

**TRAITÉ**  
**DE**  
**CHIMIE INDUSTRIELLE**  
**II**

---

Tous droits réservés.

---

---

345-01. — Goulommiers. Imp. PAUL BRODARD. — 5-03.



R. WAGNER, F. FISCHER & L. GAUTIER

---

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE INDUSTRIELLE

A L'USAGE DES CHIMISTES, DES INGÉNIEURS,  
DES MÉTALLURGISTES, DES INDUSTRIELS, DES FABRICANTS DE PRODUITS CHIMIQUES,  
DES AGRICULTEURS,  
DES ÉCOLES D'ARTS ET MANUFACTURES ET D'ARTS ET MÉTIERS, ETC.

---

QUATRIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

PUBLIÉE D'APRÈS LA QUINZIÈME ÉDITION ALLEMANDE

## TOME SECOND

VERRE — POTERIES — MORTIERS ET CIMENTS  
PRODUITS ORGANIQUES — MATIÈRES COLORANTES — TEXTILES  
TEINTURE ET IMPRESSION DES TISSUS  
PAPIER — AMIDONS ET SUCRES — VIN — BIÈRE — ALCOOL  
TANNAGE DES PEAUX — ACIDE STÉARIQUE  
GLYCÉRINE — SAVONS — INDUSTRIES DIVERSES

avec 429 gravures dans le texte.

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

---

1903



## AVANT-PROPOS

---

Nous nous sommes servi pour la rédaction du deuxième volume de cette quatrième édition française du *Traité de chimie industrielle*, comme pour celle du premier, de la seizième édition allemande, publiée par M. F. Fischer, Professeur à l'Université de Göttingue.

Le deuxième volume de cette édition allemande n'a paru que dans les derniers mois de 1902; c'est pour cela qu'il ne nous a pas été possible de publier plus tôt notre tome deuxième. Comme compensation à cette longue attente, tout à fait indépendante de notre volonté, le lecteur se trouvera en possession d'un livre absolument au niveau de la science actuelle, et, pour qu'il en soit ainsi du tome premier, nous avons placé à la fin du présent volume un supplément renfermant les faits les plus intéressants parvenus à notre connaissance depuis l'époque de sa publication. L'ouvrage tout entier se trouve donc ainsi, autant que possible, à la hauteur des progrès réalisés jusqu'à ce jour dans le domaine de la technologie chimique.

D<sup>r</sup> L. GAUTIER.

Melle (Deux-Sèvres), mai 1903



# TRAITÉ

DE

# CHIMIE INDUSTRIELLE

## II

---

### CHAPITRE V

#### VERRE, POTERIES, PLATRE, CHAUX, MORTIERS ET CIMENTS

---

##### FABRICATION DU VERRE

**Historique.** — Le verre est connu depuis les temps les plus anciens, cependant on ne sait pas où et quand il a été préparé pour la première fois. Mais comme le temple de Bélus en Égypte, dont l'âge est évalué à 12 000 ans, est construit en briques cuites, qui étaient munies d'une glaçure, la découverte du verre ne peut pas remonter à une époque beaucoup postérieure. La préparation du verre semble avoir subi ses premiers perfectionnements en Égypte. Ainsi, sur les reliefs des tombeaux des rois de Beni-Hassan, sur la rive droite du Nil, qui ont été érigés sous la dix-huitième dynastie, par conséquent environ 1800 ans avant Jésus-Christ, se trouvent, avec d'autres industriels, des souffleurs de verre en travail. Nous avons du dix-septième siècle avant Jésus-Christ une urne en verre bleue et blanche, qui montre que les Égyptiens connaissaient dès ce temps l'art de doubler le verre et l'usage de la meule à tailler le verre. Sésostris fit couler, en 1643 avant Jésus-Christ, une statue en verre vert émeraude. On a trouvé dans l'ancienne Thèbes une parure de perles dédiée à la reine Kamaka avec inscriptions gravées, datant du quinzième siècle avant Jésus-Christ. Les principaux lieux de fabrication du verre dans l'antiquité étaient à Alexandrie et dans les villes phéniciennes de Sidon et de Tyr. Les rives du Bélus, notamment, fournissaient le sable nécessaire et les lacs à natron, près de Memphis, le carbonate de sodium. Au moyen âge, l'Orient ne fournissait que du mauvais verre.

A Rome, le verre égyptien est mentionné pour la première fois par CICÉRON; les souffleurs de verre égyptiens vinrent alors à Rome. L'industrie du verre y prit un tel développement que dès le temps de NÉRON les usines romaines produisirent des

objets artistiques d'une grande valeur. Comme vases à boire, on se servait déjà de verres taillés : les murs étaient recouverts de belles mosaïques de verre. A Pompéï, on connaissait déjà les fenêtres à vitres.

D'après PLINE, on fondait ensemble 1 partie de sable, 3 parties du soude égyptienne et un peu de peroxyde de manganèse. Mais, comme le montrent de nombreuses analyses, la composition des verres anciens est essentiellement la même que celle du verre actuel, seulement ils contiennent moins de chaux, de sorte qu'il semble que celle-ci provient uniquement des matières premières impures. Un verre trouvé dans un tombeau romain près Rouen contenait aussi, d'après GIRARDIN, des quantités notables de plomb; cependant, PÉLIGOR pense que les anciens ne connaissaient pas le cristal proprement dit (verre de plomb).

Avec la décadence de Rome, les verreries romaines perdirent aussi leur importance; les verriers, sur les conseils de CONSTANTIN I<sup>er</sup> (330), émigrèrent surtout vers Byzance, où pendant plusieurs siècles l'industrie du verre fut très florissante, jusqu'au moment où cet empire étant également tombé en décadence, elle se transporta à Venise. En l'année 1289, les verreries furent reléguées dans l'île de Murano, où l'art du souffleur de verre parvint à un haut degré de perfection.

Pendant ce temps, une industrie du verre indépendante se développa aussi en Allemagne. Le verre produit, à cause de sa préparation avec la cendre de bois, était désigné sous le nom de verre de potasse et se distinguait notamment par sa résistance plus grande, comparée à celle du verre vénitien, mais sans atteindre la beauté de ce dernier. La peinture sur verre et la fabrication des glaces doivent cependant être considérées comme des découvertes allemandes. La première a été importée d'Allemagne à Rome en 1389, et les glaces, d'abord de petites dimensions, furent au douzième siècle recouvertes sur leur face postérieure avec un amalgame de plomb, remplacé au quatorzième siècle par un amalgame d'étain. L'emploi du verre resta cependant limité pendant longtemps; au temps de LUTHER, les fenêtres des habitations privées ayant des vitres étaient encore une rareté.

**Composition du verre.** — Si nous faisons d'abord abstraction des verres préparés seulement avec des alcalis, dont la composition oscille généralement entre  $R^2O.2SiO^2$  et  $R^2O.4SiO^2$  et qui à cause de leur solubilité dans l'eau ont été nommés *verres solubles* par FUCHS, le verre est un mélange préparé par fusion de différents silicates, qui est fluide à une haute température, qui par le refroidissement devient d'abord pâteux et ensuite se solidifie en une masse amorphe, dure, ordinairement transparente. Il faut qu'indépendamment des combinaisons de l'acide silicique (qui peut être partiellement remplacé par l'acide borique) avec le potassium ou le sodium, il y ait aussi des combinaisons avec le calcium, le plomb, etc., afin que le verre puisse offrir une résistance à l'eau aussi grande que possible, etc.

DUMAS pensait que le verre a une composition déterminée absolument comme certains minéraux ou que c'est un mélange de certains silicates; les verres analysés par lui correspondaient à la formule de saturation  $Na^2O.CaO.4SiO^2$ . Mais, comme une teneur plus élevée en acide silicique rend le verre plus difficilement fusible et plus dur, et que la chaux lui communique notamment l'aptitude à résister aux agents chimiques, BENRATH désigne sous le nom de *verre* des silicates dont la saturation correspond à la formule générale  $RO.2SiO^2$ , mais il fait remarquer que la composition la plus favorable pour tous les objets en verre (abstraction faite des verres pour

l'optique) se trouve entre les limites  $\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  et  $5\text{Na}^2\text{O} \cdot 7\text{CaO} \cdot 36\text{SiO}_2$ , formules dans lesquelles Na peut être remplacé par K, et Ca par Pb. On aurait alors les compositions suivantes :

	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}^2\text{O}$	$\text{K}^2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{PbO}$
$\text{K}^2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ .....	70,6	—	18,4	11,0	—
$\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ .....	75,3	13,0	—	11,7	—
$\text{K}^2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ .....	53,3	—	13,9	—	32,9
$5\text{K}^2\text{O} \cdot 7\text{CaO} \cdot 36\text{SiO}_2$ .....	71,5	—	15,6	12,9	—
$5\text{Na}^2\text{O} \cdot 7\text{CaO} \cdot 36\text{SiO}_2$ .....	75,5	10,8	—	13,7	—
$5\text{K}^2\text{O} \cdot 7\text{PbO} \cdot 36\text{SiO}_2$ .....	51,6	—	11,2	—	37,2

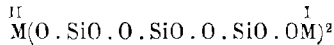
Les analyses données dans les tableaux suivants montrent la composition des verres qui se rencontrent dans le commerce :

VERRES DE SOUDE	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}^2\text{O}$	$\text{K}^2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}^2\text{O}_3$	$\text{Al}^2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{SO}_2$
Verre à vitres de Saarbrück.....	71,27	12,50	—	14,13	—	1,44	—	—	0,21
Verre à vitres de Witten.....	72,25	13,02	—	13,40	—	1,23	—	—	0,12
Verre à vitres de Stollberg.....	72,42	12,71	—	13,81	—	0,93	—	—	0,14
Ballon de verre de Stender, Gr. Rüden, Hanovre.....	73,79	13,94	0,60	8,61	0,12	0,68	0,58	0,32	—
Verre à glaces de Münsterbusch.	72,31	11,42	—	14,96	—	—	0,81	—	—
Verre creux demi-blanc russe...	74,00	17,44	—	7,35	—	0,21	0,20	0,80	—
Verre creux demi-blanc russe...	69,99	17,96	—	9,90	—	0,39	1,11	0,65	—
Verre à vitres de Venise.....	68,60	8,10	6,90	11,90	2,10	1,20	0,30	—	—
Verre blanc de Bagneaux, près Nemours.....	72,0	17,0	—	6,4	—	1,1	2,6	—	—
Flotes à médecine françaises...	62,0	16,4	—	15,6	2,2	0,7	2,4	—	—
Verre à glaces anglais.....	77,36	13,06	3,02	5,31	—	0,92	traces	—	—
Verre à glaces anglais.....	78,69	11,63	1,34	6,10	—	traces	2,68	—	—
Verre comprimé américain.....	75,00	18,62	—	5,18	0,52	0,19	0,11	0,38	—

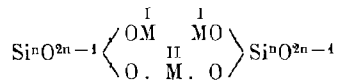
VERRES DE POTASSE	$\text{SiO}_2$	$\text{K}^2\text{O}$	$\text{Na}^2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}^2\text{O}_3$	$\text{Al}^2\text{O}_3$	$\text{MnO}$
Verre blanc de Venise.....	68,6	6,9	8,1	11,0	2,1	0,2	1,2	0,1
— de Neuwelt, en Bohême.....	71,7	12,7	2,5	10,3	—	0,3	0,4	0,2
Tube de verre de Bohême....	74,4	18,5	—	7,2	—	—	0,1	—
Id. ....	73,13	11,49	3,07	10,43	0,26	0,13	0,30	0,46
Verre à glaces de Bohême....	67,0	21,0	—	9,9	—	—	1,4	—
Verre de Bohême, moyen....	76,0	15,0	—	8,0	—	—	1,0	—

VERRES DE PLOMB OU CRISTAUX	SiO <sup>2</sup>	K <sup>2</sup> O	Na <sup>2</sup> O	CaO	PbO	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	MnO
Cristal de Bohême.....	56,0	6,6	—	—	34,4	—	1,0	—
— de Londres pour appa- reils de chimie.....	59,2	9,0	—	—	28,2	0,4	—	1,0
Verres de lampe français.....	48,1	12,5	—	0,6	38,0	0,5	—	—
Flint-glass de Guinand.....	42,5	11,7	—	0,5	43,5	—	1,8	As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>
— de Waldstein, près Vienne.....	75,24	12,51	—	1,48	10,48	traces	traces	traces
Verre comprimé français.....	50,18	11,62	—	—	38,11	traces	0,14	traces
— — anglais.....	61,27	7,07	7,55	1,05	22,36	—	0,86	—

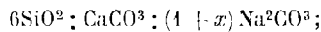
D'après ZULKOWSKI (1899), le verre doit être un véritable *silicate double* et non un mélange d'un silicate alcalin et de silicate de chaux, de sorte qu'on peut attribuer au silicate double la formule de constitution :



Il doit se produire par l'introduction du métal bivalent une union de deux acides polysiliciques différents, et à cette constitution devrait peut-être être en partie attribuée la résistance d'un pareil silicate aux influences dissolvantes. Un silicate contenant les bases M<sup>2</sup>O et MO devrait par conséquent être constitué d'après la formule générale :



Si donc on voulait préparer un verre type avec du sable quartzeux, du carbonate de calcium et du carbonate de sodium, on devrait employer ces matières dans les proportions suivantes :



$x$  représente la perte en alcali lors de la fusion.

SCHOTT a fait une série d'expériences de fusion qui lui ont donné des verres de la composition suivante :

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	MOL.	P. 100	MOL.	P. 100	MOL.	P. 100	MOL.	P. 100	MOL.	P. 100	MOL.	P. 100	MOL.	P. 100	MOL.	P. 100
SiO <sup>2</sup> ...	2	50,4	3	60,4	4	67,0	5	71,8	6	75,3	3	50,0	4	57,1	5	62,4
CaO...	1	23,6	1	18,8	1	15,6	1	13,4	1	11,7	1	15,6	1	13,3	1	12,6
Na <sup>2</sup> O...	1	26,0	1	20,8	1	17,4	1	14,8	1	13,0	2	34,4	2	29,6	2	26,0

Le verre I, par un refroidissement lent, se dévitrifiait complètement, le verre II en



majeure partie et le verre III, qui correspond à la formule de DUMAS, peu. Le verre IV, qui correspond à la formule  $\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}^2$ , était au contraire très bon. Le verre V ne pouvait être que difficilement fondu, VI était à moitié dévitrifié, VII et VIII paraissaient bons, mais ils ne furent que peu résistants. SCHOTT pense qu'il n'est pas possible d'établir une formule unique pour tous les verres de l'usage journalier. Tandis que le verre à vitres pourrait correspondre à la formule précédente  $\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}^2$ , le verre à glaces devrait contenir plus d'acide silicique mais moins de chaux, le verre creux au contraire plus de chaux.

R. WEBER (1879) donne les analyses suivantes de verres reconnus comme de bonne qualité :

ACIDE SILICIQUE $\text{SiO}^2$	ALUMINE $\text{Al}^2\text{O}^3$	CHAUX $\text{CaO}$	MAGNÉSIE $\text{MgO}$	OXYDE DE PLOMB $\text{PbO}$	POTASSE $\text{K}^2\text{O}$	SOUDE $\text{Na}^2\text{O}$	$\text{SiO}^2 : \text{CaO}$ : $\text{Na}^2\text{O}$
71,23	1,70	16,39	0,20	—	—	10,78	4,0 : 1 : 0,6
71,03	2,98	15,02	0,15	—	—	10,76	4,2 : 1 : 0,6
71,92	0,85	13,65	0,16	—	—	13,42	4,8 : 1 : 0,88
73,35	0,73	11,01	0,71	—	—	13,12	5,3 : 1 : 0,9
72,68	1,06	12,76	0,26	—	—	13,24	5,2 : 1 : 0,9
72,66	0,95	15,20	0,25	—	—	10,94	4,4 : 1 : 0,6
70,58	1,01	16,07	0,80	—	—	11,77	3,8 : 1 : 0,6
74,58	1,23	5,57	0,14	0,34	17,90	—	12,5 : 1 : 2
75,81	1,01	7,38	0,10	—	11,39	4,84	9,6 : 1 : 1,5
72,13	1,41	11,51	—	—	5,66	10,06	5,8 : 1 : 1
75,23	2,12	8,00	0,03	—	6,38	8,84	8,8 : 1 : 1,5
70,07	1,02	12,13	0,32	—	15,03	2,00	5,2 : 1 : 0,85
53,70	1,12	0,17	—	37,02	7,36	0,70	5,3 : 1 : 0,5
53,70	1,07	0,59	—	34,91	9,12	0,30	5,3 : 1 : 0,6
52,41	0,96	0,77	—	35,24	10,37	0,08	5,1 : 1 : 0,64
45,24	0,82	0,36	—	47,06	6,80	—	3,5 : 1 : 0,33

WEBER (1883 et 1891) a montré que la pureté des alcalis et la fusion parfaitement complète de la masse sont les conditions indispensables pour l'obtention d'un *bon verre pour thermomètres* (voy. t. I, p. 3). Les verres de la composition suivante sont reconnus comme excellents :

	Verres de soude.		Verres de potasse.	
Acide silicique.....	72,09	70,04	65,00	65,04
Alumine.....	1,45	2,42	2,04	0,93
Chaux.....	11,20	8,20	13,58	13,67
Potasse.....	1,88	1,63	19,51	19,45
Soude.....	13,41	15,32	0,07	0,01

Le verre en fusion dissout des métaux (or, cuivre, argent, plomb), des oxydes ( $\text{SnO}^2$ ,  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Fe}^3\text{O}^4$ ,  $\text{Mn}^3\text{O}^4$ ,  $\text{SiO}^2$ ,  $\text{CaO}$ ) et des sels (phosphate de calcium, fluorure d'aluminium, sulfate de sodium); en se refroidissant rapidement, il forme avec ces corps une masse amorphe homogène, tandis que si le refroidissement est lent, une partie des substances dissoutes se sépare à l'état amorphe ou cristallin (par

exemple, cuivre,  $\text{SnO}^2$ ,  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ). Le verre fondu seulement avec un alcali correspond à la même saturation; à de hautes températures, il dissout jusqu'à 84 pour 100 de  $\text{SiO}^2$  en excès, qui par un refroidissement lent se sépare de nouveau.

Le calcium peut être remplacé dans le verre par le magnésium. Les verres sont très fusibles, mais ils se dévitrifient facilement.

Tandis que l'on a déjà souvent ajouté au mélange à fondre pour verre des combinaisons du baryum et du strontium, BENRATH a montré que l'on peut, du moins en apparence, remplacer l'alcali par la *baryte*, comme le prouvent les analyses suivantes de trois échantillons de verres, dont le numéro III a été préparé à Saint-Gobain, d'après PÉLIGOT :

	I	II	III
$\text{SiO}^2$ .....	44,93	54,69	46,5
$\text{CaO}$ .....	6,61	17,06	6,3
$\text{BaO}$ .....	44,98	24,51	47,2
$\text{Al}^2\text{O}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3$ .....	3,48	3,74	—

Mais ces verres, correspondant à peine à la saturation  $\text{RO} \cdot 2\text{SiO}^2$ , sont fortement attaqués par les acides minéraux, même étendus. Était au contraire de bonne qualité le verre suivant, dont l'analyse est donnée sous le numéro I et dont la composition correspond à peu près à la formule  $\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 9\text{SiO}^2$  :

	I	II
$\text{SiO}^2$ .....	65,14	74,19
$\text{Na}^2\text{O}$ .....	9,37	17,02
$\text{CaO}$ .....	5,29	2,88
$\text{PbO}$ .....	—	0,86
$\text{BaO}$ .....	17,18	5,16
$\text{Al}^2\text{O}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3$ .....	2,57	0,58
$\text{SO}^3$ .....	0,45	0,28

Sous le numéro II, est indiquée l'analyse d'un bon verre anglais comprimé, dont le poids spécifique est 2,524; à Maestricht, on prépare avec la withérite un *verre de plomb et de baryte*, qui correspond à la formule  $4\text{K}^2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{PbO} \cdot 36\text{SiO}^2$ . On peut aux compositions pour verre ajouter du carbonate de baryum dans les proportions les plus différentes; plus celles-ci sont grandes, plus le verre prend de la ressemblance avec le cristal, mais aussi moins il offre de résistance aux agents chimiques acides et caustiques; c'est pour cela qu'il est peu convenable pour la fabrication des *ustensiles de laboratoire*, mais il convient surtout pour les articles de luxe et pour les verres d'optique, à cause de son grand pouvoir réfringent.

D'un autre côté, on a remplacé partiellement le calcium par le zinc; le verre de zinc de SCHOTT est très bon (voy. t. I, p. 4). Le verre sans alcali d'Iéna ne contient que du baryum, du zinc, de l'aluminium, puis de l'acide silicique et de l'acide borique. Il se distingue par l'extrême faiblesse de la coloration qu'il prend au chalumeau; il est parfaitement flexible, mais plus difficilement fusible que les sortes de verre moyennes. Sa densité est 2,85. Les deux échantillons suivants, un peu différents, sont à peu près composés en équivalents p. 100 de :

	BaO	ZnO	$\text{AlO}^1$	$\text{B}^2\text{O}^3$	$\text{SiO}^2$
Verre I.....	12	4,6	3,3	15	65
— II.....	12	3,7	3,7	13	68

Les tentatives faites par LAMY pour introduire le *thallium* dans le verre méritent d'attirer l'attention; il est parvenu à obtenir un verre avec un poids spécifique de 5,625 et un indice de réfraction de 1,965.

Le verre à bouteilles préparé avec des matières impures ne peut, naturellement, à cause de sa teneur élevée en alumine et en oxyde de fer, correspondre qu'approximativement à la formule normale, comme le montre d'ailleurs la composition de bouteilles de bonne qualité. Mais si la teneur en alumine, en chaux et en alcalis dépasse une certaine mesure, les verres résistent moins à l'eau et aux acides et ne peuvent par conséquent servir. Les analyses de verres qui se sont montrés mauvais à l'usage permettent en effet de reconnaître que la proportion des éléments du verre ne souffre pas une trop grande variation; ces analyses sont consignées dans le tableau suivant.

Analyses de verres à bouteilles et autres sortes.

	SiO <sup>2</sup>	Na <sup>2</sup> O	K <sup>2</sup> O	CaO	MgO	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	MnO	SO <sup>2</sup>
Bonnes bouteilles à vin de Souvigny.....	60,0	3,1	—	22,3	—	4,0	8,0	1,2	—
Bonnes bouteilles à champagne.....	58,4	9,9	1,8	18,6	—	8,9	2,1	—	—
Verre à bouteilles de Follembrais.....	61,35	2,80	2,01	24,66	—	5,51	3,67	—	—
Verre à bouteilles de Montplaisir.....	66,04	2,83	2,82	22,88	—	2,78	2,65	—	—
Bouteille française qui a été attaquée par le vin.....	52,4	—	4,4	32,1	—	6,0	5,1	—	—
Bouteille anglaise analogue.....	49,00	7,25	2,0	24,75	2,00	10,0	4,1	traces	—
Bonne bouteille anglaise.....	59,00	10,00	1,7	19,90	0,50	7,0	1,2	—	—
Verre de niveau d'eau, mauvais.....	69,55	13,61	0,41	15,09	0,42	0,33	0,42	—	—
Verre attaqué par l'eau.....	70,12	13,01	0,42	14,94	0,38	0,39	0,37	—	—
Verre de niveau d'eau, rongé.....	72,63	14,86	—	9,92	—	2,07	—	traces	—
Verre à vitres terne.....	69,37	21,11	—	7,54	—	1,55	—	—	0,40
Verre opaque.....	73,64	16,54	—	7,85	—	1,59	—	—	0,38
Verre à glaces opalescent.....	73,70	17,18	—	6,53	—	1,89	—	—	0,70
Verre à vitres tacheté.....	66,47	5,61	18,79	5,60	—	3,10	—	—	—

*Verre de chaux et d'alumine.* — On sait que J. PELOUZE (1876) a tenté de préparer un verre d'alumine; KORSCHULT a ensuite recommandé la préparation d'un verre d'alumine, d'acide silicique et de chaux. Le mélange est toujours choisi tel que la masse à fondre se compose de 55 à 67 parties d'acide silicique, de 10 à 18 parties d'alumine et de 25 à 15 parties de chaux. Un mélange de 100 parties de terre à porcelaine de Meissen et de 41 parties de chaux contiendrait par exemple : 55,2 p. 100 d'acide silicique, 14,2 p. 100 d'alumine et 30,6 p. 100 de chaux. La chaux peut être remplacée entièrement ou partiellement par de la magnésie ou de la baryte. La magnésie rend la composition plus difficilement fusible.

Le verre phosphoreux, préparé avec du phosphate de calcium fondu, est recommandé pour les vases qui doivent être en contact avec l'acide fluorhydrique.

**Solubilité du verre.** — Tandis que BOYLE (1664) et MARGRAF croyaient encore qu'il se formait de la terre aux dépens de l'eau pure, lorsque celle-ci était soumise à une distillation prolongée, KUNDEL (1744), LAVOISIER (1770) et SCHEELE savaient déjà

que le verre est plus ou moins dissous par l'eau. Les verres riches en alcali deviennent humides à l'air, ils perdent peu à peu leur éclat et se ternissent avec le temps; ils offrent aussi quelquefois une irisation à leur surface. Les mêmes phénomènes se produisent lorsque le verre a séjourné longtemps dans l'eau ou un sol humide; l'eau enlève au verre surtout les alcalis, la surface perd sa cohésion et s'écaille.

