaux de composition variable, qui, après séchage, ne reforment pas de solution colloïdale. Ce fait explique en partie la solidité des teintures. La base fixée sur la silice calcinée teinte par le bleu de méthylène est la base même de ce colorant.