BENRATH a fait digérer pendant trois jours avec de l'eau 16 parties de poudre de verre et il a obtenu dans la dissolution 0,193 partie de la composition suivante :

	SiO <sup>2</sup>	CaO	Na <sup>2</sup> O	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	SO <sup>2</sup>	CO <sup>2</sup> et perte
Verre employé.....	76,27	6,09	16,38	0,63	traces	—
Résidu de la solution.	28,43	—	47,39	—	0,18	24,00

EMMERLING a montré que la *perte de poids éprouvée par un vase de verre* au contact des liquides dépend du temps de l'ébullition, de la grandeur de la surface mouillée, de l'état de celle-ci, de la composition du verre et de la nature et de la concentration de la solution.

KREUSLER signale les sources d'erreur qui, dans les analyses, peuvent provenir de la *réaction alcaline du verre*. Pour déterminer la manière dont se comportent les différentes sortes de verre en présence de l'eau, des tubes en verre furent fixés dans le col de petits ballons contenant environ 50 cm<sup>3</sup> d'eau, de façon que ces tubes, pendant l'ébullition, jouaient le rôle de réfrigérants ascendants. Le contenu du ballon fut ensuite titré et le résultat calculé en azote et en potasse caustique. Par 100 cm<sup>2</sup> de surface exposée à l'action de l'eau, on trouva par heure :

Verre de Thuringe n° 1.....	24,0 mg. d'azote.
— n° 2.....	3,2
Verre de potasse facilement fusible.....	0,5

D'après les expériences de STASS, les verres qui résistent le mieux sont généralement ceux qui sont riches en silice et exempts d'alumine; un verre de la composition suivante a résisté complètement à l'attaque des acides et des alcalis étendus :

SiO <sup>2</sup>	K <sup>2</sup> O	Na <sup>2</sup> O	CaO
77,0	7,7	5,0	10,3

Les exigences auxquelles doit répondre un verre destiné aux usages chimiques ont été déterminées par WEBER, MYLIUS, FÖRSTER et KOHLRAUSCH notamment. FÖRSTER montre que la vapeur d'eau en tension produit l'hydratation du verre, surtout des silicates alcalins, ce qui fait que ces derniers deviennent facilement solubles dans l'eau froide. D'après ses expériences, les solutions des alcalis caustiques agissent sur le verre beaucoup plus fortement que l'eau, en dissolvant, si l'on fait abstraction des solutions tout à fait étendues, tous les éléments du verre, par conséquent le verre lui-même. La lessive de soude caustique agit avec le plus d'énergie, vient ensuite la lessive de potasse et enfin l'ammoniaque et l'eau de baryte. L'élévation de la température augmente considérablement l'intensité de l'attaque des verres par les alcalis. A une haute température, cette intensité croît d'abord rapidement avec la concentration des solutions alcalines, mais pour ensuite

n'augmenter encore que lentement. A la température ordinaire, les solutions alcalines très concentrées agissent sur le verre plus faiblement que les solutions plus étendues. Des solutions alcalines pures, pas trop concentrées, réagissent sur les verres moins fortement que celles qui renferment de petites quantités d'acide silicique. Les carbonates alcalins en solutions très étendues attaquent le verre beaucoup plus énergiquement que l'eau. Leur mode d'action ressemble moins à celui des alcalis caustiques qu'à celui d'autres sels. La concentration étant la même, les solutions de carbonate de sodium agissent plus énergiquement que celles du carbonate de potassium.

L'action des *solutions salines* sur le verre se compose, suivant leur concentration et la nature du sel dissous, de l'action de l'eau et de celle du sel que celle-ci tient en dissolution, ces actions se faisant sentir chacune de façon variable. Les deux modes d'attaque sont influencés différemment par la composition du verre. Les sels qui attaquent plus fortement que l'eau sont ceux dont les acides forment des sels de chaux insolubles. Avec ces sels, l'action croît avec la concentration. Les sels dont les acides donnent des sels de chaux insolubles attaquent moins que l'eau, et leur action décroît avec la concentration.

L'action sur le verre des *solutions aqueuses des acides* ne dépend pas essentiellement de l'espèce et — dans certaines limites — de la concentration des acides. L'attaque n'a lieu que par l'eau qu'elles contiennent; le rôle de l'acide dissous ne consiste qu'à neutraliser l'alcali entrant en dissolution. Les solutions aqueuses des acides attaquent le verre plus faiblement que l'eau pure. Les verres riches en chaux, ainsi que les flint-glass riches en plomb sont très fortement attaqués par les solutions aqueuses des acides, et l'intensité de l'attaque dépend de la nature et de la concentration des solutions. L'acide sulfurique bouillant agit sur les verres de chaux ordinaires plus faiblement que l'eau bouillante. Les vapeurs d'acide sulfurique attaquent fortement le verre à haute température, en donnant naissance à des efflorescences de sulfates alcalins et produisant une altération profonde de la surface du verre.

**Dévitrication.** — Dès l'année 1727, RÉAUMUR trouva que le verre chauffé pendant longtemps à la température à laquelle il se ramollit, mais ne fond pas, devient mat, trouble, même tout à fait opaque et laiteux. DUMAS et PÉLICOT pensent que certains silicates du verre se séparent par cristallisation, le reste formant en quelque sorte une eau-mère. BENRATH trouve que le verre dévitrifié présente toujours une augmentation de la teneur en acide silicique, mais que la dévitrification est en majeure partie le résultat de la séparation d'acide silicique cristallisé et de cristaux analogues au feldspath. D'après HUSSACK et SCHUMACHER (1888), les cristaux séparés dans un verre dévitrifié se composaient de wollastonite monocline, de sorte que du silicate de calcium monocline,  $\text{CaSiO}_3$ , se sépare facilement des verres à un certain degré de saturation; ce n'est que lorsque la saturation du verre continue qu'apparaît aussi, à côté du silicate de calcium monocline, le silicate hexagonal; il est possible que, la saturation étant poussée encore plus loin, le dernier seul se sépare. Le silicate de calcium,  $\text{CaSiO}_3$ , fondu seul, se solidifie toujours avec la forme hexagonale; il peut être séparé du verre sous la forme de wollastonite par fusion ignée en dehors de la présence de vapeurs aqueuses ou sans aucune modification dans le mode de refroidissement, comme l'indique d'ailleurs la

présence de la wollastonite dans les laitiers des hauts fourneaux. En vidant les cuvettes à verre de SIEMENS, on trouva des sphérolithes ayant jusqu'à 10 cm. d'épaisseur qui, comparées au verre, offraient la composition suivante :

	Verre.	Sphérolithe.
Acide silicique.....	63,240	61,000
Alumine.....	9,845	16,795
Sesquioxyde de fer.....	4,175	6,700
Protoxyde de manganèse.....	10,485	3,610
Chaux.....	4,470	3,880
Magnésie.....	0,305	—
Potasse.....	0,965	0,745
Soude.....	5,160	7,620

SCIOTT trouve aussi que les verres riches en silice se dévitrifient difficilement, tandis que ceux qui sont riches en chaux et en alumine se dévitrifient facilement; dans la dévitrification, il se sépare du silicate de calcium et de l'alumine. CLÉMANDOT pense que tout élément ajouté en excès communique au verre une tendance à se dévitrier, l'acide silicique aussi bien que la chaux, le plomb et les alcalis. Comme en outre les métaux, les oxydes et les sels dissous par le verre ( $2RO.5SiO^2$ ) à l'état liquide s'en séparent tels quels (en partie aussi à l'état de silicates) sous forme cristalline, la dévitrification peut être produite par les substances les plus différentes.

**Verres colorés.** — Les tubes à combustion, dont on se sert dans les analyses organiques, prennent quelquefois, comme on le sait, une belle coloration rouge. Si l'on recouvre du verre avec un mélange de bioxyde de cuivre et d'une matière collante quelconque et si l'on chauffe au rouge, le verre absorbe du cuivre, mais il reste incolore; si maintenant on le calcine dans l'hydrogène ou dans un autre gaz réducteur, il prend une belle coloration rouge. Le *rubis de cuivre* produit par fusion est plus beau que celui obtenu comme il vient d'être dit. Si, par exemple, on fond du verre avec 1 p. 100 de bioxyde de cuivre, on obtient, après addition de 1,5 p. 100 de battitures de fer ou de 2 p. 100 d'étain, un verre incolore ou seulement verdâtre, s'il s'est refroidi rapidement, mais qui ensuite, lorsqu'on le chauffe à la température de ramollissement, devient subitement rouge foncé. Le rubis de cuivre ainsi obtenu contient 0,42-0,66 p. 100 de cuivre métallique. Si l'on veut augmenter l'addition du cuivre, le verre en absorbe tout au plus 6,75 p. 100, mais alors il devient opaque. — Le cuivre se trouverait dans le verre à l'état d'oxydure d'après SCHUBARTH et ROSE, sous forme de silicate suivant PETTENKOFER et HAUTE-FEUILLE, à l'état métallique d'après WÖHLER, FRÉMY et KNAPP, qui pensent que le cuivre, comme l'or, ne se dissout dans le verre qu'à de très hautes températures. En chauffant le verre de cuivre rapidement refroidi, le cuivre incolore dissous se transforme en la variété colorante, mais la faible température ne permet pas que celle-ci se sépare à l'état cristallin. Au point où il se produit un ramollissement modéré, le cuivre se sépare en nombreux grains cristallins très petits et il forme l'hématinone généralement rouge et analogue à l'émail; à une plus haute température, la séparation a lieu en lamelles et elle donne naissance à l'aventurine.

Une hématinone (*porporino* ou *porpora*), une aventurine de SALVIATI et un

*rubis de cuivre* d'origine inconnue offraient, d'après PODA (1897), la composition suivante :

	Rubis de cuivre.	Aventurine.	Porpora.
Acide silicique.....	64,80 p. 100	64,52 p. 100	35,80 p. 100
Protoxyde de cuivre.....	1,63	—	7,89
Cuivre.....	—	4,90	—
Protoxyde d'étain.....	2,16	—	—
— de fer.....	} 0,44	} 0,68	1,29
Alumine.....			2,16
Protoxyde de manganèse.	1,91	0,23	1,50
Oxyde de plomb.....	10,71	3,07	39,00
Chaux.....	1,52	8,74	4,31
Magnésic.....	0,06	1,57	traces
Oxyde de potassium.....	9,11	4,46	2,60
Oxyde de sodium.....	5,13	10,22	6,31
Acide borique et perte...	2,33	—	—

Si l'on fait abstraction du cuivre, du fer, du manganèse et de tous les éléments qui doivent être considérés comme purement accidentels, la composition des masses fondamentales correspondrait aux formules suivantes :

	SiO <sup>2</sup>	PbO	CaO	K <sup>2</sup> O	Na <sup>2</sup> O
Rubis de cuivre.....	10	0,45	—	0,90	0,40
Aventurine.....	10	0,13	1,67	0,44	0,15
Porpora.....	10	2,96	1,30	0,46	0,17

L'aspect des inclusions de la porpora indique, d'après ZULKOWSKI (1897), la présence de *protoxyde de cuivre*, et la coloration du rubis de cuivre ne saurait guère être due à un autre corps. Cette hypothèse trouve un autre appui dans la manière dont se comporte le verre, ou les produits vitreux à l'état de fusion ignée, lorsqu'on y ajoute certains corps étrangers. On peut se figurer que non seulement le protoxyde de cuivre, mais encore le cuivre lui-même, avec le concours de l'oxygène combiné des matières formant la composition, s'unit d'abord chimiquement à une combinaison de la masse fondue. Par analogie avec les sels de protoxyde ou de bioxyde de cuivre, il est très probable que cette combinaison est incolore, que par conséquent aussi on obtient un verre incolore, si celui-ci est refroidi rapidement. Mais dès que cette masse de verre est chauffée jusqu'à ce qu'elle commence à se ramollir, il est encore probable que le protoxyde de cuivre sort de la combinaison peu solide, mais qu'il reste dissous et forme le verre rubis rouge transparent. Et si finalement par un chauffage prolongé la diminution du frottement interne est supprimée, le protoxyde de cuivre dissous se séparera en formant des inclusions cristallines, phénomène qui est tout à fait analogue à la dévitrification. L'explication de la formation de l'*aventurine* rencontre moins de difficultés, car il est aisé de comprendre que des influences réductives plus énergiques doivent séparer le métal de la combinaison de cuivre absorbée par le verre.

NERI (1612) connaissait déjà la préparation du *verre de rubis d'or*, mais elle ne semble avoir été complètement possédée que par KUNKEL. On ajoutait au verre du pourpre de Cassius (voy. t. I, p. 875). Tandis que BONTEMPS et KNAFFL cherchent à

expliquer la couleur d'or par des changements physiques, SPLITZBERGER admet un oxyde d'or de couleur rubis, ROSE un protoxyde d'or et SCHUBARTH une coloration par l'or métallique. D'après les expériences de MÜLLER et KNAPP, le verre ne dissout que de faibles quantités d'or métallique; pour obtenir une belle coloration uniforme, 20 mg. d'or suffisent pour 1 kg. de verre plombeux; les autres verres sont plus difficiles à colorer. Dans le verre rapidement refroidi, l'or métallique, comme cela a lieu pour le cuivre, se trouve à l'état incolore, mais en recuisant le verre, le métal se transforme en la variété colorante.

Du verre recouvert avec un mélange d'oxyde ou de *chlorure d'argent* finement divisés, d'argile et d'eau, et chauffé dans un moufle, prend, en absorbant de l'*argent*, une belle couleur jaune. L'argent métallique est également dissous par le verre et il donne une belle couleur jaune ou orangée; 100 gr. de verre absorbent, suivant l'intensité de la coloration, 8 à 92 mg. d'argent métallique. En fondant du chlorure d'argent dans des tubes de verre, il se forme aussi un verre jaune. Les couleurs obtenues par fusion du verre avec de l'argent sont moins belles que celles qui sont produites comme il vient d'être dit (par cémentation). D'après ZSIGMONDY (1897), l'argent contenu dans les verres colorés par cémentation s'y trouve dissous à l'état d'oxyde. Il montre que l'argent ne peut être absorbé par la substance du verre qu'à l'état oxydé; en outre, que, dans le procédé ordinaire de coloration par cémentation, le métal séparé passagèrement par réduction de l'oxyde d'argent doit être peu à peu réoxydé à une plus haute température et qu'il pénètre dans l'intérieur du verre sous forme d'oxyde. Là, suivant la nature du verre, il est plus ou moins réduit et il colore ensuite plus ou moins le verre, suivant le degré de la réduction. On ne peut donc pas admettre, d'après cela, l'hypothèse suivant laquelle, dans la coloration par cémentation, les préparations d'argent pénètrent dans le verre non pas telles qu'elles, mais à l'état d'argent métallique, comme molécules colorantes qui passeraient dans la masse vitreuse avec une facilité particulière. L'argent sous forme d'oxyde passe facilement à l'intérieur de la substance du verre, mais non, ou seulement très difficilement, sous forme de métal. Sous ce rapport, il ressemble au plomb, au cuivre et à d'autres métaux.

PELOUZE a obtenu en fondant 250 parties de sable, 100 parties de carbonate de soude, 50 parties de marbre et 40 parties de bichromate de potassium, un très beau verre, qui était rempli de paillettes cristallines vertes et brillantes d'oxyde de chrome, qu'il nomma pour cette raison *aventurine de chrome*.

Dans l'antiquité, le *manganèse* était déjà ajouté au verre, sous forme de peroxyde, comme décolorant; en quantité plus grande, il colore le verre en rouge vineux ou en violet, et en quantité encore plus grande en noir. Les verres décolorés avec le peroxyde de manganèse paraissent quelquefois violets ou rouges à la lumière solaire. D'après GAFFIELD, il n'y a que les verres de potasse qui présentent cette coloration; les verres de soude contenant du manganèse ne sont que jaunes. BONTEMPS pense qu'au contact de la lumière le fer s'oxyde d'abord et colore le verre en jaune; le manganèse s'oxyde ensuite, de sorte que, maintenant, c'est la coloration violette qui prédomine. Si l'on chauffe ce verre au rouge, il redevient incolore, d'après PELOUZE.

Le verre coloré en bleu par le *protoxyde de cobalt* était déjà préparé par les Égyptiens. Le verre de potasse est coloré en bleu pur et intense par le cobalt, le



verre de soude en violet bleu. L'*uranium* colore le verre en vert ou jaune verdâtre<sup>1</sup>. Le *fer* donne les couleurs les plus différentes; MÈNE admet pour ces colorations les degrés d'oxydation suivants du fer : noir,  $6\text{FeO}.\text{Fe}^2\text{O}^3$ ; bleu,  $3\text{FeO}.\text{2Fe}^2\text{O}^3$ ; vert,  $\text{FeO}.\text{Fe}^2\text{O}^3$ ; jaune,  $2\text{FeO}.\text{3Fe}^2\text{O}^3$ ; rouge orangé,  $\text{FeO}.\text{3Fe}^2\text{O}^3$  et pour le pourpre  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ .

D'après d'anciennes indications, le verre serait coloré en jaune ou en noir par le *charbon*. PELOUZE a trouvé qu'en fondant ensemble 250 parties de sable, 100 parties de carbonate de sodium, 50 parties de craie et 2 parties de charbon, on obtenait un *verre jaune*, si l'on employait de la soude ordinaire contenant du sulfate. La coloration jaune du verre est produite par la réduction en sulfures des sulfates contenus dans tous les verres (voy. p. 30). Les polysulfures alcalins donnent des verres rouges (voy. p. 57). Le verre coloré en jaune par du soufre, nommé *verre topaze* dans ces derniers temps, convient tout particulièrement pour les substances sensibles à la lumière. Suivant PELOUZE, le *sélénium* colore le verre en rouge orangé. Depuis quelque temps, on colore le verre en *rouge rosé* en y ajoutant du *sélénium*, en *rouge orangé* en y ajoutant du sélénium et du sulfure de cadmium. Le *silicium* colore en *jaune vert*.

SCHWARZ a analysé des *verres mosaïques de Venise* et leur a trouvé la composition suivante :

	JAUNE DE CHROME	GRIS	CARMIN	CINABRE	BLEU	POURPRE	ORANGÉ	BLEU	VIOLET	POURPRE	NOIR CARMIN
$\text{SiO}^2$ .....	51,74	48,80	46,95	52,68	62,48	58,00	29,20	57,20	52,08	52,40	52,20
$\text{Sb}^2\text{O}^5$ .....	7,91	13,47	1,42	—	—	5,47	4,00	3,55	3,15	5,26	5,89
$\text{As}^2\text{O}^5$ .....	—	—	9,96	7,84	—	2,33	1,95	0,66	4,29	2,35	0,56
$\text{PbO}$ .....	19,94	9,99	18,98	16,52	9,86	6,74	56,45	5,95	9,53	4,04	5,37
$\text{Cu}^2\text{O}$ .....	—	—	—	—	—	—	—	2,25	0,22	—	—
$\text{CuO}$ .....	—	—	—	—	—	—	—	(2,51)	—	0,10	0,31
$\text{CoO}$ .....	—	—	—	—	0,20	—	—	0,51	0,09	0,15	0,36
$\text{FeO}$ .....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Fe}^2\text{O}^3$ .....	0,70	0,70	0,63	0,30	1,49	0,60	2,02	0,90	0,76	1,60	1,55
$\text{MnO}$ .....	0,42	—	—	—	—	—	—	4,49	—	—	—
$\text{Mn}^2\text{O}^3$ .....	—	—	0,15	0,15	—	traces	2,91	(5,02)	5,28	11,50	11,45
$\text{CuO}$ .....	4,42	11,85	3,80	4,50	2,99	5,20	1,50	7,64	4,97	7,61	7,30
$\text{MgO}$ .....	0,91	1,45	1,40	0,81	—	0,38	0,36	1,12	0,86	0,86	1,98
$\text{K}^2\text{O}$ .....	2,26	—	9,99	10,15	7,85	9,96	1,41	5,26	9,59	1,41	4,90
$\text{Na}^2\text{O}$ .....	12,83	13,12	5,43	4,69	13,75	9,29	—	9,39	8,57	11,89	8,54
$\text{Au}$ .....	—	—	traces	—	—	0,10	—	—	—	—	—
$\text{Bo}^2\text{O}^3$ et perte.	—	—	1,29	2,40	—	1,93	—	—	—	—	—

1. Le *verre d'uranium* est souvent employé dans les cas où les rayons lumineux ayant une action chimique doivent être retenus. On a remarqué que le verre d'uranium vert clair offre des propriétés fluorescentes. Comme maintenant les substances fluorescentes transforment les rayons chimiques en rayons lumineux, il est très probable que l'effet du verre d'uranium jaune, dans l'usage auquel il est employé, ne repose pas seulement sur les propriétés optiques des couleurs jaunes, mais sur ce que ce verre possède aussi une force transformatrice.

**Propriétés physiques du verre.** — Le verre est si complètement imperméable que, d'après QUINKE, à une pression de 40 à 126 atmosphères, dans l'espace de dix-sept ans, il ne laisse même pas passer des quantités pondérables d'acide carbonique ou d'hydrogène. — Le *poids spécifique* des verres de soude ou de potasse et de chaux, oscille en général entre 2,4 et 2,6; celui des verres de soude ou de potasse et de plomb varie de 3,0 à 3,8, et il s'élève pour les verres de *thallium* jusqu'à 5,625. Le poids spécifique est accru par le recuit : ainsi un flint-glass avait, d'après RICHÉ, après le recuit, 3,610 de densité et après la trempe 3,598. La dilatation linéaire du verre chauffé de zéro à 100° est égale à 0,0007-0,0009; mais d'après SCHOTT (1891) elle varie avec la composition (voy. p. 50).

Le *pouvoir réfringent* des verres semble diminuer avec l'augmentation de la teneur en acide silicique et en alumine, mais il s'élève considérablement à mesure que la teneur en plomb augmente.

Le verre est un mauvais conducteur de l'électricité; les verres riches en alcali, et par suite hygroscopiques, sont de moins bons isolateurs.

D'après PAALHORN (1894), la chaux et l'acide silicique exercent l'influence la plus favorable sur la *conductibilité calorifique* du verre; la potasse et l'oxyde de plomb offrent la conductibilité la plus faible. — Suivant ZSIGMONDY (1893), le verre en tables laisse passer environ 60 p. 100 de la *chaleur rayonnante*; les verres colorés par cémentation sont très diathermanes, malgré leur coloration, de sorte que l'absorption de la matière colorante se restreint surtout à la partie visible du spectre, dans laquelle ne se trouve qu'une faible partie de la totalité de la chaleur rayonnée; cela mérite d'attirer l'attention, parce qu'on regarde ordinairement l'argent et le cuivre comme les éléments colorants de ces verres. Les verres de bioxyde de cuivre et de sesquioxyde de chrome avec une masse claire absorbent un peu plus fortement; le verre de sesquioxyde de chrome très coloré est très peu diathermane; les verres de protoxyde de cuivre ne le sont pas.

D'après WINKELMANN (1893), la *chaleur spécifique* des verres oscille entre 0,2318 et 0,0817, et les verres dont les éléments ont les poids atomique les plus faibles, possèdent la chaleur spécifique la plus grande et inversement.

Le verre étant mauvais conducteur de la chaleur, se brise, comme on le sait, avec facilité lorsqu'on le refroidit et le chauffe rapidement, surtout s'il a été mal recuit lors de sa préparation. Si le refroidissement a été trop rapide, les couches extérieures se solidifient, alors que la masse intérieure du verre est encore rouge et molle, de sorte que la solidification continuant il se développe des forces expansives qui font que le verre vole en éclats, sous l'influence de la moindre cause et souvent sans cause extérieure apparente, phénomène que présentent notamment les *larmes bataviques*, qui ne sont autre chose que des gouttes de verre refroidies brusquement dans l'eau froide. Il en est de même des *flacons de Bologne*, petits ballons de verre à parois épaisses refroidies rapidement, qui se brisent facilement lorsqu'on les raye avec un grain de sable.

Le verre n'est *flexible* qu'en fils, et sous cette forme il peut même être feutré; en gros morceaux, il est très cassant. Le verre résiste assez bien à une pression exercée doucement; les tubes de verre supportent une pression intérieure de 120 atmosphères. D'après d'autres expériences, la résistance à l'écrasement du flint-glass est de 1700 kg. environ, sa résistance à la rupture d'environ 180 kg., celle

du verre à bouteilles étant de 200 kg. Un petit verre de 1 mm. d'épaisseur résista, suivant CALLETET, à une pression extérieure de 460 atmosphères, mais il se brisa sous une pression intérieure de 140 atmosphères.

**Matières premières de la fabrication du verre.** — On emploie dans la fabrication du verre les matières suivantes :

La *silice* (acide silicique), qui est généralement employée sous forme de quartz. Le sable quartzeux destiné à la fabrication des belles espèces de verre doit autant que possible être dépourvu de fer; le peroxyde de fer est éliminé au moyen d'un simple lavage ou mieux encore par digestion dans l'acide chlorhydrique. Avant d'employer le sable, on a coutume de le calciner, afin de le rendre plus facile à fondre.

Dans la fabrication de certaines espèces de verre, on ajoute de l'*acide borique* pour remplacer une partie de l'acide silicique; cet acide augmente la fusibilité de la masse et donne au verre un grand éclat.

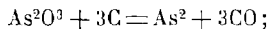
*Alcalis.* — La *potasse* est généralement employée à l'état de carbonate, quelquefois sous la forme de sulfate de potassium, et la soude sous forme de carbonate et de sel de Glauber; lorsqu'on emploie ce dernier, on introduit dans le mélange de la silice avec le sulfate autant de charbon qu'il en faut pour que l'acide sulfurique du sel de Glauber se transforme en acide sulfureux, de façon que le sulfite de sodium produit soit facilement décomposé par l'acide silicique avec mise en liberté d'acide sulfureux. Pour 100 parties de sel de Glauber (anhydre), en emploie 8 à 9 parties de charbon. Il est fâcheux qu'on laisse se dégager dans l'air tout l'acide sulfureux ainsi mis en liberté.

La *chaux* doit être le plus possible exempte de fer. On l'emploie sous forme de marbre ou de craie, soit à l'état brut, c'est-à-dire sans avoir été préalablement calcinés ou pulvérisés, soit, mais plus rarement, après avoir été calcinés et éteints.

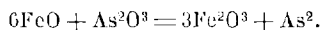
Dans la plupart des cas, l'*oxyde de plomb* est employé sous forme de *minium*, qui, en abandonnant une partie de son oxygène et passant ainsi à l'état de protoxyde de plomb, purifie la masse du verre. Le plomb donne au verre un poids spécifique élevé et un pouvoir réfringent considérable.

Aux silicates qui sont employés dans la fabrication du verre appartiennent le *feldspath*, la *scatite* (*pechstein*), la *pierrre ponce*, la *phonolithe*, l'*amphibole*, le *basalte* et plusieurs laves. Un grand nombre de scories de hauts fourneaux et de feux d'affinerie sont aussi utilisés dans la fabrication du verre.

L'*acide arsénieux* est considéré par beaucoup de verriers comme un purificateur impossible à remplacer. Lorsqu'un verre contenant du charbon est décoloré par l'acide arsénieux, les réactions suivantes se produisent :



si le verre contient du protoxyde de fer, les réactions produites sont représentées par l'équation suivante :



On n'introduit l'acide arsénieux dans la masse du verre que lorsqu'elle est complètement fondue, et à l'aide d'une tige de fer on en fait descendre un morceau jusqu'au fond du creuset. Le mouvement énergique qui est produit dans la masse en

fusion par la volatilisation de l'acide arsénieux est très favorable à l'homogénéité de la masse vitreuse. Il ne faut pas oublier que lorsqu'on emploie de l'acide arsénieux pour l'épuration du verre, une portion de ce corps reste sous forme d'arsénite ou d'arséniat de calcium dans le verre fait.

*Substances décolorantes.* — Les substances décolorantes employées dans la fabrication du verre peuvent être partagées en trois groupes : 1<sup>o</sup> Substances n'agissant qu'optiquement ou chromatiquement : peroxyde de manganèse, sesquioxyde et protoxyde de nickel, sesquioxyde de cobalt, régule et oxyde d'antimoine. — 2<sup>o</sup> Substances n'agissant que par réaction chimique : arsenic et salpêtre. — 3<sup>o</sup> Substances agissant de deux façons, aussi bien chromatiquement que chimiquement et consistant en la combinaison de deux ou de plusieurs des décolorants mentionnés en 1 et 2; on peut les nommer, pour cette raison, décolorants composés, par opposition aux substances des deux autres groupes, qui sont des décolorants simples. Les décolorants du troisième groupe les plus usités sont : peroxyde de manganèse et arsenic; peroxyde de manganèse, arsenic et salpêtre; sesquioxyde ou protoxyde de nickel, arsenic et salpêtre; peroxyde de manganèse et sesquioxyde ou protoxyde de nickel; les mêmes avec addition d'arsenic ou de salpêtre; peroxyde de manganèse, protoxyde et sesquioxyde de nickel; peroxyde de manganèse, antimoine, sesquioxyde de cobalt et arsenic; protoxyde de nickel et sesquioxyde de cobalt sous forme de verre pulvérisé. Tous les décolorants que l'on vient de nommer, l'antimoine excepté, donnent, s'ils sont bien employés, des résultats tout à fait satisfaisants. Pour décolorer le verre, on ajoute à la composition, d'après DROSSBACH (1899), avant ou pendant la fusion, une petite quantité de combinaisons du néodymium ou de l'erbium contenant du *cérium* et du *praséodymium*. La couleur vert bleuâtre du verre ordinaire est détruite par la couleur rouge vert de l'*erbium* ou du *néodymium*. RICHTER (1896) prétend arriver au même résultat en ajoutant de petites quantités de *sélénium*.

*Groisil.* — Les matières employées pour la fabrication du verre considérées dans les pages précédentes ne sont jamais fondues seules, mais toujours avec une certaine quantité de verre déjà fabriqué. C'est à cet usage que servent les *débris de verre* ou *groisil* (tesson). Comme par des fusions répétées les débris de verre ont toujours perdu par volatilisation une partie de leurs alcalis, on doit à chaque fusion ajouter une nouvelle quantité d'alcali.

*Creusets.* — Les *creusets* ou les vases de fusion, dans lesquels on fond la composition, sont fabriqués dans la verrerie même avec de l'argile difficilement fusible<sup>1</sup> et des briques réfractaires pulvérisées, par conséquent, avec un mélange d'une argile fraîche et non encore rétractée et d'une argile qui a déjà éprouvé son retrait par la cuisson.

Dans les verreries de l'Allemagne, les creusets ont environ 50 cm. de hauteur et leurs parois une épaisseur de 9 à 12 cm. [En France et en Belgique, ils ont 70 à 85 cm. de hauteur, et en Angleterre leur diamètre intérieur va jusqu'à 4<sup>m</sup>60.] Les creusets sont desséchés *très lentement*, à l'ombre et en dehors des courants d'air, à une

1. [Les argiles réfractaires le plus ordinairement employées pour la confection des creusets sont les terres de Forges (Seine-Inférieure), d'Audemer (Belgique), de Klingenberg (Basse-Franconie) et de Stourbridge (Angleterre).]

température de 12 à 15°. Pendant la dessiccation, le fond du creuset, qui est la partie la plus épaisse, est fréquemment foulé, jusqu'à ce que le pilon employé pour cet usage ne laisse plus aucune empreinte sur la pâte. Lorsque cette consistance est atteinte, on porte les creusets dans un milieu dont la température est peu à peu élevée à 30 ou 40°. Après avoir séjourné pendant environ un mois dans ce milieu, ils peuvent être introduits dans les fours à cuire les creusets (*arches à attremper les pots ou creusets*), qui doivent être refroidis à environ 50°. La cuisson s'effectue en augmentant le feu graduellement, jusqu'à ce qu'enfin les creusets soient chauffés jusqu'au rouge. Dans cet état on les transporte du four à cuire dans le four de fusion. En général, on laisse vide un nouveau creuset, avant d'y ajouter la composition, pendant toute une opération, c'est-à-dire pendant 25 à 40 heures. Mais, malgré cette précaution, les éléments alcalins de la composition (potasse, carbonate de calcium, sel de Glauber, soude, etc.) attaquent fortement la pâte des creusets qui n'ont pas encore atteint leur maximum de densité, et il se forme une assez grande quantité de verre riche en argile, qui, se mêlant à la masse du verre, la rend défectueuse. C'est pourquoi il est convenable de n'introduire pour la première fois dans un nouveau creuset qu'une composition fortement mélangée avec du groisil ou même seulement des débris de verre. Il se forme alors intérieurement sur les parois du creuset un verre très difficilement fusible, qui, semblable à une couverture, préserve la substance du creuset contre toute alteration ultérieure. On nomme cette opération la *vitrification* des creusets.

La forme des creusets est variable. Lorsqu'ils doivent être chauffés au bois ou au gaz, ils ont la forme d'un cylindre conique par en bas (fig. 605). Lorsque le chauff-

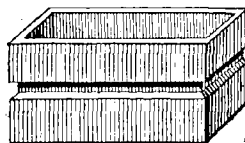
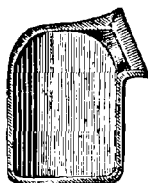
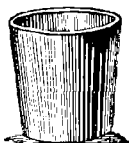


Fig. 605. — Creuset de verrerie.

Fig. 606. — Creuset couvert.

Fig. 607. — Cuvette à verre.

fage s'effectue au moyen de la houille, on emploie des *creusets couverts* (fig. 606), qui, à la partie supérieure, se terminent par une voûte arrondie, dont l'ouverture latérale s'adapte intérieurement à l'ouvreau (voy. les figures 608 et 609). Dans la fabrication des glaces coulées, on emploie pour l'affinage des creusets rectangulaires ou *cuvettes à verre* (fig. 607) qui, dans le milieu de leur hauteur, sont munis d'une rainure pour l'introduction des branches de la tenaille avec laquelle on les saisit et on les enlève.

**Fours à verre.** — Les anciens fours à verre, qui n'offrent que de faibles dimensions, sont généralement chauffés directement au moyen de foyers à grille, tandis que les nouveaux fours sont disposés pour le chauffage au gaz de générateur.

Les *fours à verre* ne peuvent être construits qu'avec des briques d'argile réfractaire. Pour préparer ces briques, on emploie un mélange à parties égales d'argile crue et d'argile calcinée et tamisée de la même espèce. Comme mortier, on emploie une bouillie faite avec la même argile que celle des briques. On établit sur le sol

un pavé de pierres épais ou double et par-dessus celui-ci un pavé de briques. Lorsque la voûte est fermée et que les surfaces sont coupées et aplanies, la masse tout entière consiste en un seul bloc d'argile réfractaire. Après avoir laissé sécher le four à la température ordinaire pendant 4 à 5 mois, on y fait un petit feu, dont

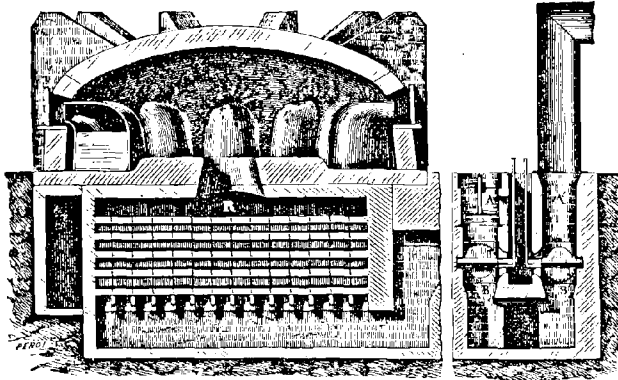


Fig. 608. — Four à verre de Siemens, pour creusets; coupe transversale.

on augmente peu à peu l'intensité, afin de cuire le four (*réchauffage du four*), et cela jusqu'à ce que ce dernier ait acquis la température convenable pour recevoir les creusets.

Dans le four se trouvent 6, 8 ou 10 creusets; les fours de fusion sont des *fours à réverbère verticaux*, dans lesquels le laboratoire, où a lieu la fusion, se trouve au-dessus du foyer. Le laboratoire est quadrangulaire ou ovale et voûté. Au milieu de la sole est pratiqué un canal assez large, dont les deux extrémités prolongées vers les côtés étroits du four forment le foyer. Des deux côtés

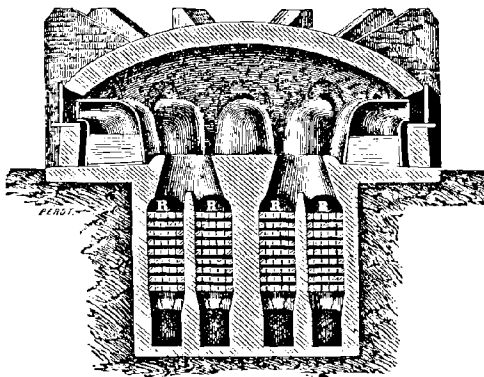


Fig. 609. — Four à verre de Siemens, pour creusets; coupe verticale.

de cette excavation, nommée *pipe*, il reste par conséquent deux saillies étroites : les *banquettes* de la sole du four, destinées à recevoir les creusets contenant la masse de verre. L'*anneau*, ouvrage en maçonnerie de la hauteur des creusets, entoure ceux-ci lorsqu'ils sont placés sur la banquette et supporte la *voûte* qui recouvre le four. A la partie inférieure de la voûte, au-dessus de l'*anneau* et devant chaque creuset, se trouve l'*ouverture*, par lequel le verrier cueille dans le creuset la masse de verre affinée. Au-dessous de la voûte

est pratiquée dans l'*anneau* en face de chaque creuset une ouverture appelée *ouverture de feu*, par laquelle les creusets peuvent être placés et tournés sur les banquettes.

Le four de SIEMENS se compose du *gazogène*, ou *générateur*, et du *four proprement dit*; ce dernier est disposé pour recevoir des creusets ou bien la sole consiste en une cuvette ou bassin.

L'expérience a appris que dans les fours avec récupérateurs chauffés à la houille,

on peut fondre même du verre plombeux dans des creusets ouverts, sans avoir à craindre une réduction du plomb par la fumée.

Les figures 608 et 609 représentent un *four SIEMENS pour creusets*; au-dessous de

la sole sur laquelle reposent ces derniers se trouvent les récupérateurs R, composés de deux systèmes de carnaux verticaux remplis de briques réfractaires empilées de manière à laisser entre elles un libre passage. Les gaz du générateur traversent d'abord un premier système de récupérateurs, qui se trouve porté au rouge;

là ils prennent la température des briques et vont ensuite dans le four proprement dit, où ils trouvent pour leur combustion de l'air chaud, qui a passé à

travers un récupérateur semblable; les produits chauds de la combustion sortant du four proprement dit se rendent dans un deuxième système de récupérateurs, échauffent les briques de ce système, lesquelles, au moyen d'un jeu de vannes, chauffent de nouveau le gaz et l'air nécessaire pour la combustion. Les gaz se dégagent enfin par la cheminée,

après avoir abandonné dans les récupérateurs la plus grande partie de leur chaleur.

Le *four à bassin* à marche continue de SIEMENS, pour la fabrication des verres à bouteilles, etc., sur une très grande échelle, a donné d'excellents résultats (fig. 610 à 612). La composition, introduite par l'ouverture *c*, descend après sa fusion au fond du bassin; elle déplace ainsi une égale quantité de verre qui monte à la surface étant devenue moins fluide et en même temps spécifiquement plus légère sous l'influence du refroidissement produit par le fond du bassin. Le verre, à son

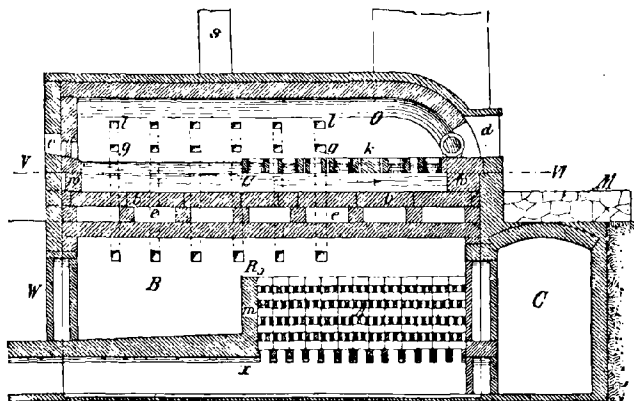


Fig. 610. — Four à bassin de Siemens (coupe longitudinale).

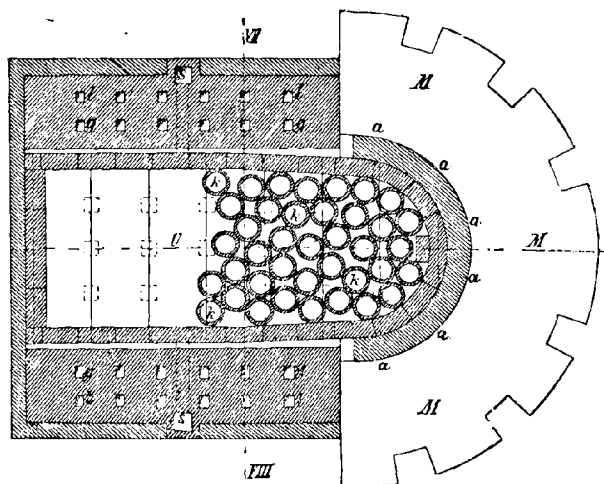


Fig. 611. — Four à bassin de Siemens (plan).

tour, après avoir été exposé pendant un certain temps à la surface du bain à l'action de la chaleur et fondu dans toute sa masse, devient spécifiquement plus lourd que les couches sous-jacentes et doit par suite tomber au fond. Cette manière d'être du verre, résultat de la différence dans le poids spécifique, combinée avec la pression hydrostatique qui se produit pendant le travail du verre par les ouvriers placés sur la tribune M, provoque dans la masse vitreuse un mouvement analogue à celui d'un serpent, qui l'amène, suivant la direction des flèches vers les ouvertures de travail ou ouvreaux, par lesquels les ouvriers cueillent le verre. Les couronnes en argile *k*, qui flottent sur le verre et sont poussées par le mouvement de ce dernier dans la direction de ces ouvertures et contre les parois du bassin, empêchent que les particules de verre non encore convenablement fondues ne soient amenées directement vers les ouvreaux de cueillage; ces particules sont retenues sur ou

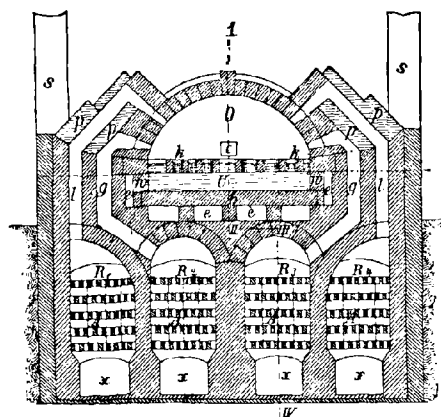


Fig. 612. — Four à bassin de Siemens (coupe transversale).

presque jusqu'au fond du bain, ce qui empêche sa stagnation et la dévitrification qui en est la conséquence. Les gaz du générateur et l'air arrivent séparément par les canaux *g* et *l* placés l'un au-dessus de l'autre, la flamme passe transversalement à travers le four, les produits de la combustion se rendent dans des canaux placés vis-à-vis, lesquels les amènent dans les récupérateurs *R* et, par les canaux *x* conduisant aux valves de renversement, ils se rendent dans la cheminée. Grâce à cette disposition des canaux *g* et *l*, le verre est soumis à la plus haute température dans l'espace libre du bassin, devant les couronnes, espace que l'on pourrait, par comparaison avec les anciens dispositifs, appeler compartiment de fusion, tandis que dans l'autre partie du four, vers les ouvreaux de travail, le nombre de canaux est moindre et par suite la chaleur moins forte.

Le four à bassin (fig. 613 et 614), que F. SIEMENS a installé dans sa nouvelle verrerie de Neusattel-Ellbogen, se rapproche des fours à creusets ordinaires parce qu'on y peut travailler les espèces de verres les plus différentes, le bassin étant partagé en quatre compartiments au moyen de ponts disposés en croix. Les matières destinées à composer le verre sont apportées en *G*, où elles sont mélangées, et ensuite introduites dans le four par les ouvreaux de chargement *n*. Les récupéra-



teurs (régénérateurs) R, larges de 2 m. et longs de 2,75 m., qui forment le soubassement du four et entre lesquels se trouve la voûte T, communiquent inférieurement par les canaux s avec les canaux latéraux S, desquels le gaz et l'air arrivent par les conduits g et l dans le four. Le bassin, de forme circulaire, est, comme on l'a déjà dit, partagé par les ponts z, se croisant à angle droit, en quatre compartiments pour quatre sortes de verres différentes. Les refroidisseurs de ces ponts se réunissent dans la cheminée commune de ventilation, qui est construite à travers la voûte du

four et dont la partie inférieure est partagée par un éventail en fer d'environ 1 m. de haut, de façon que la ventilation de chaque pont en particulier, jusqu'au-dessus du niveau du verre, reste séparée des autres et qu'elle ne parte que de là pour aller plus loin; cela est nécessaire, d'une part, pour qu'il ne se produise pas de perturbation dans la ventilation des ponts en particulier, d'autre part pour que si un pont venait à être défectueux et que le verre entrât en refroidissement, la ventilation continuât néanmoins à s'opérer régulièrement dans les

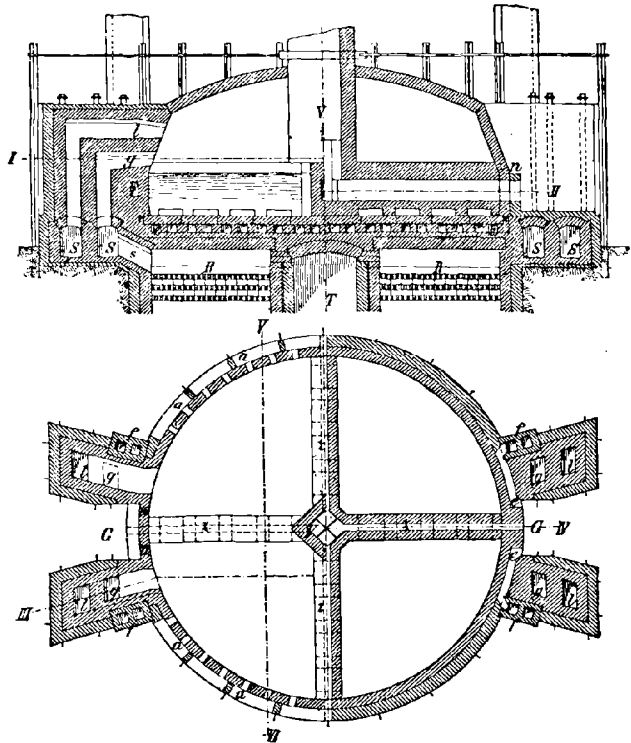


Fig. 613 et 614. — Four à bassin à compartiments de Siemens.

autres ponts. Le fond du bassin, ainsi que les parois de côté, sont munis de refroidisseurs e, qui débouchent dans les quatre petites cheminées f, correspondant aux quatre compartiments, de sorte que dans le cas où l'un des refroidisseurs de l'une des quatre divisions serait mis en défaut, le fonctionnement des trois autres ne serait en rien gêné par l'accident. Les canaux de ventilation des ponts sont fermés par le bas à l'aide de grandes pierres de forme spéciale, qui reposent sur un certain nombre de petits piliers, entre lesquels se trouvent des ouvertures pour que, lorsqu'on fabrique une même espèce de verre, celui-ci puisse circuler librement d'une division dans une autre.

Devant chacune des 28 ouvertures de travail a, nage, dans la masse de verre demi-fondue, une nacelle ou flotteur, qui rend possible le travail continu. Les 28 places de travail sont occupées chacune par un maître et par un gamin; on y

travaille continuellement en deux mues de douze heures, ce qui représente la valeur de vingt heures de travail réel par jour. Comme par ouverture de travail et par heure on peut faire en moyenne 50 bouteilles, le travail de la journée peut donc être représenté par 28 000 bouteilles; si on retranche le chiffre rond 3 000 pour la

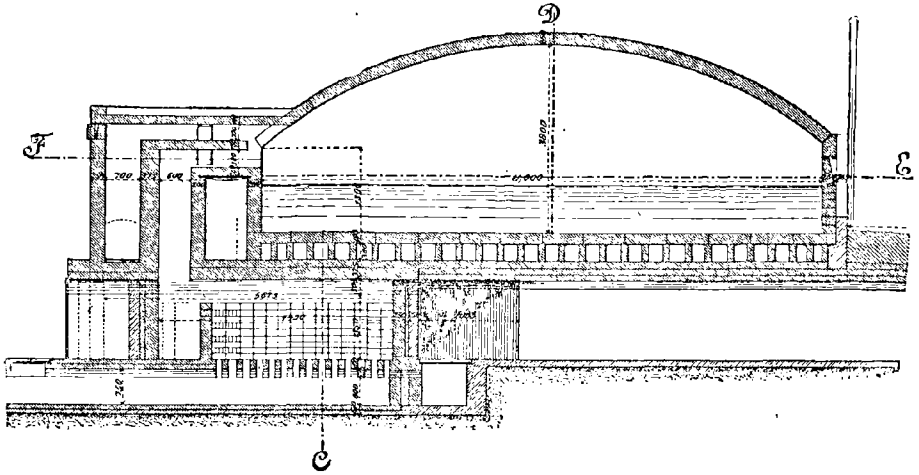


Fig. 615. — Nouveau four à bassin de Siemens (coupe suivant AB, fig. 617).

casse, etc., il reste par jour 25 000 bouteilles, chiffre qui jusqu'à présent n'a jamais été obtenu avec un seul four. Comme combustible, on emploie du lignite de Bohême,

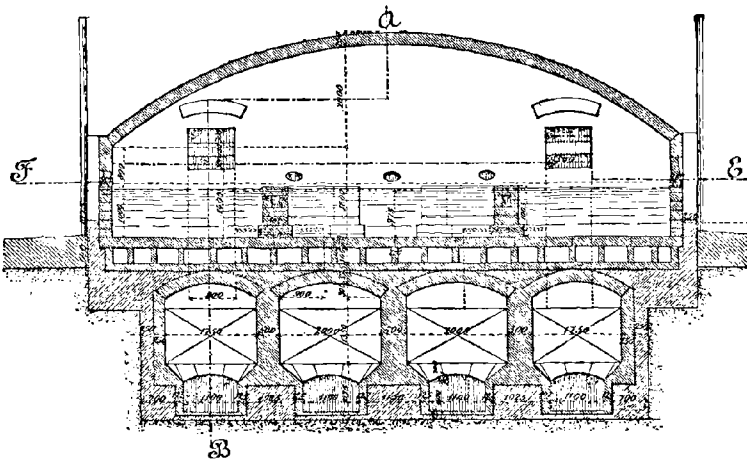


Fig. 616. — Nouveau four à bassin de Siemens (coupe suivant CD, fig. 617).

que l'on gazéifie dans un grand générateur avec une grille à gradins de chaque côté et une grille plane, tandis que le gaz nécessaire pour le chauffage du four à recuire est produit dans deux petits gazogènes à cuve avec grille plane. La consommation de charbon s'élève par jour pour le four de fusion à 13-18 tonnes et pour les fours à recuire à 2 tonnes environ.

F. SIEMENS a construit dans ces derniers temps un four à bassin qui a une voûte

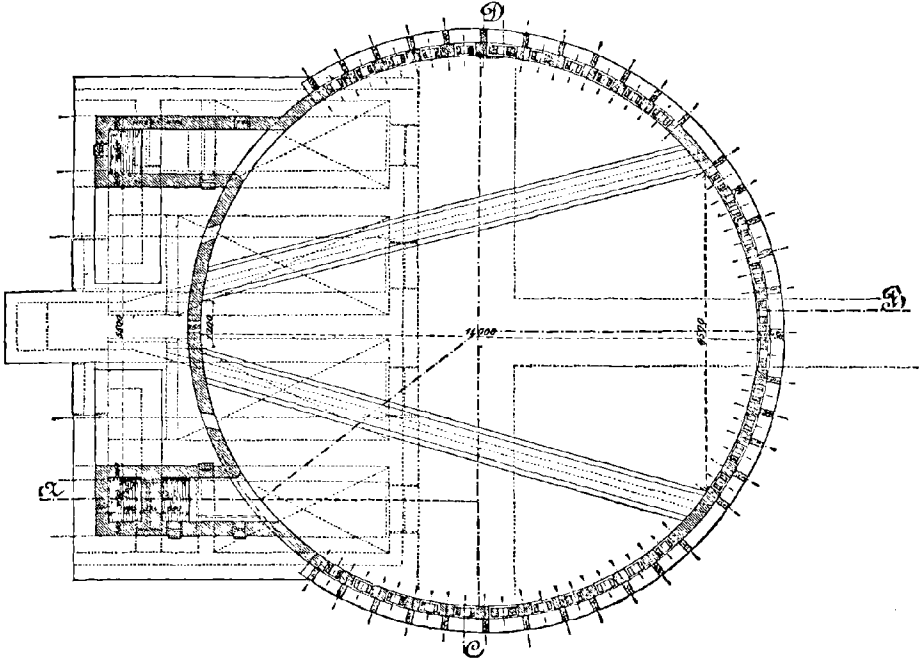


Fig. 617. — Nouveau four à bassin de Siemens (coupe suivant EF, fig. 615 et 616).

très élevée, comme le montrent les figures 615 à 617. Le four fond en vingt-quatre heures 23 tonnes de verre et on consomme dans le générateur pour la production du gaz 5 tonnes de houille de médiocre qualité (avec 35 p. 100 de cendre) et 5 tonnes de lignite.

Le four imaginé par BOËTIUS (fig. 618) est celui qui est le plus employé après les dispositifs de SIEMENS. La houille chargée dans les gazogènes établis au-dessous de la sole du four descend peu à peu sur les grilles D, après avoir formé des hydrocarbures et autres produits combustibles et s'être transformée en coke. Ce dernier se gazéifie sur les grilles, de sorte que les gaz arrivent dans le canal A

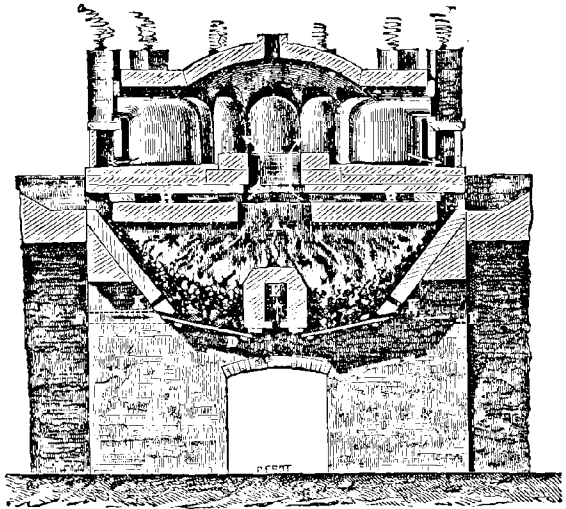


Fig. 618. — Four de Boëtius.

avec une température déjà élevée. L'air atmosphérique, amené par les canaux latéraux F, s'échauffe au contact des parois du gazogène et dans les canaux horizontaux H et il vient ensuite se réunir au courant gazeux par un certain nombre

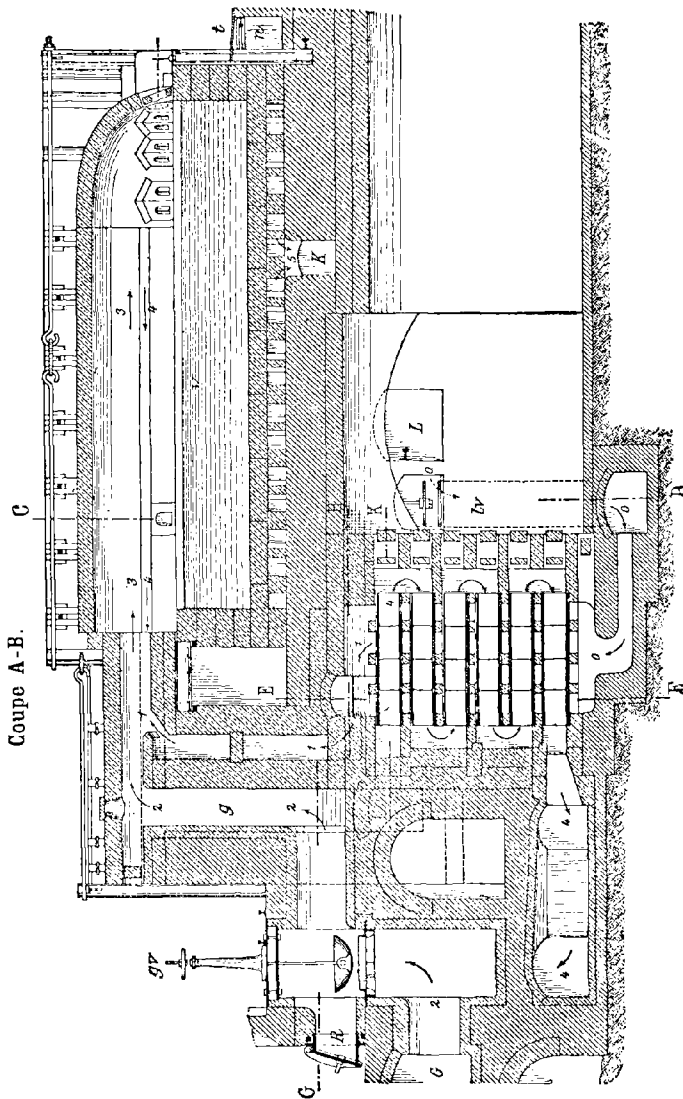


Fig. 619. — Four à bassin de la verrerie de Flensburg; coupe longitudinale suivant AB (fig. 620).

d'ouvertures latérales. La flamme entoure les creusets G, tandis que la fumée se dégage par les petites cheminées qui se trouvent au-dessus des ouvreaux.

L'économie de combustible résultant de l'introduction du chauffage au gaz et des fours à bassin dans la fabrication du verre est très considérable. Pour 1 partie de verre, il fallait autrefois 8 parties de bois, 6 à 8 parties de lignite ou 3 à 4 parties

de houille, tandis que maintenant, avec le four SIEMENS, il faut seulement 1 partie de bois, 2 parties de lignite de Bohême ou 0,5 à 0,75 partie de houille.

Dans les nouveaux fours à bassin de la verrerie de Flensburg (Sleswig-Holstein), construits d'après les dessins de NEHSE, le gaz, produit dans trois générateurs établis derrière le four, est amené à ce dernier par le canal G (fig. 619 à 621). De là, le gaz se rend suivant la direction de la flèche 2 vers la soupape  $gv$  et ensuite dans le canal vertical  $g$ , qui débouche dans une chambre à combustion canaliforme horizontale. La longueur totale de cette combinaison de canaux, comptée du canal principal G jusqu'au bassin, ne s'élève qu'à 9,5 m.; comme le canal  $g$  est chauffé

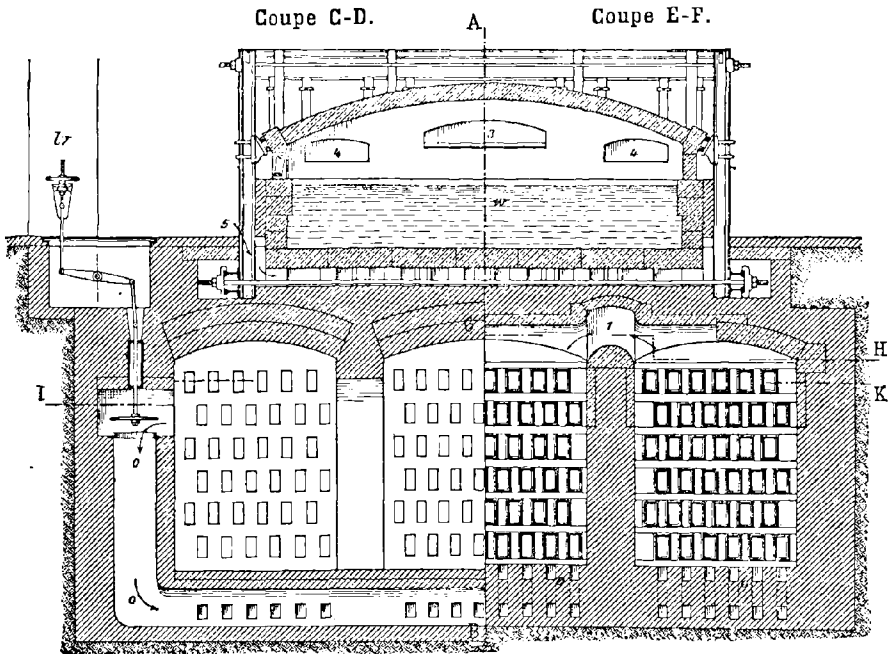


Fig. 620. — Four à bassin de la verrerie de Flensburg; coupes transversales suivant CD et EF (fig. 619)

par la chaleur perdue du bassin, on admet que les gaz arrivent dans la chambre où ils doivent être brûlés sans avoir beaucoup perdu de leur chaleur. L'air nécessaire pour la combustion est chauffé dans trois réchauffeurs du système NEHSE et il arrive aux brûleurs en suivant la direction de la flèche 1; là il rencontre le courant gazeux 2 et maintenant il forme une flamme, qui, suivant la direction de la flèche 3, traverse le bassin de 7 m. de longueur et est finalement, sous l'influence du tirage de la cheminée, entraîné dans les rampants qui se trouvent de chaque côté du brûleur. Comme il est indiqué par la flèche, le courant de flamme 3 qui pénètre dans le bassin avec une grande vitesse, se divise dès que sa force vive est plus petite que le tirage produit par la cheminée, et maintenant la flamme forme en quelque sorte deux courants, qui passent dans les rampants en suivant la direction des flèches 4.

Le bassin proprement dit a la forme d'un rectangle allongé, dont le côté antérieur manque et est remplacé par un arc surbaissé. Dans le voisinage de l'entrée de la flamme règne la température la plus haute, celle qui est nécessaire pour la fusion de la composition; là, celle-ci est placée de chaque côté en *e* et, flottant sur le verre déjà fondu, elle est poussée vers le milieu du bassin. Du côté rond *a* du bassin se trouve la place de travail pour les ouvriers; c'est là que le verre affiné est cueilli dans le bassin, ce qui fait que le verre en voie de fusion tend à se mouvoir d'arrière en avant; comme pendant ce trajet il est exposé à l'action du feu, sa fusion et son affinage sont achevés en ce point. Après avoir traversé les deux rampants horizontaux déjà mentionnés précédemment, qui se trouvent de chaque côté du brûleur, les gaz de la combustion arrivent dans les canaux verticaux *s*, qui de leur côté débouchent dans les canaux horizontaux *s*. Ceux-ci sont établis transversalement devant la série inférieure de carneaux réchauffeurs de l'air; leur sole se trouve plus bas que l'arête inférieure de ces derniers. De là, trois canaux courts établissent une communication avec les réchauffeurs d'air. Ce système de canaux a un double but: d'une part, il est destiné à recueillir les particules légères de la composition qui ont pu être entraînées par le tirage de la cheminée, afin que l'on puisse les éliminer et éviter ainsi l'obstruction et la destruction des carneaux réchauffeurs de l'air; d'autre part, il doit assurer le chauffage uniforme des différents carneaux réchauffeurs de l'air.

Les réchauffeurs d'air consistent en six séries superposées de carneaux, par lesquels les gaz de la combustion se rendent dans un canal collecteur commun, établi à la partie inférieure du dispositif et qui, de même que le canal supérieur *s*, est en communication avec les réchauffeurs d'air. De cette façon, l'action du tirage de la cheminée sur les réchauffeurs d'air est rendue tout à fait uniforme, ce qui augmente l'effet de ces derniers. Malgré cela, il se perd, avec les gaz de la combustion se dégageant par la cheminée, une quantité de chaleur si grande qu'elle pourrait être utilisée pour le chauffage de grandes chaudières à vapeur<sup>1</sup>.

Par les deux soupapes *lv* (fig. 619 et 620), dont chacune est placée à l'arrière du four de chaque côté du bassin dans le mur entourant la cave, l'air froid, en suivant la direction des flèches, pénètre dans un canal collecteur horizontal, qui est établi devant les trois réchauffeurs d'air au-dessous du sol de la cave. Au moyen d'un système de petits canaux, ce canal communique par en bas avec les canaux précédemment indiqués, qui entourent de tous côtés les carneaux des réchauffeurs d'air. Il suit de là que l'air froid arrive par en bas, qu'il monte en s'échauffant peu à peu entre les carneaux livrant passage aux gaz de la combustion, pour se rassembler finalement, après s'être fortement échauffé, sous les voûtes des réchauffeurs. De là,

1. DRALLE a travaillé d'après SIEMENS avec des bassins de dimensions analogues à celles du dispositif dont nous nous occupons. La consommation de houille par kg. de verre prêt pour la vente s'élevait ici comme là à 0,73-0,75 kg.; le résultat est par suite le même dans les deux cas; seulement, avec le dispositif de bassin que nous décrivons il reste encore une grande quantité de chaleur disponible pour un autre emploi.

Avec le bassin de LÜRMANN, ce gain de chaleur existe également. Ici la chaleur en excès est utilisée à la transformation de la houille en coke et pour le chauffage d'une chaudière à vapeur qui fournit la force motrice pour le dispositif de chargement des gazogènes et pour l'alimentation d'eau de toute l'installation (afin de refroidir les points exposés au danger d'incendie). Il reste, en outre, de la force, qui est employée à d'autres usages, comme cela a lieu, par exemple, dans la verrerie Wittekind, à Minden (Westphalie), où il y a deux bassins de LÜRMANN.

l'air chaud passe en suivant la direction des flèches 1, dans un canal collecteur  $l$  (coupe IK, fig. 621 en haut), puis il monte dans un canal à air établi verticalement devant le canal à gaz  $g$  et qui est en communication avec un système de canaux entourant les deux cuves à flammes perdues, et maintenant il arrive fortement chauffé dans le brûleur, où il rencontre le courant des gaz, lequel reçoit également de la chaleur de la maçonnerie chaude des canaux à flammes perdues.

Pour surveiller et nettoyer tous les canaux à gaz et à air, on a établi aux endroits convenables des regards et des portes, qui sont indiqués par  $R$  dans les figures. On règle la température dans le bassin au moyen de : 1 valve à gaz  $gv$ , 2 valves à air  $v$  et d'un registre  $S_1$ .

Le fond du bassin est refroidi comme à l'ordinaire, au moyen d'air froid circulant suivant la direction des flèches 5 (coupes CD et AB), ce refroidissement est suffisant, parce que toutes les parois latérales sont complètement indépendantes du reste, afin que l'on puisse changer les briques devenues défectueuses. La voûte principale du bassin est supportée, comme on le voit dans les coupes CD et EF, par l'ancrage du four.

La place de travail est disposée pour 16 ouvriers. Autour de la partie antérieure ronde du bassin, se trouve un fossé en maçonnerie  $n$ , à la partie inférieure et externe duquel est fixé un rail de chemin de fer, sur lequel, pendant le travail, les verriers frappent leur canne, afin de faire tomber dans le fossé  $n$  la masse de verre qui adhère à la tête de la canne. Les déchets de verre ainsi produits ne doivent être ajoutés à la composition que dans des proportions déterminées, variables avec la qualité du verre à obtenir. Chaque place est munie au-dessus du fossé  $u$  d'un plancher  $t$ , facile à enlever. Afin d'empêcher autant que possible l'entraînement par le tirage de particules légères de la composition vers les réchauffeurs d'air, il est convenable d'humecter celle-ci avec de l'eau de façon qu'on puisse en la comprimant dans la main l'agglomérer comme de la neige, sans qu'elle produise de poussière.

Les principales dimensions du four, la capacité du bassin, etc., sont les suivantes :

Surface de grille totale des 2 gazogènes.....	=	4 m <sup>2</sup>
Surface libre — — — — —	=	1,6 m <sup>2</sup>
Distance verticale de l'arête supérieure des barreaux moyens des grilles à l'angle inférieur du brûleur.....	=	5,04 m.

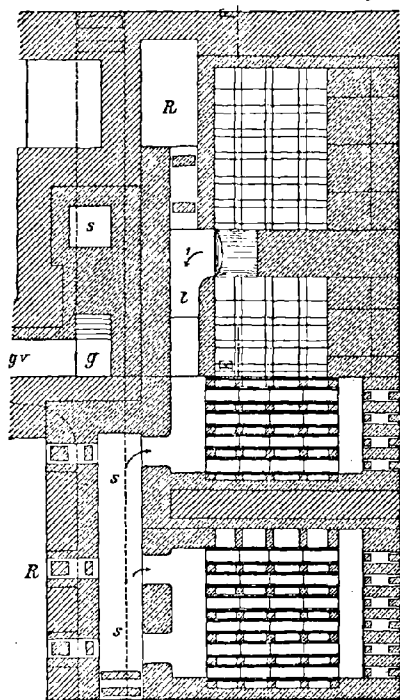


Fig. 621. — Four à bassin de la verrerie de Flensburg; coupes horizontales suivant III et IK (fig. 620).

Surface de chauffe libre des réchauffeurs de l'air.....	=	173 m <sup>2</sup>
Diamètre intérieur de la cheminée, en bas.....	=	1,20 m.
— — — — — en haut.....	=	0,85 m.
Hauteur de la cheminée au-dessus de l'arête supérieure des barreaux moyens des grilles.....	=	34 m.
Longueur moyenne du chemin parcouru par la flamme et la chaleur perdue, de l'entrée de la flamme jusqu'à la cheminée, environ.....	=	42 m.
Surface du verre en fusion, environ.....	=	33 m <sup>2</sup>
Capacité du bassin, environ.....	=	26,5 m <sup>3</sup>
Poids du verre contenu dans le bassin, 2 600 kg. par m <sup>3</sup> , environ.....	=	68 000 kg.
Consommation de houille en 24 heures.....	=	5 500 à 6 000 kg.

Pendant deux mois, on fabriqua exclusivement d'excellentes bouteilles pour l'exportation pesant chacune 0,750 kg. et qui supportent beaucoup mieux la pasteurisation, les conditions étant d'ailleurs les mêmes, que celles qui sont fabriquées dans un

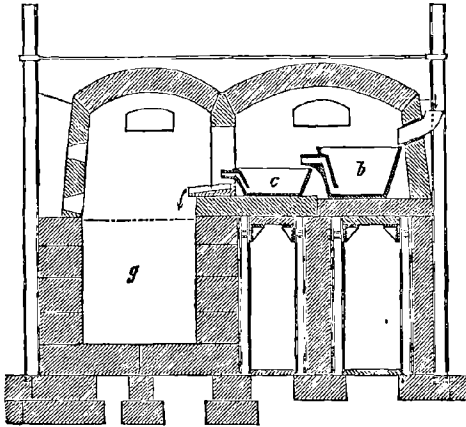


Fig. 622. — Four à verre de Richter.

four à creusets avec chauffage au gaz. On fabriquait en vingt-quatre heures, 10 500 à 11 000 bouteilles, ou 7 875 kg. de verre. Il fallait par conséquent par kg. de verre fait 0,780 kg. de houille. Le prix de revient de toute l'installation s'élevait à 73 250 francs.

Le dispositif pour la fusion du verre imaginé par RICHTER (1899) se compose d'un four divisé en deux parties, dans la partie supérieure duquel le verre est fondu et affiné dans plusieurs creusets *b* et *c* (fig. 622). La masse de verre passe ensuite dans le bassin *g* et y est travaillée.

Dans les verreries de Brunshausen, les bassins de fusion de LEUFFGEN sont remplacés par des fours à bassin de HENNING et WREDE. Dans ce dispositif, la préparation du verre avec la composition a lieu dans un bassin de fusion particulier, qui n'a aucun rapport avec le bassin de travail, où le verre est seulement fondu, jusqu'à ce qu'il soit prêt à travailler. Ce verre entièrement fondu et affiné, qui ne contient pas de *fiel de verre* (voy. plus loin), est ensuite écoulé dans des bassins remplis d'eau, et de cette façon réduit en petits fragments. Le bassin de travail est chargé avec les fragments de verre ainsi obtenus, celui-ci est fondu et maintenu à la température convenable pour le travail. — Le bassin de travail se compose de deux compartiments, celui où a lieu la fusion et celui où se fait le travail. Dans le premier compartiment le verre brut fond très rapidement en une masse parfaitement limpide et par suite on ne rencontre pas généralement dans le verre fait les défauts qui résultent d'une fusion incomplète. Les dispositifs avec séparation complète du bassin de fusion et des bassins de travail ont été appliqués il y a quelques années pour la première fois avec un plein succès à la fabrication des bouteilles.

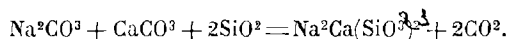


[Fabrication du verre au four électrique (électro-verre). — Ce nouveau procédé de fusion du verre, essayé récemment (1900) à Cologne, a fourni des résultats qui donnent à penser qu'il pourra entrer dans la pratique, après avoir subi quelques modifications.

Le mélange des matières premières du verre, préalablement pulvérisé, est amené par portions au moyen d'un transporteur près du four électrique, et versé dans ce dernier. Au bout de vingt minutes environ, la masse étant fondue et affinée, on la coule dans des bassins. Ceux-ci sont divisés en plusieurs compartiments, comme dans le four à bassins, et disposés pour le travail du verre, et ces compartiments sont placés côte à côte ou établis l'un au-dessus de l'autre. Cette dernière disposition est avantageuse, quand il s'agit de verre fin, car l'affinage se produit plus tranquillement. Pour la fabrication des bouteilles, on peut, une demi-heure après l'introduction de la masse dans le four, travailler le verre par soufflage ou par pressage. Le produit obtenu est dur et tout à fait semblable au verre ordinairement employé pour les bouteilles. — Avec le four électrique de BECKER, une tension de 50 volts est suffisante. On peut employer un courant alternatif ou un courant continu. Le nouveau procédé offre cet avantage, que le four peut être mis en train en peu de temps et arrêté facilement. La consommation de charbon pour la machine à vapeur serait moins élevée que la dépense occasionnée par l'emploi des fours à creusets. Les frais de production du verre seront encore amoindris, lorsqu'on sera à même d'obtenir l'énergie électrique au moyen de forces hydrauliques.]

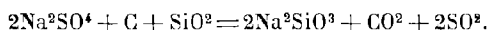
**Fusion du verre.** — A la température du four de fusion (1200° environ), le verre fondu forme un liquide à peu près de la consistance d'un sirop de sucre épais. Dans cet état, il peut être *coulé*. Au rouge, le verre est extrêmement ductile et malléable; c'est sur cette propriété que repose le travail mécanique du verre. On peut réunir en un seul deux morceaux de verre chauffés au rouge, en les appliquant simplement l'un sur l'autre. Dans le filage du verre, ce dernier est porté au plus haut degré de ductilité; on se sert dans ce but d'un rouet sur lequel le verre étiré est dévidé <sup>1</sup>.

Lorsque le four de fusion a atteint la température convenable, on introduit dans les creusets d'abord le groisil (débris de verre) et ensuite la composition, et l'on procède à la fusion. La charge des creusets a lieu en trois ou quatre fois. Lorsque tous les creusets sont pleins, le chauffeur donne un coup de feu, c'est-à-dire qu'il porte le four à la température la plus élevée et la plus uniforme. Lorsque la masse de verre est en fusion, les substances qui ne peuvent pas entrer dans la composition du verre se séparent à la surface de la masse en fusion sous forme de *fiel de verre* (essentiellement composé de sulfate de sodium et de chlorures alcalins), qui est enlevé à l'aide d'une cuiller en fer; s'il ne s'est formé qu'une petite quantité de fiel de verre, on laisse celui-ci se volatiliser à la haute température du four. Si l'on emploie pour la fusion une composition formée de carbonate de sodium, de carbonate de calcium et d'acide silicique, la réaction est la suivante :

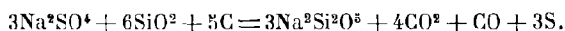


1. Les fils de verre de BRUNFAUT, de Vienne, qui servent depuis 1869 pour préparer de l'ouate de verre, des plumes, des voiles, des lacets et autres objets ont, d'après les mesures de FR. KICK, de Prague, un diamètre de 0,006 à 0,012 mm. Ils sont par conséquent encore plus fins que les fils simples des cocons. Avec ce fil de verre, qui peut être frisé, on prépare, comme on le sait, la laine de verre, l'ouate de verre, etc.

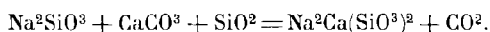
Avec le sel de Glauber, elle est représentée par l'équation :



Ou, d'après SCHEURER-KESTNER (1892) :



Pendant la fusion, le silicate de sodium réagit avec le carbonate de calcium et l'acide silicique de la manière suivante :



Lorsque la composition est complètement fondue, on procède à l'*affinage*, c'est-à-dire que l'on maintient encore pendant quelque temps une température suffisante pour que le verre demeure à l'état liquide. Pendant cette période, les corps non dissous et les grumeaux se déposent au fond des creusets, les bulles d'air sont expulsées de la masse, et le fondant employé en excès se sépare ou se volatilise avec ce qui reste encore de fiel de verre. Le dégagement de gaz qui a lieu au commencement de la fusion produit dans la masse un mouvement favorable, qui a pour résultat de mélanger ensemble les combinaisons de densité et de composition différentes qui prennent naissance au début de l'opération. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, on mélange intimement les matières en les brassant avec le putoir ou bien en pratiquant le brassage à la perche, qui se fait de la manière suivante : A une tige de fer, on fixe un morceau d'acide arsénieux, ou un morceau de bois humide, ou bien un morceau de pomme de terre ou une autre substance contenant de l'eau, et on enfonce le tout jusqu'au fond du creuset. Il se produit un vif dégagement de bulles de vapeur, qui a pour effet de produire le mélange désiré. Depuis quelque temps, on insuffle aussi dans la masse de l'air ou même de l'oxygène.

Lorsque l'affinage est terminé, on laisse baisser la température du four, jusqu'à ce que le verre ait acquis ce degré de consistance pâteuse qui est absolument nécessaire pour le soufflage et en général pour le travail de la masse. Le four doit être maintenu à cette température (700 à 800°) tant que dure le travail du verre.

**Défauts du verre.** — Les défauts les plus importants sont les suivants : les cordes, les filandres, les larmes ou gouttes, les pierres, les bulles et les nœuds ou nodules. Les *cordes* sont une conséquence du défaut d'homogénéité du verre, provenant de ce que les combinaisons qui se sont formées pendant la fusion ne se sont pas dissoutes, ou qu'après avoir été mélangées elles se sont séparées sous l'influence d'un abaissement de la température. Les objets vus à travers un verre portant des cordes paraissent contournés. Les *filandres*, qui proviennent de la vitrification de l'argile du four de fusion sous l'influence des alcalis volatilisés et qui de la voûte du four est tombée dans les creusets, se distinguent généralement par une couleur verte; elles rendent le verre très fragile. Sous le nom de *larmes* ou de *gouttes*, on désigne également des particules de verre d'argile. De petites *bulles* dans la masse de verre indiquent que celui-ci n'est pas suffisamment affiné. Les *nœuds* peuvent se former par la réunion de plusieurs grains de sable non dissous; le fiel de verre peut aussi donner naissance dans la masse de verre à des formes semblables à des flocons de neige. Enfin, le verre peut aussi devenir *nébuleux*, par suite d'une dévitrification partielle, ce qui nuit beaucoup au travail.

**Classification des verres.** — On partage le verre d'après sa composition, son mode de fabrication et sa destination, ou d'après la forme qu'on lui donne, de la manière suivante :

- |  |   |  |
|--|---|--|
| I. Verre sans plomb.....                   | } | A. Verre soluble.<br>B. Verre en tables.<br>C. Verre creux.<br>D. Verre moulé.   |
| II. Verre contenant du plomb.....          | } | A. Cristal.<br>B. Verre pour l'optique (flint-glass).<br>C. Email.<br>D. Strass. |
| III. Verre coloré (et peinture sur verre). |   |  |
| IV. Produits artistiques divers.           |   |  |

#### VERRE SOLUBLE ET STÉRÉOCHROME

**Verre soluble.** — VAN HELMONT (1640) savait qu'une combinaison obtenue en fondant du sable siliceux avec beaucoup d'alcali, tombait en déliquescence à l'air humide. GLAUBER apprit, en 1648, à préparer la même combinaison avec de la silice et du sel de tartre (carbonate de potassium) et il lui donna le nom de *liqueur de cailloux*. FUCHS a découvert, en 1825, une combinaison de l'acide silicique avec un alcali, dans laquelle la silice prédomine, et qui est également soluble dans l'eau, mais n'est pas déliquescence à l'air; cette combinaison est connue sous le nom de *verre soluble* et elle est l'objet d'applications importantes. Elle présente généralement la composition  $K^2Si^4O^9$  ou  $Na^2Si^4O^9$ . On distingue quatre espèces de verres solubles : *a.* Verre soluble de potassium; *b.* Verre soluble de sodium; *c.* Verre soluble double; *d.* Verre soluble fixateur.

*Préparation.* — On prépare le *verre soluble de potassium* en fondant ensemble 45 parties de sable quartzeux pur, 3 parties de poudre de charbon de bois et 30 parties de carbonate de potassium, et l'on dissout la masse fondue et pulvérisée dans l'eau bouillante. On détruit l'effet nuisible du sulfure de potassium qui peut se trouver dans le liquide en faisant bouillir celui-ci avec de l'oxyde de cuivre ou de la litharge. L'addition du charbon est destinée à expulser complètement l'acide carbonique par transformation en oxyde de carbone.

On obtient le *verre soluble de sodium* avec 45 parties de poudre de quartz, 23 parties de carbonate de sodium calciné et 3 parties de charbon, ou avec 100 parties de poudre de quartz, 60 parties de sulfate de sodium et 15 ou 20 parties de charbon. KUHLMANN prépare le verre soluble de sodium en dissolvant dans une chaudière en fonte sous une pression de 7 à 8 atmosphères de la poudre de silex pyromaque dans une lessive de soude concentrée. D'après LIEBIG, on peut employer, à la place du silex pyromaque, la terre à infusoires ou kieselguhr, préalablement calcinée. — Le *verre soluble double* (combinaison de verre soluble de potassium et de verre soluble de sodium) peut être préparé en fondant ensemble 152 parties de poudre de quartz, 54 parties de carbonate de sodium calciné et 70 parties de carbonate de potassium, ou, d'après FUCHS, avec 100 parties de poudre de quartz, 28 parties de carbonate de potassium purifié, 22 parties de carbonate de sodium calciné et 6 parties de poudre de charbon de bois. On peut en outre l'obtenir avec

un nombre égal de molécules de nitrate de potassium et de nitrate de sodium et de quartz. Il est beaucoup plus fusible que les précédents. — Sous le nom de *verre soluble fixateur*, Fuchs désigne un mélange de verre soluble de potassium complètement saturé par la silice avec du verre soluble de sodium (obtenu en fondant ensemble 3 parties de carbonate de sodium calciné et 2 parties de poudre de quartz); il est employé pour la fixation des couleurs dans la stéréochromie.

Les acides, même l'acide carbonique, décomposent la solution de verre soluble et en séparent la silice sous forme de gelée; cette solution doit, par conséquent, être conservée dans des vases bien bouchés.

*Usages.* — Le verre soluble a été employé pour la première fois au théâtre de Munich comme *préservateur de l'incendie*, parce que, appliqué sur des objets de bois, sur la toile et sur le papier, il s'oppose à leur combustion. On ajoute à la solution de verre soluble une substance incombustible quelconque, comme de l'argile, de la craie, de la cendre d'os, de la poudre de verre (de verre plombeux notamment), du spath fluor, du feldspath, etc. On donne plusieurs couches et avant d'en appliquer une nouvelle on laisse bien sécher chacune d'elles, ce qui exige au moins vingt-quatre heures. Le bois, la toile, le papier, etc., qui ont été enduits plusieurs fois avec du verre soluble, ne s'enflamment plus, ils ne font que se carboniser. Le bois est préservé par un enduit de verre soluble contre les champignons et la piqûre des vers.

Le verre soluble sert en outre pour donner aux corps poreux de la compacité et une cohésion plus grande, pour unir les fragments de corps brisés, etc. La craie et le phosphate de calcium (cendre d'os) donnent avec une solution de verre soluble une masse très compacte. On emploie fréquemment le verre soluble pour *enduire* au pinceau les pierres et les murs crépis, ainsi que pour fabriquer des *pierres artificielles*, en préparant une masse plastique en mélangeant du sable avec une solution de silicate de sodium, puis comprimant cette masse dans des moules et la plongeant dans une solution de chlorure de calcium. Le silicate de calcium formé au contact de cette solution soude les grains de sable entre eux, tandis que le chlorure de sodium reste en dissolution et est complètement éliminé par lavage. Le verre soluble mérite aussi d'être signalé comme ciment pour coller la pierre, le verre et la porcelaine. Il est employé en grandes quantités pour la falsification des *savons*.

**Stéréochromie.** — Une des applications les plus importantes du verre soluble est l'emploi de cette substance pour la peinture murale, à laquelle Fuchs a donné le nom de *stéréochromie* (στερεός, solide, durable, et χρώμα, couleur). Dans cette espèce de peinture, qui a été perfectionnée par KATLBACH, le verre soluble constitue le moyen fixateur des couleurs et leur fond. Dans la stéréochromie sur *fond de mortier*, le premier crépi ou fond inférieur est fait avec un mortier de chaux et lorsque le mortier est complètement sec on l'imprègne de verre soluble de sodium ou de verre soluble double, que l'on mélange avec du silicate de sodium basique, en quantité telle que le liquide soit tout à fait clair. Lorsque le fond inférieur a été solidifié de cette manière, on fait le *fond supérieur*, qui doit recevoir la peinture, et est analogue au premier; lorsqu'il est sec, on le frotte avec un grès fin et on y applique les couleurs. Pour fixer ces dernières, on les arrose avec du *verre soluble fixateur*, en projetant celui-ci sur la peinture sous forme d'une poudre fine ou d'un brouillard au moyen d'un pulvérisateur. Comme couleurs stéréochromiques, on emploie : le blanc de zinc, le vert de

chromé (oxyde de chrome), le vert de cobalt (vert de Rinmann), le rouge de chrome (chromate de plomb basique), le jaune de zinc, l'oxyde de fer (rouge clair, rouge foncé, violet et brun), le sulfure de cadmium, l'outremer, l'ocre (ocre clair, ocre chair, ocre d'or), la terre de Sienne, ombre, etc.

## VERRE EN TABLES

**Verre à vitres.** — La masse de verre fondue dans les creusets des fours de fusion est transformée soit en *verre en tables* (verre à vitres, verre à glaces), soit en *verre creux*. Le verre en tables est un verre ayant la composition du verre à bouteilles ordinaire ou bien un verre plus fin et incolore. Ce dernier ne s'emploie que pour les carreaux épais ou de grandes dimensions, le premier sert pour le verre à vitres mince ordinaire, parce que dans ce cas le manque de couleur offre moins d'importance.

Dans la plupart des verreries, on prépare le verre à vitres en fondant ensemble 100 parties de sable, 30 à 40 parties de carbonate de sodium purifié et calciné et 30 à 40 parties de carbonate de calcium. Au lieu de carbonate de sodium, on se sert aussi d'une quantité équivalente de sel de Glauber, et l'on ajoute dans ce cas (comme il a été dit page 30) la quantité nécessaire de poudre de charbon, par exemple :

Sulfate (à 96 pour 100).....	755	kg.
Coke.....	38	—
Soude $\left\{ \begin{array}{l} 80 \text{ pour } 100 \text{ Na}^2\text{CO}^3 \text{ et} \\ 20 \quad \quad \quad \text{Na}^2\text{SO}^4 \end{array} \right\}$ .....	100	—
Spath calcaire.....	715	—
Sable.....	2 000	—

[Dans les verreries du nord de la France et de la Belgique, on emploie :

Sable blanc.....	1 000	kilogr.
Sulfate.....	350 à 400	—
Carbonate calcaire.....	250 à 350	—
Coke en poudre.....	15 à 20	—
Bioxyde de manganèse.....	5	—

et on ajoute en outre une quantité de groisil ordinairement égale à celle du sable. En Angleterre, on obtient un verre incolore avec la composition suivante :

Sable d'Amérique ou de Fontainebleau.....	1 000	kilogr.
Soude (à 90°).....	360	—
Chaux vive.....	120	—
Azotate de sodium.....	50	—
Acide arsénieux.....	5	—

La fusion a lieu dans des creusets couverts, avec addition de groisil très propre.]

**Outils du verrier.** — Les principaux outils dont servent les verriers pour la préparation du verre en tables et du verre creux sont les suivants :

La *canne* (fig. 623) est un tube de fer terminé par une partie renflée, dont la longueur varie de 1 à 1,60 m. suivant les pièces de verre à fabriquer. A une faible

distance de son embouchure, qui est légèrement amincie et arrondie par le bout, est fixé un manchon en bois tourné, qui a pour objet de permettre à l'ouvrier de manier la canne sans se brûler.



Fig. 623. — Canne de verrier.

Les *pontils* sont des tiges de fer de 1 m. à 1,30 m. de long et de la grosseur du doigt, qui servent pour prendre les objets détachés de la canne. On dépose sur la pointe de la tige un peu de verre, on appuie ensuite celui-ci à l'endroit convenable, et l'objet adhère immédiatement. On se sert, en outre, de cette tige pour transporter les objets soufflés dans le four à recuire.

Le *mabre* (fig. 624 et 625) est un morceau de bois qui est muni de cavités hémisphériques et qui sert pour arrondir la masse vitreuse adhérente à la canne. Il est maintenu toujours humide.

Le *racloir* (fig. 626) est une lame de tôle portant une entaille demi-circulaire,

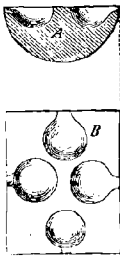


Fig. 624. — Mabre.

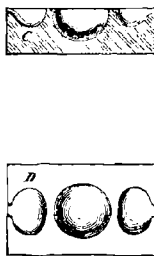


Fig. 625. — Mabre.

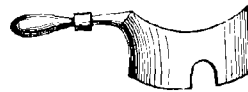


Fig. 626. — Racloir.



Fig. 627. — Ciseaux.

qui sert pour amener la masse de verre aussi près que possible de l'extrémité de la canne, de manière qu'elle adhère par un col à la masse de verre proprement dite.

Les *ciseaux* (fig. 627) sont employés pour percer des trous dans le verre chaud et pour agrandir ces trous, en coupant du verre tout autour.

On emploie en outre, pour donner plus facilement aux objets de verre la forme que l'on désire, des *moules* de deux ou plusieurs pièces en bois, en argile ou en laiton.

La transformation de la masse de verre affiné en verre en tables ou verre à vitres s'effectue de deux manières différentes, soit par *fabrication du verre en plateaux*, soit par *fabrication du verre en manchons*.

**Verre en plateaux.** — Le *verre en plateaux* (appelé en Angleterre *crownglass* ou *verre en couronne*, en Allemagne *mondglas* ou *verre lune*) est la plus ancienne espèce de verre à vitres. Le produit de la fabrication du verre en plateaux est un grand disque dont l'épaisseur augmente de la périphérie au centre, de telle façon que dans le milieu et dans la portion qui entoure immédiatement celui-ci, sur une largeur de 20 cm., il se trouve un bouton ou ombilic (appelé *œil-de-bœuf* ou *bouillon*) qui peut servir à faire des carreaux de vitres. C'est pourquoi on coupe autour du bouton des segments qui sont plus petits que le demi-disque et qui ressemblent à la demi-lune (d'où le nom allemand de verre lune).

Pour la fabrication du verre en plateaux, il faut *trois* ouvriers : le premier, l'*aide* ou *gamin*, ne fait que prendre de la masse du verre avec la canne et il passe ensuite celle-ci au deuxième ouvrier, le *souffleur*. Celui-ci travaille le verre, jusqu'à ce qu'il soit transformé en une sphère volumineuse, qui maintenant passe dans les mains du troisième ouvrier, le *finisseur*, qui ouvre la sphère et forme le plateau. Le travail lui-même s'effectue de la manière suivante : l'aide saisit la canne chauffée, la plonge dans le creuset et la tourne continuellement, jusqu'à ce que la masse du verre se soit fixée autour du nez de la canne, puis il la retire du four. Il s'approche alors du mabre, place la canne horizontalement et fait rouler sur celui-ci à droite et à gauche la masse de verre sphérique qui adhère à la canne, jusqu'à ce qu'elle ait pris une forme presque cylindrique. En même temps, il souffle un peu dans le tube, de manière à ce qu'il se produise en avant du nez de la canne une cavité longue d'environ 3 cm., qui a pour objet principal d'empêcher que l'orifice de la canne ne vienne à se boucher. L'aide plonge de nouveau la canne dans le creuset, fait rouler encore la masse vitreuse sur le mabre, et il plonge une troisième fois la canne dans le verre en fusion, puis une quatrième et une cinquième fois. Le poids de la masse de verre prise au bout de la canne s'élève à 5 ou 7 kg. Le souffleur en soufflant, balançant et chauffant de nouveau la masse lui donne la forme d'un sphéroïde. Lorsque ce dernier s'est un peu refroidi, il le pousse dans le four par l'embrasure qui se trouve au-dessus du creuset, il pose le tube de la canne sur une fourche en fer placée vis-à-vis de l'embrasure, et il tourne la canne et le sphéroïde avec une grande rapidité. A mesure que la masse de verre se ramollit, le souffleur tourne la canne plus fortement ; par l'action de la force centrifuge, la forme sphérique s'efface et le côté qui regarde le feu s'aplatit, tandis que le contour de la sphère augmente considérablement. Le finisseur retire maintenant la canne du four, il la pose horizontalement sur la fourche de fer et il fixe au milieu de la surface plane de la masse un pontil plongé préalablement dans du verre mou, puis avec une goutte d'eau froide, il détache le col du sphéroïde de la canne. Le sphéroïde ainsi ouvert et fixé au pontil par son côté aplati est apporté devant le grand ouvreau du four et soumis à une rotation rapide. Maintenant, ce qu'il y a de plus important c'est de ramollir seulement l'ouverture et la portion qui l'entourne, mais non la partie postérieure, qui est déjà plane. Sous l'influence du mouvement de rotation que le pontil communique au sphéroïde, l'ouverture de celui-ci s'élargit, jusqu'à ce qu'enfin la portion qui entourait l'ouverture arrive à se trouver dans le même plan que le fond et forme ainsi un plateau d'environ 1,60 m. de diamètre. Lorsque le plateau s'est un peu refroidi, il est placé sur du sable sec et détaché du pontil et, à l'aide d'une fourche de fer, on le porte dans un four à recuire. Les plateaux recuits et refroidis sont découpés au diamant. Actuellement, le verre en plateaux n'est plus fabriqué qu'en Angleterre.

**Verre en manchons.** — Le *verre en manchons* s'obtient en fendant un cylindre de verre ou un manchon et en étendant le manchon ouvert de manière à le transformer en une surface plane, ou table de verre. La confection du verre en manchons comprend le soufflage des manchons ou cylindres et l'étendage de ceux-ci.

*Soufflage des manchons.* — Lorsque la masse de verre contenue dans le creuset est bien affinée et qu'elle a acquis le degré de consistance convenable pour être travaillée, l'ouvrier chauffe le nez de la canne, à l'aide de laquelle il cueille ensuite un peu de verre, et il tourne celle-ci, appuyée horizontalement sur une fourche (support

de la canne), jusqu'à ce que le verre ne soit plus assez liquide pour se détacher de l'instrument. Pendant ce temps, il souffle un peu dans le tube, afin de produire une petite cavité et que l'orifice du tube ne se bouche pas. L'ouvrier cueille ensuite une deuxième fois de la masse de verre et il la laisse refroidir un peu, puis il en prend une troisième fois, une quatrième, etc., jusqu'à ce qu'il se trouve à l'extrémité de la canne la quantité de verre suffisante pour la confection d'un manchon. Après la dernière prise, on arrondit la masse de verre sur le mabre en faisant tourner la canne,

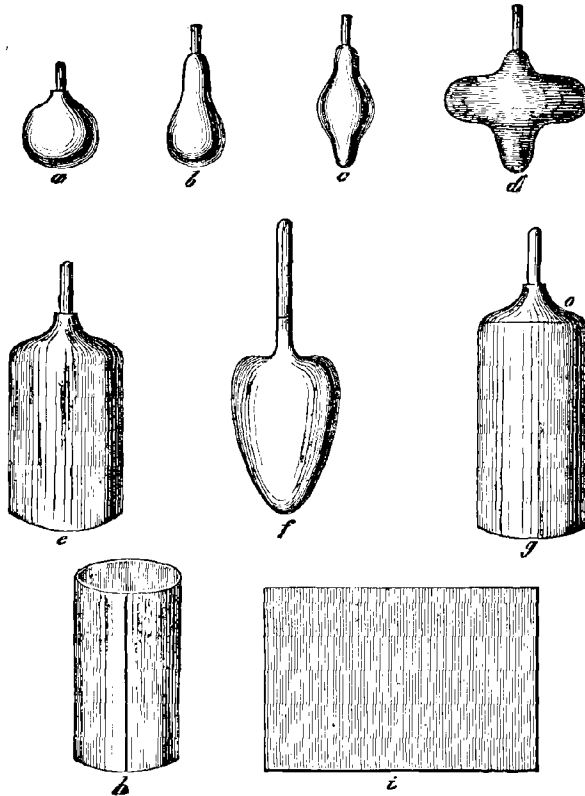


Fig. 628. — Différentes phases de la fabrication du verre en manchons.

de telle sorte que maintenant elle a la forme représentée par *a* (fig. 628).

Il importe alors d'élargir la petite cavité qui se trouve devant l'orifice de la canne, de telle sorte que la partie de la masse de verre adhérente à la canne prenne la forme d'un col de bouteille, dont la portion inférieure, à laquelle tient encore la masse vitreuse, acquiert la largeur du manchon, afin que, par conséquent, en chauffant et en soufflant cette masse, la partie adhérente à la canne restant froide, le manchon lui-même se forme peu à peu. Dans ce but, l'ouvrier porte le verre *b* dans la cavité du mabre remplie avec de l'eau et le fait tourner dans cette cavité en soufflant fortement. Si maintenant on tire un peu en haut la

canne, on forme le col du cylindre, qui a déjà la largeur nécessaire. Par cette opération, la masse de verre prend la forme *c* et enfin la forme *d*. Aussitôt que le verre est un peu solidifié, l'ouvrier introduit la canne avec la masse de verre dans l'ouvreau et il la tourne sans interruption aussi rapidement que possible, afin que le verre n'ait le temps de fléchir ni d'un côté ni de l'autre; et il a soin que le col, qui doit conserver la rigidité nécessaire pour porter la masse qui se trouve en avant, soit placé en dehors de l'ouvreau, afin qu'il ne ressente que faiblement l'action de la chaleur. Dès que le verre a été chauffé convenablement, l'ouvrier retire la canne de l'ouvreau, il l'abaisse rapidement dans une position verticale dans l'espace qui se trouve entre deux tréteaux où se placent les ouvriers, puis il



souffle la masse en lui imprimant un mouvement pendulaire (voy. fig. 629). Il se produit alors un cylindre creux *e* (fig. 628), muni d'un col à sa partie supérieure et fermé

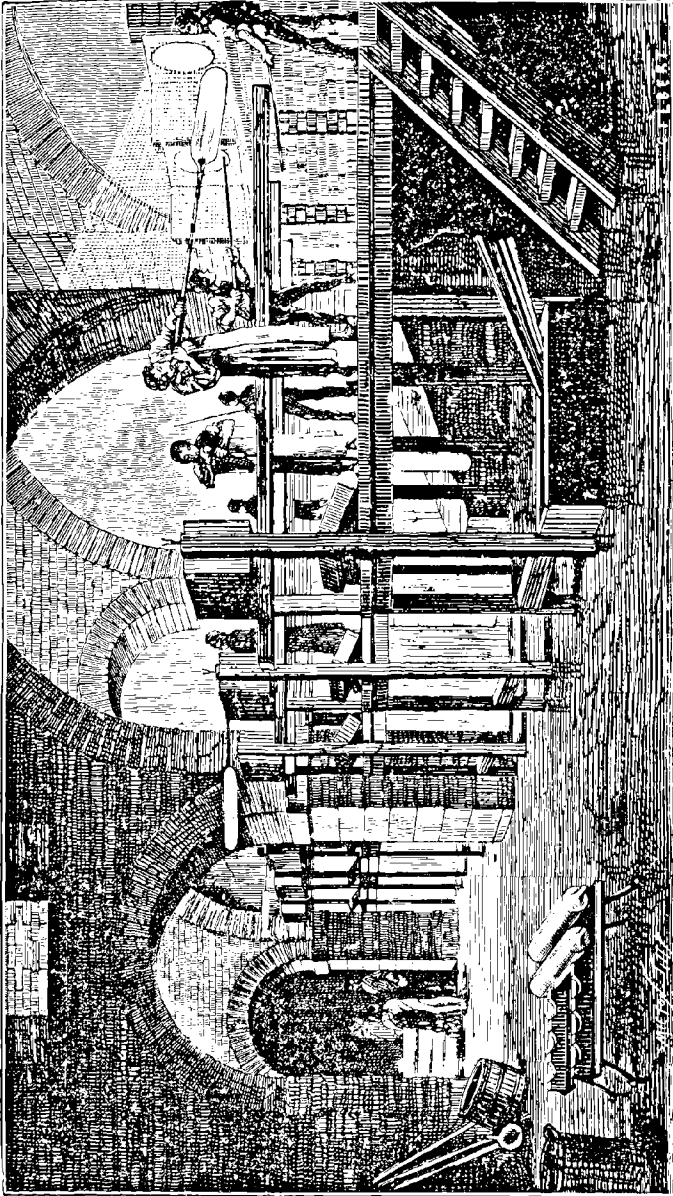


Fig. 630. — Intérieur d'un atelier de soufflage du verre en manchons.

en bas par une demi-sphère. Il est maintenant nécessaire d'*ouvrir* le cylindre. Dans ce but, l'ouvrier souffle fortement dans la canne, il bouche l'embouchure de celle-ci avec le pouce, de manière à ce que l'air insufflé ne puisse pas se dégager, puis il intro-

duit la partie antérieure du cylindre dans le four. L'air inclus se dilate et donne naissance, à l'extrémité antérieure du cylindre, à une vésicule mince, qui finit par se rompre en donnant lieu à une petite explosion, tandis que les bords ainsi produits fondent immédiatement. L'ouvrier tourne rapidement la canne placée horizontalement, et l'ouverture s'élargit par l'action de la force centrifuge, jusqu'à ce qu'elle ait acquis la largeur du cylindre *g*.

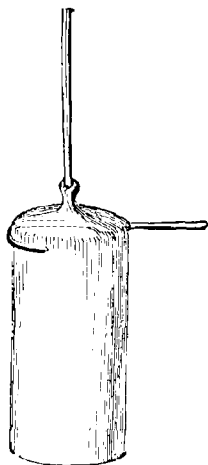


Fig. 630. — Fer pour détacher les calottes des manchons.

Lorsque le verre est suffisamment solidifié, on le pose sur une fourche, un aide introduit dans le manchon une tige de bois, le faiseur de manchons laisse tomber une goutte d'eau sur le verre qui adhère à l'orifice de la canne et il frappe sur celle-ci; le manchon se détache alors de la canne et reste suspendu à la tige de bois tenue par l'aide.

Les manchons de verre très mince (verre *simple*, d'une épaisseur de 1,5 à 2 mm.) n'ont pas besoin d'être recuits. C'est pourquoi ils sont simplement déposés sur un chevalet (voy. la figure 629, à gauche), où on les abandonne jusqu'à refroidissement. Au contraire, les manchons de verre plus épais (verre *double*, d'une épaisseur de 3 à 4 mm. ou verre *triple* d'une épaisseur de 6 à 8 mm.) sont introduits dans des fours particuliers pour y être recuits et ne sont déposés sur le chevalet qu'après le refroidissement.

Pour transformer le manchon en un cylindre, il faut avant tout détacher le col (le *chapiteau* ou la *calotte o*). Dans ce but, on enroule autour de la base de la calotte un fil de verre très chaud et, après avoir enlevé celui-ci, on laisse tomber une goutte d'eau, ou bien on appuie le manchon par la portion où doit se faire la rupture

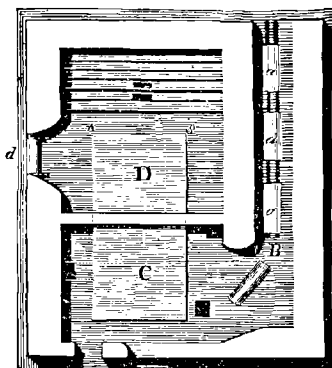


Fig. 631. — Four à étendre et recuire les manchons (plan).

sur un morceau de fer (*fer à détacher*, fig. 630), recourbé et chauffé au rouge et l'on touche la ligne chauffée avec un doigt humide; la calotte se détache immédiatement suivant cette direction et elle est de nouveau fondue. Pour *ouvrir* ou *fendre* le cylindre, on se sert du *fer à fendre*; pour cela, la pointe de l'instrument étant chauffée au rouge, l'ouvrier la promène plusieurs fois d'un bout à l'autre du cylindre et intérieurement en suivant une ligne droite, ce qui chauffe le verre dans toute la longueur de la ligne. Si l'extrémité de cette ligne est entamée avec une pierre pointue et ensuite humectée, le cylindre se fend d'un bout à l'autre suivant la direction de cette ligne.

Lorsqu'on a terminé un grand nombre de cylindres ouverts, on procède à l'*étendage* de ceux-ci dans le *four à étendre*, qui est en communication immédiate avec un four à recuire. La figure 631 montre le plan des deux fours à la hauteur de la sole, du four à étendre C et du four à recuire D, qui sont représentés en coupe verticale par la figure 632. Dans cette figure, *g* est le mur de séparation des deux

fours, au bas duquel se trouve ménagée une ouverture E, destinée au passage des manchons étendus; *a* est la grille du foyer A, qui sert à chauffer les deux fours, *d* la porte du foyer et *b* celle du cendrier, enfin *c*, *c*... sont des carnaux livrant passage aux produits de la combustion. Les manchons ouverts *a*, *a*, *a* (fig. 631) sont poussés sur deux coulisses dans le canal B (ou D, fig. 632); par ce canal une partie des gaz de la combustion se dégage et chauffe les cylindres les plus antérieurs presque jusqu'au ramollissement. La partie la plus importante du four à étendre est le *lagre* C (plaque à étendre), qui consiste en une feuille de verre épaisse posée sur

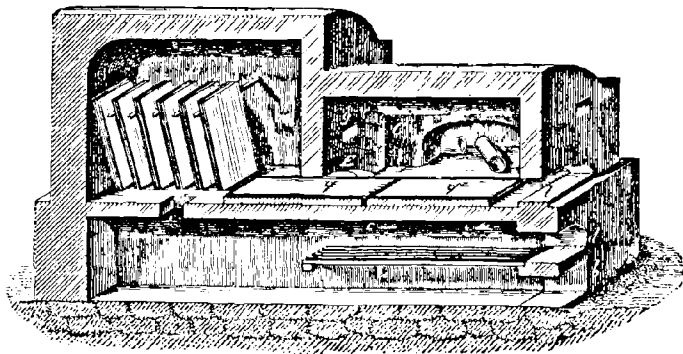


Fig. 632. — Four à étendre et à recuire les manchons (section verticale).

une plaque de terre réfractaire; une plaque semblable D se trouve dans le four à recuire (dans la figure 632, ces deux plaques sont désignées par les lettres *q* et *q'*). Pour empêcher l'adhérence de la table au lagre, l'étendeur projette dans la flamme un peu de plâtre en poudre fine ou bien de la chaux délitée, lesquels corps sont entraînés dans le four par le tirage et viennent ainsi tomber en poussière sur la plaque. L'ouvrier place maintenant un manchon sur le lagre, il prend une règle de bois qu'il introduit par l'ouverture *l* (fig. 632), et la promène plusieurs fois à droite

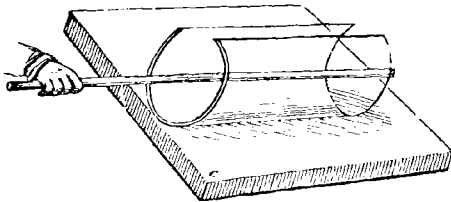


Fig. 633. — Étendage d'un manchon.

et à gauche sur les deux côtés du manchon, jusqu'à ce que celui-ci soit transformé en une table de verre (fig. 633). La table de verre est ensuite complètement aplani au moyen d'un rabot en bois ou polissoir. L'ouvrier pousse maintenant la table sur le prolongement du lagre dans le four à recuire (D, fig. 631, ou B, fig. 632), où il l'abandonne jusqu'à la solidification. Un autre ouvrier, qui se tient devant l'ouverture *d* du four à recuire (fig. 631), saisit la table de verre refroidie avec une fourche et la place perpendiculairement. Lorsque 30 ou 40 tables ont été placées l'une contre l'autre le long de la paroi du four, l'ouvrier pousse dans le four une barre de fer *s*, *s* (fig. 632), puis il appuie les tables sur cette barre, etc., jusqu'à ce que le four soit plein. Les ouvertures des fours à étendre et à recuire sont maintenant bouchées et le four est abandonné à un refroidissement lent; au bout de 4 ou 5 jours, les tables de verre sont retirées du four à recuire, puis triées et emballées.

[L'étendage des manchons, pratiqué comme il vient d'être dit, présente plusieurs inconvénients ; quand le lagre a servi pendant cinq ou six heures, il se dévitriifie, et sa surface devenue rugueuse altère facilement le verre ; lorsqu'on pousse la table de verre étendue dans le four à recuire, on peut la déformer ou la rayer ; le travail est intermittent, etc. C'est afin d'éviter tous ces inconvénients que l'on a aujourd'hui remplacé presque partout l'ancien four à étendre et à recuire par d'autres dispositifs, parmi lesquels nous citerons le *four à pierres roulantes* ou *stracou*, employé en Belgique et dans le nord de la France, le *four à pont mouvant* de SÉGARD et le *four à recuire* imaginé par BIEVEZ.]

Les *irisations* désagréables que présente quelquefois le verre en tables sont produites par l'acide sulfureux des gaz du foyer.

**Verre à glaces.** -- Le verre à glaces est soufflé ou coulé. La fabrication du verre à glaces soufflé a une grande analogie avec la confection du verre en tables, et dans beaucoup d'usines elle se fait concurremment avec cette dernière. Les matières premières sont en majeure partie les mêmes que celles qui sont employées pour le verre blanc fin. Les manchons obtenus sont aussi fendus, étendus et recuits dans le four à étendre et à recuire. Le poids de la masse que le souffleur prend avec la canne s'élève à 20 kg., avec lesquels on obtient une table de 1,50 m. de long et 1 m. à 1,10 m. de large, pour une épaisseur de 10 à 11 mm.

L'espèce de verre employée pour les *glaces coulées* est un verre de sodium et de calcium exempt de plomb, préparé avec les matières les plus pures. En Angleterre, en France, en Belgique et en Allemagne, les matières premières du verre à glaces fondu sont du sable, de la pierre calcaire, du carbonate ou du sulfate de sodium, qui sont employés dans les proportions suivantes :

Sable .....	270
Sulfate de sodium.....	100
Pierre calcaire.....	100
Charbon.....	6 à 8
Groisil (calcin, débris de glaces).....	300

On ajoute, en outre, une quantité variable d'acide arsénieux et d'oxyde de manganèse.

La fusion a lieu dans des creusets ou cuvettes placés dans un four à gaz. Lorsque la composition est fondue, ce qui exige seize à dix-huit heures, on chauffe encore la masse pendant une heure environ, afin de l'affiner, après quoi on examine si le verre a les qualités nécessaires pour pouvoir être coulé. Dans ce but, on introduit l'extrémité d'une baguette de fer dans la cuvette et l'on retire un échantillon de la masse vitreuse ; si l'échantillon ainsi recueilli file d'abord et prend ensuite par son propre poids la forme d'une poire, on en conclut que la masse a acquis le degré de consistance nécessaire pour le coulage. La cuvette est alors retirée du four, et dans ce but elle est saisie avec une grande pince montée sur roues, puis posée sur un petit chariot en fer, qui est amené rapidement vers la plaque métallique A (fig. 634), ou table à couler préalablement chauffée ; celle-ci est supportée par les pièces de fonte EE munies des galets r, r, à l'aide desquels elle roule sur des rails, placés parallèlement aux ouvreaux du four à recuire. Dans les glacières françaises, les plaques sont d'un seul morceau de cuivre ou de bronze parfaitement plan et poli, d'une lon-

gueur de 4 m. sur 2,25 m. de largeur et 12 à 18 cm. d'épaisseur, afin qu'il ne soit pas déformé par la chaleur. En Angleterre, la table à couler est en fonte, elle a 25 cm. d'épaisseur, elle est aplanie au moyen de la machine à raboter et suffisamment grande pour que l'on puisse couler des glaces de 5 m. de long et de 3 m. de large environ. La masse de verre versée sur la plaque y est étendue au moyen d'un cylindre B également en bronze ou en fonte. L'épaisseur de la glace est déterminée par des tringles de cuivre *c, c*, qui sont aussi longues que la table. Le cylindre B, qui sert pour étaler la masse de verre sur la table, est traversé par un axe *u u*, à l'aide duquel il peut être saisi; il est creux ou massif, parfaitement tourné et d'un poids de 250 à 300 kg. Tant qu'il n'est pas en activité, il repose dans les gorges *n, n*.

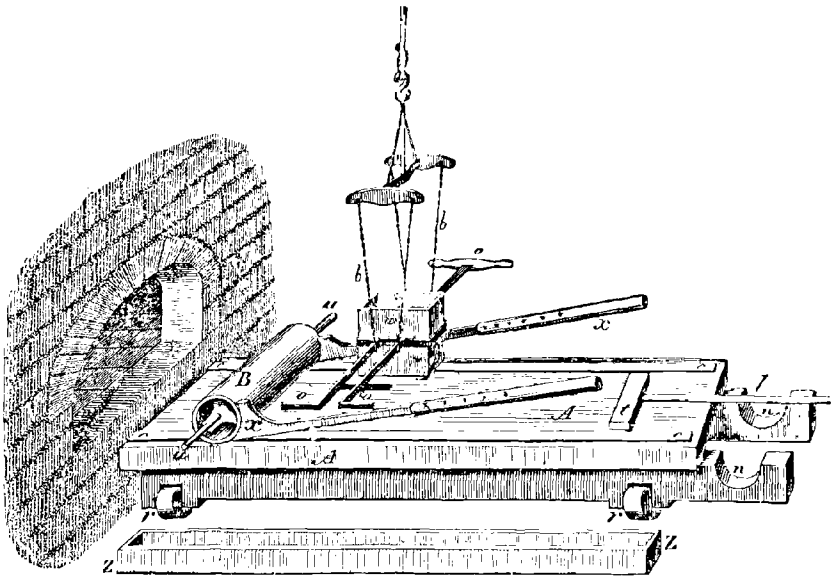


Fig. 634. — Table à couler les glaces.

*n*. A l'aide d'une grande tenaille *o* suspendue à une grue par des chaînes *b, b*, on saisit la cuvette *w* contenant le verre et on l'élève à environ 1 m. au-dessus de la table. Après quelques oscillations, on fait basculer la cuvette, dont le contenu, est vidé immédiatement devant le cylindre B, qui au même instant se met en mouvement, parcourt la table d'une extrémité à l'autre et vient tomber dans les gorges *n, n*. Pendant ce temps, deux mains en cuivre *x, x*, manœuvrées par deux ouvriers, suivent le mouvement du cylindre, maintiennent le verre et l'empêchent de déverser; le verre, qui malgré cette précaution, passe par-dessus les règles *cc*, est reçu dans les caisses allongées *Z, Z* placées de chaque côté de la table. Avant que le verre soit refroidi, le dernier bord formé de la plaque de verre est recourbé sur une hauteur de 5 à 6 cm. à l'aide d'une règle en fer *t* munie du manche *l*. Ce bord recourbé sert de point d'appui pour une tige de fer à l'aide de laquelle on pousse dans le four à recuire ou *carcasse* *V* (fig. 634) la plaque de verre qui, pendant ce temps, s'est solidifiée. La plaque de verre refroidie est apportée de la carcasse dans l'atelier d'é-

quarrissage, sur une table recouverte de drap, sur laquelle on enlève immédiatement les bords irréguliers avec la règle et le diamant. Les fentes et les fissures superficielles, les bulles et les grains de sable ayant été marqués, on coupe des plaques dont la grandeur dépend de l'étendue des surfaces exemptes de défauts, et les plaques obtenues sont ensuite polies.

Le *polissage* des glaces comprend les opérations suivantes : — 1° *Douci*. Les glaces, scellées avec du plâtre sur une table en fonte ou en pierre, sont usées au moyen de plaques de fonte fixées à un plateau en bois, qui reçoit un double mouvement de va-et-vient et de rotation. Pendant que l'appareil est en mouvement, on projette à la surface des glaces du gros sable quartzéux, que l'on arrose avec un filet d'eau ; ce sable est ensuite remplacé successivement par du sable plus fin et par de l'émeri. Lorsqu'un côté est dégrossi, on retourne la glace et on recommence la même opération sur l'autre face. Cet appareil est maintenant remplacé dans un grand nombre de manufactures françaises et étrangères par de nouveaux dispositifs, au moyen desquels l'opération est rendue beaucoup plus rapide. — 2° *Savonnage*. Sur une autre glace fixée sur une table, on fait mouvoir une glace en interposant entre les deux surfaces de la poudre d'émeri délayée avec de l'eau et de plus en plus fine. Ce travail, exécuté autrefois exclusivement à la main, se fait aujourd'hui mécaniquement. — 3° *Polissage* proprement dit. Les glaces doucies et savonnées sont mates, blanches, dépolies. Par le polissage, elles prennent l'éclat et la transparence qu'elles doivent avoir ; cette opération consiste à frotter les plaques de verre avec des brosses ou polissoirs garnis d'un feutre épais imprégné de colochar en pâte. L'opération s'effectue à l'aide de machines ; la glace est scellée au plâtre sur une table mobile ayant un mouvement rectangulaire de va-et-vient, tandis que les brosses sont animées d'un mouvement droit perpendiculaire à celui de la table. — Par le polissage, les plaques de verre perdent en moyenne la moitié de leur épaisseur et par suite aussi la moitié de leur poids.

*Étamage des glaces polies*. — Le mercure qui sert pour l'étamage des glaces doit être de la plus grande pureté. L'étain est employé en feuilles, qui doivent être faites avec l'étain le plus pur. L'étameur pose la glace à étamer sur la table à fourbir revêtue de drap, et il enlève au moyen d'un morceau de flanelle et, de la cendre de bois toutes les saletés et toutes les matières grasses. La glace est ensuite essuyée avec un tissu de lin et retournée de l'autre côté, qui est nettoyé de la même manière ; le côté qui doit être étamé reste tourné en haut, pendant que l'étameur dispose la table à étamer. Il déroule une feuille d'étain, il la coupe de manière à ce qu'elle dépasse le verre de chaque côté de la largeur de 4,5 cm., il passe par-dessus une brosse dans toutes les directions, afin d'effacer tous les plis et il étend la feuille sur la table à étamer. Il verse ensuite un peu de mercure par-dessus et, à l'aide d'un tampon de drap, il étend le métal sur toute la surface de la feuille, qui est ainsi rendue unie (*imbibition, mouillage*). On place la pierre à étamer dans une position tout à fait horizontale, on verse sur la feuille autant de mercure qu'elle en peut retenir par adhésion, sans que le métal déborde. Lorsque la pellicule terne du métal a été enlevée vers le bord antérieur, la glace est poussée par un de ses angles sur un morceau d'étoffe tendue, qui enlève les dernières particules de poussière, de manière à ce qu'elle glisse entre la surface du mercure et la feuille. On pousse lentement pour que l'angle demeure toujours plongé dans le mercure. L'état impur

de la surface du mercure devient de cette façon sans action nuisible. La glace flotte alors sur le mercure en excès, qui doit être enlevé par pression. Lorsque la glace a été chargée avec des poids, on donne à la pierre à étamer une légère inclinaison. La glace est ainsi abandonnée à elle-même pendant au moins vingt-quatre heures, afin que l'étamage acquière une certaine solidité (afin qu'il sèche). Le verre est ensuite enlevé de la table à étamer et porté sur le tréteau à sécher, où on le place sur des lattes, le côté étamé tourné en haut; en outre, on donne à la glace une inclinaison qui est un peu plus grande que celle qu'elle avait sur la pierre. On augmente de plus en plus l'inclinaison, jusqu'à ce qu'enfin la glace se trouve dans une position perpendiculaire. Les glaces restent de huit jours à trois semaines dans cette position. — L'argenture des glaces est de plus en plus employée à la place de l'étamage.

**Glaces argentées.** — Les plaques de verre que l'on veut argenter doivent être fraîchement polies et nettoyées avec soin; l'atelier d'argenture doit être exempt de poussière et sa température ne doit osciller qu'entre 20 et 30°. D'après BRASHEAR (1893), on dissout 90 gr. de sucre dans 1 litre d'eau distillée, puis on ajoute 175 cm<sup>3</sup> d'alcool et 4 cm<sup>3</sup> d'acide azotique à 1,22 de densité. Le mélange doit être abandonné à lui-même pendant une semaine au moins avant son emploi, parce qu'il est d'autant meilleur qu'il est plus anciennement préparé. La solution d'argent est une solution ammoniacale de l'oxyde précipité de l'azotate, à laquelle on ajoute, avant de s'en servir, une solution de potasse caustique dans la proportion de 0,5 gr. de potasse (purifiée à l'alcool) pour 1 gr. de sel d'argent. Dans le tableau suivant sont indiquées les quantités d'azotate d'argent, de potasse caustique et d'ammoniaque et le volume correspondant du liquide réducteur, qui sont nécessaires pour l'argenture de glaces de différentes grandeurs.

POUR UNE GLACE DE		AZOTATE D'ARGENT Ag.AzO <sup>3</sup>	POTASSE CAUSTIQUE KOH	AMMONIAQUE (densité 0.88) AzH <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	LIQUIDE RÉDUCTEUR
diamètre	surface				
30 cm.	707 cm <sup>2</sup>	15 gr.	7,5 gr.	12 cm <sup>3</sup>	85 cm <sup>3</sup>
25	491	11	5,5	9	65
20	314	7	3,5	6	40
15	177	4	2,0	3	25
10	78,5	1,8	0,9	1,5	10
5	19,6	0,5	0,25	0,5	3

L'azotate d'argent et la potasse caustique sont dissous séparément, chacun dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau par gramme de sel ou d'alcali. A la solution d'argent, on ajoute environ la moitié de l'ammoniaque liquide, le reste de celle-ci est étendu avec de l'eau distillée dans la proportion de 1-5 et ensuite ajouté lentement jusqu'à ce que le précipité d'argent fourni soit redissous. Pendant la dernière partie de cette opération, la solution doit être remuée continuellement et le vase incliné ou secoué afin de détacher les particules adhérentes aux parois. Il faut maintenant ajouter la solution de potasse caustique, puis mélanger avec beaucoup de soin et, s'il reste un précipité, ajouter comme précédemment, avec les mêmes précautions, de l'ammo-

niacque diluée, jusqu'à ce que le précipité soit presque redissous. A la fin, le liquide doit offrir une légère coloration brunnâtre, indiquant la présence d'une petite quantité d'oxyde d'argent libre. On le laisse reposer 5 minutes et, s'il s'y trouve beaucoup de particules en suspension, on le filtre sur du gros papier à filtrer ou sur du coton, après quoi il est prêt pour l'usage. A la solution, on ajoute la quantité nécessaire de liquide réducteur, on mélange bien le tout et on verse sur la plaque de verre à argenter. Quelques minutes après le mélange, le bain prend une coloration brun foncé, qui s'éclaircit peu à peu et qui, finalement, devient presque tout à fait claire. A la température de 20°, qui est la plus favorable, l'opération est terminée en 10 ou 15 minutes.

On fait écouler la solution en excès et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau pure ayant la température de l'atelier. On place ensuite la glace en position inclinée, on laisse égoutter et sécher. On applique ensuite un vernis protecteur formé d'une dissolution de gomme laque dans l'alcool; lorsqu'il est sec, on applique une seconde couche du même vernis, dans lequel on a incorporé du jaune de chrome, ou de l'ocre, ou du bronze d'aluminium. Après que l'on a nettoyé le côté antérieur de la glace, elle est prête à encadrer.

Il est absolument indispensable d'employer pour la préparation des dissolutions de l'eau distillée, ainsi que des produits chimiques absolument exempts de chlore; une très faible quantité de chlore dans le liquide argenteur trouble la limpidité de l'argenture.

Pour préparer des *glaces argentées transparentes*, Rost (1895), mettant à profit la transparence bien connue des lamelles métalliques très minces, arrête le dépôt du précipité qui se forme sur la plaque de verre avant que, par suite de sa trop grande épaisseur, il soit devenu opaque. Après lavage et dessiccation du dépôt, on applique sur ce dernier un vernis incolore.

**Glaces platinées.** — Du chlorure de platine broyé avec de l'essence de lavande est étendu à l'aide d'un pinceau sur la plaque de verre, qui, après la dessiccation, est chauffée dans un moufle, et la glace est faite. La minceur de la couche de platine produit cela de particulier que ces glaces, tout en faisant l'effet d'une bonne glace lorsqu'on se regarde en face, laissent cependant passer la lumière et qu'on peut voir à travers sans être vu.

Pour la **dorure du verre**, on se sert d'une solution étendue d'aurate de sodium, que l'on réduit avec une solution saturée d'éthylène dans l'alcool. On obtient plus simplement la dorure en employant le *lustre d'or*, qui sert pour la décoration des poteries.

#### VERRE CREUX

**Fabrication des bouteilles, des tubes, des ballons, des cornues, etc.** — La *fabrication du verre creux* a pour objet la confection de toutes les espèces de *vases* destinés à la conservation des liquides. Cette fabrication emploie le *verre vert commun* (verre à bouteilles), qui est d'une couleur plus ou moins foncée et plus ou moins pur, ou bien le *verre blanc fin*, ou enfin le *cristal*. On fait avec le verre vert commun des bouteilles ainsi que des fioles à médecine, des cornues et des ballons. Le travail du verre blanc ou du cristal fin fournit toutes les espèces de



verres à boire, de carafes, ainsi que des plateaux, des soucoupes, des vases, des lustres, etc.

Dans la composition pour le verre à bouteilles ordinaire, il entre du sable, du carbonate de potassium ou de sodium, des cendres lessivées (charrées), des cendres neuves, du sulfate de sodium, du sel marin, de la chaux ayant servi à l'épuration du gaz, de la chaux ordinaire, de l'argile, des scories, du basalte et d'autres minéraux feldspathiques. Si pour la fabrication du verre à bouteilles les matières n'ont pas besoin d'être choisies avec autant de soin que pour les espèces plus fines, elles doivent cependant être choisies convenablement à cause de la résistance que ce verre doit offrir à la pression pour les vins mousseux et les eaux minérales et contre l'action des acides (voy. p. 6); elles doivent en outre être très bien fondues et le verre lui-même doit être travaillé et recuit avec attention.

[En Belgique, à Charleroi, on fait usage du mélange suivant pour bouteilles :

Sable du pays.....	500
Sulfate de sodium.....	750
Cendre de tourbe.....	1 000
Carbonate calcaire.....	250
Tessons de bouteilles.....	2 500

Dans les verreries à bouteilles de Lyon (a) et de Rive-de-Gier (b) on emploie :

	a	b
Sable du Rhône.....	500	500
Carbonate calcaire.....	50	—
Sulfate de sodium.....	40	40
Charbon en poudre.....	30	—
Chaux éteinte.....	—	120

Suivant la proportion du fer contenu dans le sable, on obtient, avec ces mélanges, un verre à teinte claire, foncée ou brune.]

La fabrication des *bouteilles à vin* et des *bouteilles à eaux minérales* s'effectue

de la manière suivante : dès qu'une quantité suffisante de verre a été réunie au bout de la canne, le souffleur appuie la masse de verre sur le mabre et il roule sa partie antérieure à droite et à gauche; il souffle aussi de temps en temps dans le tube, en ayant soin que le verre acquière tout autour de la cavité ainsi formée la même épaisseur et qu'il prenne la forme *a* (fig. 635). Le verre adhèrent à la canne est maintenant réchauffé, puis la canne tournée tantôt à droite, tantôt à gauche, afin que la masse vitreuse ne se déforme pas; lorsque celle-ci est suffisamment chaude, le finisseur relève la canne verticalement et il souffle dans le tube en lui imprimant un mouvement

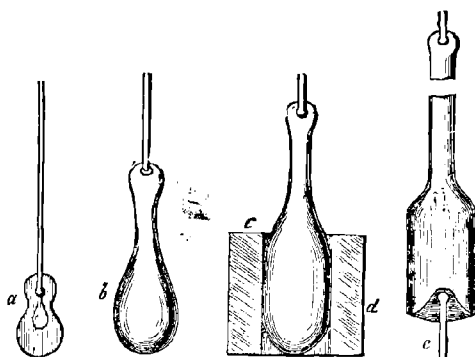


Fig. 635. Différentes phases de la fabrication d'une bouteille.

d'oscillation; le ventre de la masse, qui avait primitivement la forme d'une poire, s'élargit et prend la forme *b*. La masse de verre est ensuite introduite dans le

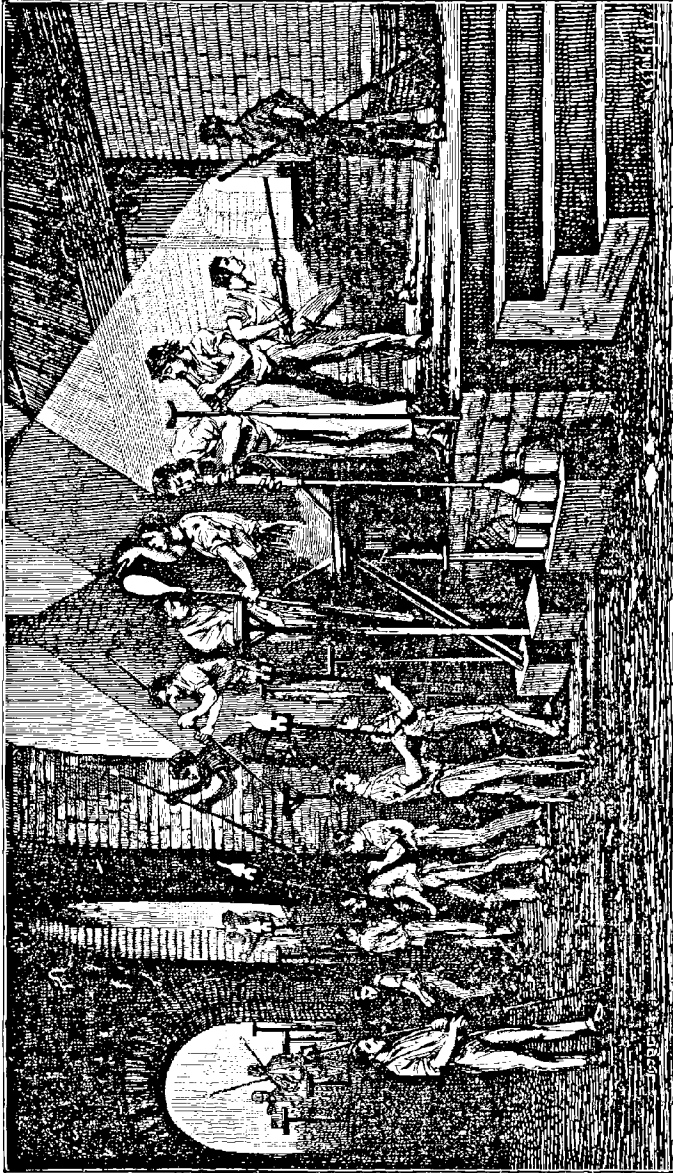


Fig. 636. — Fabrication des bouteilles.

moule de bois *c, d* (voy. aussi fig. 636) et soufflée fortement; à mesure que le verre soufflé se rapproche des parois du moule, l'ouvrier tire la canne par en haut, afin que le col de la bouteille conserve sa forme et se confonde insensiblement

avec le ventre du vase. La bouteille est ensuite retirée du moule et on imprime à la canne quelques mouvements d'oscillation à droite et à gauche, afin que le col, encore un peu liquide, s'allonge et prenne la forme convenable. Afin de donner au fond et au goulot la forme usitée, on chauffe de nouveau de manière à ce que le fond seul soit rouge; pendant ce temps, un aide chauffe une tige de fer (le *pontil*), à la pointe de laquelle est fixé un peu de verre. Avec une certaine dextérité, l'aide appuie son pontil au centre du fond en le poussant un peu en dedans (voy. e, fig. 635). La canne est ensuite détachée du col, l'extrémité détachée est portée au feu, le bord de la bouteille est façonné à l'aide du râcloir et le col est entouré avec un peu de verre, de façon à former la *bague*. Pendant que le souffleur commence une nouvelle bouteille, l'aide porte celle qui est terminée dans le four à recuire et, au moyen d'un léger choc, il sépare le pontil de la bouteille. On emploie maintenant, à la place du pontil, la *pince à bouteilles* représentée par la figure 637. [On se sert également d'une pièce particulière pour former le col et

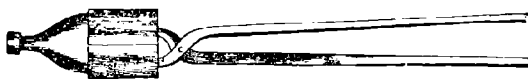


Fig. 637. — Pince à bouteilles.

la bague des bouteilles champenoises, dont le goulot doit être parfaitement dressé.] L'emploi de l'air comprimé dans la fabrication des bouteilles doit être signalé comme un important perfectionnement.

[La fabrication des bouteilles et autres objets en verre soufflé est, en effet, actuellement effectuée *mécaniquement*, dans plusieurs usines françaises et étrangères, au moyen de l'appareil imaginé par BOUTHER, appareil dans lequel le soufflage est produit à l'aide d'un jet de vapeur ou d'air comprimé; on évite ainsi aux ouvriers un travail non seulement pénible, mais encore nuisible à la santé, et en même temps on réalise une notable économie sur le prix de revient.]

Les innombrables fissures capillaires qui existent dans le verre à bouteilles résultent, d'après JENSCU (1899), d'une inégale répartition de la chaleur dans les fours à recuire. La pression qui, lors de la fermentation des *vins mousseux*, est exercée sur la paroi interne de la bouteille par l'acide carbonique dégagé s'étend en nombre rond à 5 atmosphères; on devrait exiger pour plus de sécurité que les bouteilles livrées par les fabricants puissent résister à une pression de 10 atmosphères. Presque toutes les bouteilles peuvent, d'ailleurs, supporter 20 atmosphères. De bonnes bouteilles à vin mousseux, bien résistantes, offriraient la composition suivante :

	BUHLBACH	AGHERN	STOCKACH	FRIEDRICHS- STAHL	LUISENTHAL
Acide silicique.....	57,02	99,00	56,82	59,25	58,80
Protoxyde de fer.....	15,30	2,95	3,17	4,08	3,60
Alumine.....		4,85	5,36	6,21	1,60
Protoxyde de manganèse.)		0,63	0,43	0,83	—
Chaux.....	14,50	20,60	23,68	24,60	25,10
Soude.....	9,00	5,84	6,12	4,11	0,20
Potasse.....	3,60	—	—	—	—
Magnésic.....	0,80	5,11	4,24	1,24	4,70

La manière dont on souffle un *ballon* peut être déduite de ce qui précède; si l'ouvrier, pendant le soufflage, élève le ballon au-dessus de sa tête, la portion renflée s'incline d'un côté et il se forme une *cornue* (voy. *a* et *b*, fig. 638).

Pour la confection des *gobelets de verre* (vases à précipiter), on souffle d'abord un ballon avec des parois aussi minces que possible (fig. 639), on fixe ensuite celui-ci à un pontil et on le détache de la canne. L'extrémité détachée est chauffée, coupée avec les ciseaux (B), élargie et retournée (C). Ces espèces de gobelets ont en dessous une petite masse de verre à surface anguleuse, qui se détache facilement du vase aux changements de température. C'est pourquoi on a maintenant l'habitude

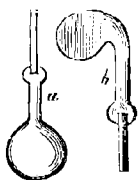


Fig. 638. — Fabrication d'une cornue.

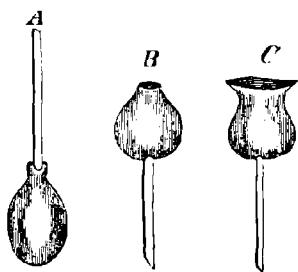


Fig. 639. — Fabrication des gobelets de verre.

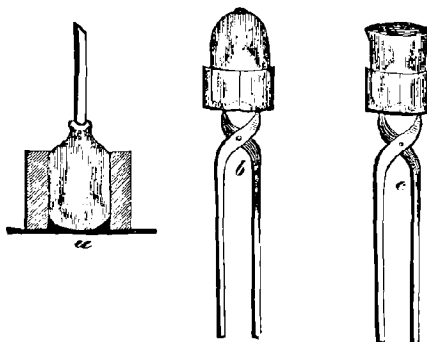


Fig. 640. — Fabrication des gobelets de verre.



Fig. 641. — Fabrication des tubes de verre.

de souffler les gobelets de verre dans des moules avec des parois droites (fig. 640, *a*) et de les terminer dans des pinces (*b* et *c*).

Pour fabriquer des *tubes de verre*, on souffle d'abord un petit ballon, auquel un pontil est fixé par l'extrémité opposée à l'orifice de la canne par un aide, qui marchant à reculons s'éloigne aussi rapidement que possible. Pour les tubes tant soit peu épais, l'ouvrier doit, pendant l'étirage, souffler continuellement et faire tourner la canne et par suite le verre. On cesse d'étirer, lorsque le tube a l'épaisseur convenable, et il offre alors la forme suivante (fig. 641). Le tube achevé est posé sur le sol, afin de redresser sa courbure, et après le refroidissement on le coupe en morceaux longs de 1,20 à 1,80 m. Les *baguettes de verre* se font de la même manière, seulement on se dispense de souffler la masse de verre.

**Fabrication des objets de verre par moulage.** — Sous le nom de *verre moulé*, on désigne tous les objets de verre enjolivés dans des moules, bien qu'on doive aussi dans ce cas s'aider du soufflage. Les moules de laiton se composent de deux ou plusieurs pièces. Les objets avec une ouverture étroite et une cavité profonde sont soufflés dans ces moules exactement comme le verre creux ordinaire. Pour mouler les objets en forme de coupe, on dépose la masse de verre ayant la consistance convenable dans la moitié inférieure du moule et à l'aide de la moitié

supérieure on presse fortement par dessus ; le verre en excès s'écoule alors par des orifices particuliers ou bien il déborde sur les côtés. On prépare de la même manière du verre massif, comme des appuis-couteau, etc. Les enjolivements produits par pression sont fréquemment plus corrects que ceux qui sont taillés et ils coûtent beaucoup moins ; mais il leur manque la vivacité des arêtes ainsi que la surface miroitante propre aux objets taillés. On a cherché dans ces derniers temps à faire disparaître ce défaut en employant, à la place des moules gravés en facettes, qui devaient imiter la taille dite en brillant, des moules imitant la taille en coquille, ce qui donne aux objets des surfaces striées et polies. Pour le verre moulé, on prend généralement une composition contenant du plomb ; par exemple, un mélange de 300 de sable, de 110 de minium, de 10 de craie, de 70 de carbonate de sodium et de 60 de carbonate de potassium.

**Verre trempé.** — Il est peu de découvertes qui aient autant attiré l'attention que celle du verre trempé, due à DE LA BASTIE (1875). Ce nouveau produit (nommé aussi verre durci ou verre de Vulcain) n'a pas répondu aux nombreuses espérances qu'on avait fondées sur lui, et maintenant le verre trempé n'est plus fabriqué que pour certains usages. Le procédé de trempé consiste essentiellement en un refroidissement rapide et uniforme de l'objet de verre ramolli après son achèvement complet. Cette opération communique au verre la propriété de résister aux chocs, aux secousses, etc., mieux que le verre ordinaire refroidi lentement.

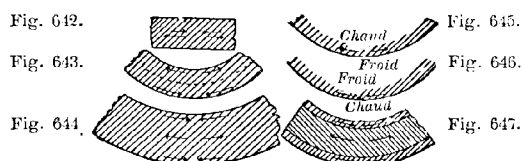
Les objets de verre à durcir, après avoir été chauffés jusqu'au ramollissement, sont soumis à un refroidissement subit. Comme conséquence de la suppression rapide de cet état de ramollissement, il se produit dans le verre un état de tension moléculaire, qui communique au verre trempé ses propriétés spécifiques. La forme extérieure et l'épaisseur des parois des vases ont une grande influence sur le résultat de la trempé. Les objets à parois épaisses doivent être trempés dans des bains plus chauds que ceux à parois minces. Pour les premiers, le refroidissement ne doit pas être aussi subit ; les états de tension deviendraient trop grands avec une grande épaisseur de parois ; l'objet se brise ou éclate dans le bain. La température qui doit être communiquée à l'objet avant la trempé est celle du ramollissement du verre ; l'objet est plongé dans le bain de trempé directement avec la canne ou bien après avoir été chauffé de nouveau dans le four à réchauffer. Les bains composés de matières grasses se sont montrés les meilleurs. En outre, les substances gazeuses ou à l'état de vapeur ont été aussi employées pour la trempé du verre, les premières, même sans qu'on s'en soit rendu compte, par exemple, dans le filage du verre. La grande flexibilité des fils de verre est peut-être due en partie à l'action réfrigérante et durcissante de l'air. Mais pour des objets volumineux ou épais, l'action réfrigérante des substances gazeuses ne suffit pas, parce que leur pouvoir conducteur est très faible.

Pour le *verre durci de compression* de SIEMENS, la forme est non seulement conservée, mais encore donnée dans certaines limites pendant l'opération elle-même. On donne d'abord au verre, à la manière ordinaire, la forme et la grandeur nécessaires, et ensuite on l'expose jusqu'à ramollissement complet à la chaleur d'un four d'une construction spéciale. Lorsqu'il a atteint le degré de chaleur nécessaire, on le met entre des plaques métalliques froides, et là il est refroidi avec une rapidité variable suivant l'épaisseur du verre, mais dans tous les cas très grande. Le chauffage

et le refroidissement du verre en tables d'épaisseur ordinaire dure environ une minute et demie, dont une minute pour le chauffage et une demi-minute pour le refroidissement.

La conséquence du refroidissement subit du verre lors de la trempe et du refroidissement plus lent de l'intérieur qui se produit ensuite est un état de tension entre les différentes particules du verre, qui agit plus ou moins uniformément suivant la forme du verre. Cette tension communique au verre trempé la solidité, l'élasticité, etc., mais elle est aussi la cause de sa rupture, lorsqu'elle vient à être diminuée subitement en un point. Ce verre doit être manié avec précaution.

**Verre mixte.** — D'après SCHOTT (1893), le coefficient de dilatation des verres est extrêmement variable. Il est parvenu, au moyen d'un doublage double, à fabriquer des objets de verre offrant une résistance particulièrement grande aux variations de températures et aux chocs superficiels. Le *verre mixte* est une sorte de verre durci, mais qui est obtenu par fusion de deux ou trois sortes de verre avec des coefficients de dilatation différents et convenablement choisis. Les états de tension dans le verre mixte sont comme dans le verre trempé. Dans les figures 642 et 643, les flèches



Représentation schématique des états de tension du verre mixte de Schott.

indiquent les tensions de contraction ou de dilatation. La figure 642 représente l'état d'un verre sans tension; la figure 643, la coupe transversale d'un corps creux refroidi à l'air. La couche extérieure est déjà froide et durcie, lorsque l'intérieure se trouve encore à l'état mou. La contraction subséquente de la couche intérieure est plus grande que celle de la couche extérieure; la première se trouvera en dilatation, la seconde en compression. Extérieurement, le verre offre de la résistance aux chocs, tandis que, intérieurement, il y est très sensible. La figure 644 montre l'état de tension tel que l'offre le verre trempé refroidi subitement. Les figures 645 et 646 représentent l'état transitoire de tension que prend un corps en verre primitivement sans tension lorsqu'à l'état froid on le porte dans un air chaud (fig. 645) ou qu'à l'état chaud on le transporte dans un air froid (fig. 646); dans le premier cas se produit la tension de dilatation, dans le second la tension de contraction. L'air froid fait par conséquent briser le verre beaucoup plus facilement que l'air chaud. Pour atteindre l'état de compression de la couche extérieure du verre trempé et avec cela sa faculté de résistance, on peut aussi, au lieu du refroidissement dans l'air, avoir recours au doublage avec un verre ayant un faible coefficient de dilatation. La figure 647 représente l'état de tension. Pratiquement, il n'y a ici que la difficulté d'obtenir la couche extérieure suffisamment mince. On peut projeter de l'eau sur des ballons en verre mixte chauffés à l'ébullition avec de l'aniline, sans qu'ils se brisent; des capsules en verre mixte peuvent sans se briser être chauffées directement sur une flamme de Bunsen; les verres de lampes chauffés peuvent être arrosés avec de l'eau froide.

## VERRE PLOMBEUX

**Cristal.** — Le *cristal* est un verre de potassium plombé. On comprenait autrefois sous ce nom le verre de potassium et de calcium commun (de Bohême), qui maintenant est aussi quelquefois appelé *cristal léger*, pour le distinguer du cristal plombé *lourd*.

Pour le cristal destiné à la fabrication des verres à boire et d'objets qui doivent être taillés, on recommande la composition suivante :

Sable quartzeux très pur.....	100,00	kg.
Carbonate de potasse pur, à 90 p. 100.....	33,33	—
Minium très pur, sans fer ni cuivre.....	50,00	—
Spath calcaire.....	8,66	—
Azotate de potasse.....	3,66	—
Peroxyde de manganèse (comme décolorant).....	100 à 150,00	—
Débris de cristal.....	100,00	—

Dans les verreries anglaises, on emploie la composition suivante :

Sable lévigé et bien calciné.....	300
Carbonate de potassium.....	100
Minium.....	150
Litharge.....	50
Peroxyde de manganèse ou acide arsénieux pour décolorer.	

Pour rendre le verre plus fusible, on ajoute généralement un peu de salpêtre. DEMAS recommande de préparer le cristal avec 300 parties de sable, 200 p. de minium et 95 ou 100 p. de carbonate de potassium sec. D'après BENRATH, le cristal normal a pour formule :  $K^{10}Pb^7Si^{35}O^{84}$ , c'est-à-dire  $5K^2O, 7PbO, 36SiO^2$ .

Le cristal est travaillé de la même manière que le verre ordinaire, mais il peut être plus facilement manié que ce dernier, parce qu'il est très fusible et qu'il ne se dévitifie pas aussi facilement; aussi peut-il être plus fréquemment réchauffé que le verre ordinaire. Les objets de cristal, en sortant des mains de l'ouvrier, sont immédiatement introduits dans le four à recuire et, à cause de leur épaisseur, on les y laisse refroidir très lentement.

*Taille du cristal.* — Le cristal est moulé dans des moules de laiton ou bien taillé. A cause de sa faible dureté, il est plus propre pour la *taille* que tout autre verre. Le *banc à tailler* est construit dans ce qu'il a d'essentiel comme un tour. La *meule à tailler* est en fonte et parfaitement tournée à la périphérie; au-dessus d'elle se trouve une cuve contenant du sable finement lévigé et suspendu dans de l'eau. Par un robinet maintenu ouvert, des gouttes d'eau contenant du sable tombent continuellement sur la meule. Les parties taillées sont rugueuses, et elles doivent pour cette raison être passées à la *meule à doucir*, qui est en pierre, et elles sont ensuite polies sur la *meule à polir*, qui est en bois (de tilleul), et dont les fibres sont placées suivant la direction de l'axe de rotation. Le dernier poli du cristal ne se donne qu'à l'aide de la *brosse circulaire*, qui a 2 m. de diamètre et 10 cm. de largeur à la périphérie. Sur cette brosse, on dépose du rouge anglais, du

tripoli, de la cendre d'étain ou du blanc de zinc délayés dans l'eau, et c'est là que se termine le polissage du cristal taillé.

**Verre d'optique.** — D'après SCHOTT (1890), le verre d'optique doit satisfaire aux conditions suivantes : — 1° La composition du verre doit être réglée de façon qu'à la température de fusion elle n'attaque pas trop fortement les parois du vase et que sa masse n'absorbe pas de substances étrangères. — 2° On doit pouvoir, par un brassage énergique, pendant qu'il est à l'état fondu, le rendre parfaitement homogène, c'est-à-dire exempt de stries filiformes offrant un milieu de réfraction autre que celui de la masse principale. Les éléments de la composition qui à une haute température se dégagent à l'état de vapeur, s'opposent à la réalisation de cette condition. — 3° Pendant la fusion et le refroidissement du verre il ne doit s'y produire ni opacités, ni séparation de cristaux, ni bulles <sup>1</sup>. — 4° On doit pouvoir ramollir, jusqu'à fusion commençante, le verre déjà durci sans qu'il s'y produise d'opacité ou qu'il se sépare des cristaux. Ce ramollissement est nécessaire pour donner à un morceau de verre brut ainsi ramolli la forme convenable pour l'usage auquel il est destiné. — 5° On doit pouvoir, à l'aide d'un procédé de recuit convenable, obtenir un verre sans tension. — 6° Il doit offrir une résistance suffisante aux influences atmosphériques; il doit, par suite, avant tout ne pas se montrer hygroscopique au contact d'eau tombant sur sa surface d'une manière continue. — 7° Il doit être incolore. — 8° Il doit avoir une dureté suffisante pour qu'on puisse le tailler, le polir et donner à la surface réfringente très exactement la forme convenable.

*Fusion.* — Le creuset bien desséché est chauffé peu à peu jusqu'au rouge pendant 4 à 5 jours et ensuite introduit dans le four de fusion (fig. 648). Là, on le réchauffe durant 5 à 6 heures jusqu'à la température de fusion, d'abord avec une flamme réductrice uniformément répartie dans le four et ensuite on y introduit des débris de verre provenant de fusions antérieures. Lorsque ces débris sont fondus, on glace avec ce verre la surface interne du creuset, en se servant d'une grande cuiller en fer, puis on charge une certaine quantité de la composition. Lorsque cette première charge est fondue, on en ajoute ensuite successivement plusieurs autres, jusqu'à ce que le creuset soit plein. Avant l'introduction de la dernière charge, il est convenable de souffler le verre; une betterave ou une pomme de terre fixée à une tige de fer est enfoncée dans la masse de verre jusqu'au fond du creuset; il se produit alors un vif dégagement de vapeur d'eau, par lequel la masse est parfaitement mélangée. Vient maintenant la période d'affinage, dans laquelle le verre est porté à une très haute température, afin de fondre tous les grains de quartz et de faire dégager les bulles de gaz qui se trouvent dans le verre produit en dernier lieu. La durée de cette période varie avec l'espèce de verre; elle est en général de 6 à 8 heures. Lorsqu'on pense que le verre est convenablement fondu, on modère le feu pendant un certains temps, on enlève par écumage les particules riches en

1. Les défauts du verre peuvent provenir d'un mélange incomplet, d'une chaleur insuffisante lors de la fusion, d'une mauvaise composition et de variations de température lors de l'affinage. Si à l'examen microscopique on trouve dans le verre des lamelles minces de quartz entourées de silicate d'alumine réfractant fortement la lumière, ces nœuds proviennent du creuset. La présence du quartz seul indique une composition du mélange défectueuse. Si pendant l'affinage la température s'abaisse, il se produit des dévitrifications, il se sépare de la wollastonite, de l'augite et quelquefois aussi de l'acide silicique sous forme de tridimite.



alumine qui se rassemblent partiellement à la surface et l'on introduit dans le verre un cylindre creux en argile (A, fig. 648), préalablement chauffé au rouge, qui doit servir d'agitateur; ce cylindre a à peu près 10 à 12 cm. de diamètre et comme longueur la hauteur du creuset. Après avoir laissé se dégager pendant une heure environ les bulles de gaz remplissant les pores du cylindre, on procède au premier brassage. A cet effet, on introduit dans le trou quadrangulaire dont l'agitateur est muni à son extrémité supérieure évasée un crochet de fer carré B, qui est fixé au bout d'un tube refroidi intérieurement avec de l'eau. A l'aide de cet instrument, appuyé sur une poulie qui se trouve devant le four, on fait maintenant mou-

voir dans le verre sans interruption l'agitateur, en ayant soin que le mélange de la masse ait lieu aussi bien dans le sens horizontal que dans le sens vertical. Au bout d'une demi-heure, on souffle à l'aide de la canne du verrier un petit cylindre d'épreuve, afin de se rendre compte de l'état de pureté de la masse. Si le verre contient encore de petites bulles, on renouvelle cet essai toutes les trois heures, jusqu'à ce qu'on ait atteint le degré de pureté désiré. On procède alors au dernier brassage, qui suivant l'espèce du verre, dure de 3 à 5 heures. Lorsque le refroidissement est assez avancé pour que l'agitateur ne puisse plus être mu que difficilement et lentement dans la masse, on ouvre aussi rapidement que possible la porte du four, qui est généralement fermée à l'aide d'une grande brique réfractaire suspendue à un treuil, et, avec une grande pince portée par un chariot, on extrait le creuset du four, puis on le transporte sur

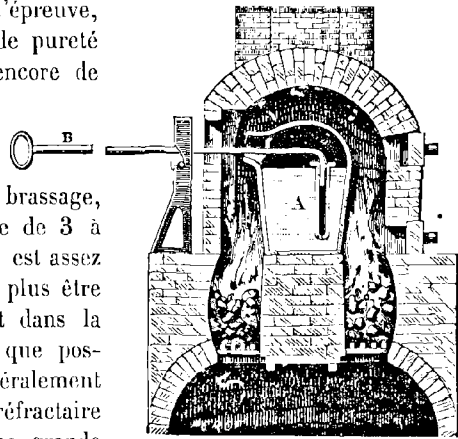


Fig. 648. — Four pour la fabrication du verre d'optique.

une brique réfractaire; là, au contact de l'air, on le laisse d'abord refroidir pendant une demi-heure à trois quarts d'heure; lorsque la mobilité de la masse vitreuse a suffisamment diminué, on transporte le creuset dans le four à recuire, dans lequel a été réchauffé le creuset employé pour la fusion suivante. Là on le laisse refroidir complètement pendant trois jours, et ordinairement pendant ce temps son contenu se partage en un grand nombre de fragments de différentes grosseurs. Les surfaces de cassure de ces fragments sont examinées avec le plus grand soin. Les parties présentant des stries sont retranchées et les morceaux obtenus, bons en apparence, sont soumis au moulage. Cette opération a pour but de donner aux blocs de verre irréguliers la forme de plaques carrées ou rondes. A cet effet, le verre est réchauffé graduellement dans des moules creux en terre réfractaire, jusqu'à ce qu'il commence à fondre, les moules étant placés dans un four long, canaliforme, dont une des extrémités est chauffée au rouge, tandis que l'autre n'est pas trop chaude pour permettre l'introduction de moules réfractaires contenant les morceaux de verre. Lorsque les moules sont remplis du verre ramolli, on les porte dans un four à recuire qui peut contenir 1 à 1,5 tonne de verre en plaques, et dans lequel on les laisse 10 à 12 jours. Après le refroidissement, les plaques de verre brutes

sont retirées des moules, puis avec du plâtre on en fixe plusieurs verticalement l'une à côté de l'autre dans un cadre en fer et ensuite on polit deux côtés des plaques, afin d'examiner l'intérieur de la masse de verre, de façon à se rendre exactement compte de son homogénéité, et les plaques présentent alors les conditions dans lesquelles la majeure partie du verre d'optique est livrée au commerce. On est satisfait, lorsque de la quantité de verre primitivement employée pour la fusion il reste en moyenne la cinquième partie en plaques utilisables.

**Strass.** — La fabrication des pierres précieuses artificielles avait déjà atteint dans l'antiquité, en Égypte et en Grèce, une grande perfection. Vers la fin du siècle dernier, cette fabrication devint une branche d'industrie particulière qui fut élevée par J. STRASSER, de Vienne, à son plus haut degré de perfection. Les progrès de la chimie l'ont maintenant poussée si loin qu'on est en état d'imiter toutes les pierres précieuses, à l'exception de l'opale.

On nomme *strass* la masse qui sert pour la préparation des pierres précieuses artificielles et les pierres précieuses elles-mêmes *pierres de strass*; celles-ci sont préparées en France avec une si grande perfection qu'elles peuvent tromper l'œil du connaisseur, et l'on doit avoir recours à la lime et à la balance hydrostatique (elles sont moins dures, mais beaucoup plus pesantes que les pierres véritables), pour s'assurer si l'on a affaire à un minéral ou à un produit artificiel. La base de toutes ces pierres précieuses est un *strass incolore*. DONAULT-WIELAND a trouvé, en analysant un strass incolore :

Silice.....	38,1
Alumine.....	1,0
Oxyde de plomb.....	53,0
Potasse.....	7,9
Borax et acide arsénieux.....	traces

Cette analyse conduit à la formule :  $(3K^2O, 6SiO^2) + 3(PbO, 6SiO^2)$ . Depuis quelque temps, on prépare aussi le strass en ajoutant du bismuth (à l'état d'oxyde ou d'azotate) et du thallium (ordinairement sous forme d'azotate.)

En colorant le strass on imite les pierres précieuses qui se rencontrent dans la nature. — La *topaze* s'obtient avec strass 1 000, antimoine 40, pourpre de Cassius 1, ou strass 100, sesquioxyde de fer 1. — Le *rubis* peut être préparé avec la topaze en fondant 1 partie de celle-ci et 8 parties de strass et maintenant dans le four la même température pendant 30 heures. On obtient un rubis moins beau avec 1 000 de strass et 23 de peroxyde de manganèse. — L'*émeraude* est la pierre la plus facile à préparer : strass 1 000, oxyde de cuivre 8, oxyde de chrome 0,2. En ajoutant une plus grande quantité d'oxyde de cuivre et d'oxyde de chrome et un peu de sesquioxyde de fer, on peut modifier la nuance verte et produire une émeraude plus foncée, qui a de l'analogie avec le *péridot*. — Le *saphir* s'obtient avec 1 000 de strass et 13 d'oxyde de cobalt pur. — L'*améthyste* se prépare avec le mélange suivant : strass 1 000, peroxyde de manganèse 8, oxyde de cobalt 3, pourpre de Cassius 0,2. — L'*aigue marine* ou *béryl* avec strass 1 000, verre d'antimoine 7, oxyde de cobalt 0,4. — L'*escarboucle* ou *grenat syrien* avec strass 1 000, verre d'antimoine 500, pourpre de Cassius 4, peroxyde de manganèse 4.

## VERRES COLORÉS ET PEINTURE SUR VERRE

**Verres colorés.** — Les *verres colorés* comprennent les verres colorés dans toute leur masse et les verres qui sont formés d'un verre incolore recouvert d'une couche de verre coloré. Cette dernière espèce de verre porte le nom de *verre doublé* ou *plaqué*. Pour préparer le verre doublé, on emploie surtout les oxydes métalliques (protoxyde de cuivre, protoxyde de cobalt, oxyde d'or, protoxyde de manganèse), qui colorent d'une manière si intense la masse de verre que celle-ci même sous une faible épaisseur serait presque complètement opaque. En enlevant par la taille, ou au moyen d'un jet de sable, dans différents endroits, la couche mince du verre coloré, on obtient des objets de verre colorés, dont l'ornementation ainsi produite est très appréciée.

La préparation du *verre doublé* ou *plaqué* (verre en tables et verre creux) s'effectue de la manière suivante : on introduit dans le four deux creusets ; dans l'un se trouve un verre incolore, dans l'autre le verre coloré, qui doit servir pour le doublage. Nous prendrons comme exemple du verre coloré en rouge par du protoxyde de cuivre et composé de verre plombeux, de protoxyde de cuivre et de protoxyde d'étain. Ce dernier s'oppose à la transformation du protoxyde de cuivre en bioxyde, qui colorerait le verre en vert. En ajoutant un peu de protoxyde de fer, on rend le verre rouge écarlate. Le verrier plonge d'abord la canne dans le verre rouge, en ayant soin de ne prendre qu'une petite quantité de la masse vitreuse ; il la plonge ensuite dans le verre incolore, et il cueille de ce dernier la quantité qui est nécessaire pour la préparation du manchon ou du cylindre. La masse de verre est ensuite travaillée comme à l'ordinaire et transformée en *verre en tables*. — Pour le doublage du *verre creux*, on transforme dans le creuset le verre rouge en petits cylindres, qui, lors du travail, sont chauffés dans le four, de manière qu'on puisse en couper des morceaux avec les ciseaux. On distingue le doublage à l'extérieur et le doublage *entre deux couches*. Dans le premier cas, on prend avec la canne une petite masse de verre blanc, et au moyen d'un outil en fer plat, on étend aussi uniformément que possible le morceau de verre rouge coupé, en ayant soin de chauffer de temps en temps la masse vitreuse. Dans le deuxième cas, on ne prend qu'une très petite quantité de verre blanc, sur lequel on étend le verre rouge, et sur celui-ci on applique une couche de verre suffisamment épaisse en plongeant la masse dans un creuset. Si, maintenant, on souffle, les deux verres se dilatent uniformément.

A ce groupe appartiennent le beau *verre métallisé* et le *verre creux avec reflet d'or*, que l'on rencontre depuis quelque temps dans le commerce ; ce dernier verre est obtenu par doublage avec du verre coloré en jaune par de l'argent.

On produit des verres colorés en rouge avec le *pourpre de Cassius*, le *protoxyde de cuivre* et le *sesquioxyde de fer*. Avec le pourpre de Cassius, on obtient, comme on l'a dit p. 41, le *verre d'or* ou *verre rubis vrai*. Le *sesquioxyde de fer* produit un rouge fréquemment employé. Pour le *verre de sélénium*, voy. p. 43.

D'après l'indication de la verrerie de SCHAFFGOTT (1889), on prépare un *verre rubis de cuivre* massif, complètement transparent et qui peut être travaillé immé-

diatement pour objets creux, en fondant dans un creuset découvert la composition suivante :

Gravier fin.....	2000 parties
Minium.....	400 —
Carbonate de potasse.....	600 —
Chaux.....	100 —
Phosphate de chaux.....	20 —
Bitartrate de potasse.....	20 —
Borax.....	20 —
Protoxyde de cuivre.....	9 —
Cendre d'étain.....	13 —

D'autres ajoutent de l'arsenic.

**Hématinone.** — Chez les anciens, on désignait sous le nom d'*hématinone* (*verre hématin*) un verre rouge employé pour les vases de luxe, les mosaïques, etc., qui a été trouvé assez fréquemment dans les fouilles exécutées à Pompéi. PETTENKOFER a préparé l'hématinone en fondant ensemble de la silice, de la chaux, de la magnésie calcinée, de la litharge, du carbonate de sodium, des cendres de cuivre et des battitures de fer (p. 10). Si, dans le mélange, on remplaçait une partie de la silice par de l'acide borique, on obtiendrait une masse qui, après le polissage, présenterait des cristallisations d'une grande beauté sur un fond rouge foncé presque noir. Le reflet bleuâtre diroïque sur fond foncé peut être comparé à la scintillation des étoiles sur un ciel sombre; c'est pourquoi PETTENKOFER a donné à ce verre boracifère le nom d'*astralite*.

**Aventurine.** — L'*aventurine* est un verre brunâtre dans lequel se trouvent disséminées des paillettes cristallines de cuivre métallique, qui lui donnent un aspect chatoyant particulier. Elle est assez facilement fusible. FRÉMY et CLEMANTOT ont préparé de la manière suivante un verre analogue à l'aventurine, qui contenait d'abondants cristaux de cuivre métallique : ils ont fondu pendant douze heures un mélange de 300 parties de verre pulvérisé, 40 parties de protoxyde de cuivre et 80 parties de battitures de fer, et ils ont abandonné la masse à un refroidissement lent. PETTENKOFER a préparé l'aventurine avec l'hématinone; dans ce but, il a mélangé avec la masse d'hématinone en fusion une quantité de limaille de fer suffisante pour réduire à peu près la moitié du cuivre qui s'y trouve contenu. Le verre récemment fondu est noir vert foncé; par un refroidissement lent, il se transforme en aventurine véritable (voy. p. 11). HAUTEFECILLE a indiqué plusieurs mélanges à l'aide desquels on peut obtenir de l'aventurine : 1° glace de Saint-Gobain 200, azotate de potassium 20, battitures de cuivre 12,5 et peroxyde de fer 6; 2° sable 150, craie 35,7, carbonate de sodium sec 80,1, carbonate de potassium 14,3, azotate de potassium 20, battitures de cuivre 12,5; 3° verre à vitres blanc 120, sable 60, carbonate de sodium 65, azotate de potassium 20, battitures de cuivre 12,5. Quand le verre est bien liquide, on ajoute 3,8 parties de fer ou de soude en poussière fine, que l'on incorpore en brassant la masse avec une tige de fer rougie. Le verre prend une coloration rouge de sang opaque, en devenant pâteux et bulleux; on arrête alors le feu et on laisse refroidir très lentement jusqu'au lendemain le creuset préalablement muni de son couvercle et recouvert de cendre.

PELOUZE a découvert que l'on peut préparer de l'*aventurine de chrome* en ajou-

tant à la composition une grande quantité de chromate de potassium, duquel il se sépare des paillettes d'oxyde de chrome. On obtient ce produit en fondant ensemble : sable 25, carbonate de sodium 10, spath calcaire 5, bichromate de potassium 2 à 4.] A. WÄCHTER avait déjà, en 1849, proposé une composition de ce genre pour couverte de la porcelaine.

Le *rubis de soufre* est préparé dans les verreries de Bohême. Une composition sans plomb pour verre blanc exige pour 100 kg. de sable quartzes très pur 10 kg. de fleurs de soufre et 1 à 2 kg. de charbon de bois. L'addition de charbon varie dans ces limites suivant l'intensité de la coloration désirée. Le mélange chargé dans le creuset, dont il ne remplit que la moitié, doit d'abord, le creuset étant couvert, être fondu complètement et affiné, avant l'introduction d'une nouvelle charge; lorsque le creuset est plein, le verre rubis est travaillé comme le verre blanc, et le réchauffage et le recuit que nécessitent les rubis d'or et de cuivre sont ici inutiles, le verre est rouge rubis après le premier refroidissement, les couleurs ne changent même pas sous l'influence de plusieurs réchauffages pendant le travail. Comme exemple d'un mélange pour verre à vitraux, pour verre en tables soufflé uni, ainsi que pour objets creux avec couleur rouge foncé, nous donnons la composition suivante :

Sable quartzes très pur.....	100 parties
Soude à l'ammoniaque calcinée.....	50 —
Marbre blanc.....	25 —
Fleurs de soufre.....	10 —
Charbon.....	1,50 —

On obtient le *jaune topaze* avec l'antimoniate de potasse ou le verre d'antimoine. La coloration en jaune par l'argent a déjà été mentionnée p. 11. On obtient le verre jaune d'or par une addition d'anhracite, le beau *jaune Anna* avec l'arséniate de sodium. — Le *jaune impérial* est obtenu avec le sulfure de cadmium. Le verre de cadmium se distingue des verres colorés au moyen de l'argent par sa coloration jaune verdâtre foncé.

L'oxyde d'uranium donne un verre avec une fluorescence *jaune verdâtre*. Le jaune tirant sur le rouge bleu est ordinairement obtenu avec le sesquioxyde de fer. Le *bleu* est produit par le sesquioxyde de cobalt, plus rarement au moyen du bioxyde de cuivre; le *vert* par le sesquioxyde de chrome, le bioxyde de cuivre, et enfin le protoxyde de fer; ce dernier, cependant, donne un verre moins vif et moins pur.

On recommande pour la préparation des *verres verts*, par exemple, les compositions suivantes :

Vert clair.		Vert Pompadour.	
Sable.....	100 parties.	Sable.....	100 parties
Potasse.....	36 —	Potasse.....	36 —
Chaux.....	14 —	Chaux.....	13 —
Salpêtre.....	1 —	Oxyde d'uranium.....	0,75 —
Oxyde d'uranium....	1,50 —	Sesquioxyde de fer, rouge.	0,78 —
Arsenic.....	0,12 —	Bioxyde de cuivre, noir...	0,38 —
		Sesquioxyde de manganèse.	0,20 —
		Arsenic.....	0,12 —

Le *violet* est donné par le sesquioxyde de manganèse (bioxyde de manganèse et salpêtre); le *noir* par une grande quantité de protoxyde de fer, notamment avec addition de bioxyde de cuivre, de bioxyde de manganèse et de protoxyde de cobalt; on obtient une belle couleur noire avec le sesquioxyde d'iridium.

Pour le *verre noir*, dit *hyalithe*, qui est employé pour bijoux de deuil, etc., on recommande la composition suivante :

Sable.....	100 parties
Minium.....	82 —
Potasse.....	38 —
Salpêtre.....	8 —
Sesquioxyde de cobalt.....	8 —
Peroxyde de manganèse riche.....	8 —
Battitures de fer.....	12 —
Bioxyde de cuivre.....	12 —
Débris de verre.....	40 à 50 —

**Verre satin.** — Pour préparer le *verre satin*, les vases soufflés en verre coloré reçoivent, par un nouveau soufflage dans un moule métallique, une sorte de relief, c'est-à-dire des cannelures, des séries de petites cavités hémisphériques, etc. On applique ensuite sur le verre coloré une couche de cristal parfaitement limpide. Ce dernier s'applique exactement sur les parties lisses et planes, mais il ne pénètre pas et ne se replie pas dans les parties creuses, qui restent sous forme de cavités remplies d'air. Lorsqu'on a terminé le vase en recourbant son bord en dehors, qu'on l'a muni de pieds et d'anses et qu'il a été recuit, la surface extérieure est attaquée *en mat*. Cela donne l'aspect satiné et les cavités remplies d'air modifient encore plus la couleur du verre. Le vert réséda, le violet héliotrope, le rouge grenat, le jaune jonquille sont les couleurs les plus recherchées de ce joli verre.

**Verre nacré.** — Le *verre nacré* est un verre de luxe, qui consiste en un verre opale clair, demi-opaque, doublé de cristal. Sous la doublure transparente, le verre opale peu foncé jette des reflets variés comme la nacre. Souvent, le verre opale offre une légère coloration bleuâtre, verdâtre, jaunâtre, et alors l'effet est encore plus beau. L'opalisation du verre nacré se produit pendant le refroidissement et le réchauffage de la masse de verre qui se trouve à l'extrémité de la canne, et le doublage est fait après que l'opalisation s'est développée. Les verres nacrés sont fréquemment travaillés par soufflage dans des moules cannelés, striés, etc., et sur leur surface diversement façonnée le chatouement multicolore produit un effet particulièrement beau.

**Peinture sur verre** <sup>1</sup>. — Si l'on dépose sur une surface de verre une masse

1. *Historique.* — Dès les temps les plus anciens, on essaya de composer des figures et autres objets avec des verres colorés, absolument comme on avait coutume de le faire avec des pierres colorées pour les carrelages romains. C'est ainsi que prirent naissance les plus anciennes peintures sur verre, qui en réalité étaient des *mosaïques de verre*, c'est-à-dire des dessins à contours limités par des lames de plomb, dont les intervalles étaient remplis avec des verres colorés. La peinture sur verre parvint en Allemagne, pendant le moyen âge, au plus haut degré de perfection, et elle se répandit dans toute l'Europe, surtout lorsque, au xiii<sup>e</sup> siècle, les styles romain et byzantin remplacèrent le style germanique. Avec le xv<sup>e</sup> siècle, les figures des saints, autrefois raides et sérieuses, se perfectionnent de plus en plus et tous les faits de l'histoire sacrée et profane sont représentés sur des panneaux

vitreuse facilement fusible, colorée avec des oxydes métalliques et réduite en poudre fine, cette masse peut, à une température modérée, à laquelle la plaque de verre n'entre pas en fusion, être fondue de telle sorte qu'elle produise une peinture extrêmement solide. Comme toutes les masses vitreuses colorées sont transparentes ou translucides, toutes les peintures sur verre sont faites pour être vues par transparence. Les couleurs sont des oxydes métalliques, qui sont en partie les mêmes que ceux que l'on emploie pour colorer le strass. Comme les couleurs produites par cuisson perdent leur pureté et leur éclat qui, notamment pour les grandes peintures sur verre, est indispensable pour rehausser l'effet, on se sert pour les draperies, pour les ciels, etc., qui nécessitent de grandes surfaces colorées, du verre coloré et doublé, et l'on produit, par cuisson de couleurs foncées convenables, les ombres nécessaires. Les peintures sur verre actuelles sont donc en réalité des combinaisons de peintures sur verre véritables et de mosaïques de verre. Ces peintures doivent uniquement à cet artifice la vivacité de leur magnifique coloration.

Les *oxydes métalliques* employés comme *couleurs* dans la peinture sur verre sont extrêmement variés. On se sert pour le *blanc* de l'oxyde de zinc et de l'antimoniate de potassium. Comme *jaune*, on emploie le jaune de Naples ou jaune d'antimoine, un mélange de sesquioxyde de fer, d'oxyde d'étain et d'oxyde d'antimoine, ou bien du chlorure ou de l'oxyde d'argent, ou un mélange de sulfure d'argent et de sulfure d'antimoine. Les chromates de plomb et de baryum donnent un *jaune clair* non transparent. Pour le *rouge*, on se sert de sesquioxyde de fer pur, de pourpre de Cassius, et d'un mélange d'oxyde d'or, d'oxyde d'étain et de chlorure d'argent. On obtient du *brun* avec du sesquioxyde de manganèse, de l'ocre jaune, de la terre d'ombre et du chromate de fer. Pour le *noir*, on emploie de l'oxyde d'iridium, de l'oxyde de platine, de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de manganèse; pour le *bleu*, de l'oxyde de cobalt ou du nitrite de potassium et de cobalt, et pour les nuances claires un mélange d'oxyde de cobalt, d'oxyde de zinc et d'alumine; pour le *vert*, de l'oxyde de chrome et du bioxyde de cuivre.

Les *flux* se composent de silice, de minium et de borax. La couleur mélangée de la manière la plus intime avec le flux est transformée en une poudre très fine, puis broyée avec un *véhicule*; on l'applique ensuite au pinceau sur le verre où elle adhère solidement; le verre étant alors porté au feu, le véhicule se volatilise complètement sans que la peinture se boursouffle ou se fende. Le véhicule maintenant employé est l'essence de térébenthine rectifiée ou épaissie; dans le premier cas, on la nomme huile claire et dans le second huile épaisse. Outre l'essence de térébenthine, on se sert aussi de l'essence de lavande, de l'essence de bergamote et de l'essence de girofle. On emploie pour la cuisson des fours à moufles.

de verre divisés en compartiments entourés de bandes magnifiquement ornementées. Cet art continua ainsi de fleurir après le moyen âge, pendant tout le xvi<sup>e</sup> siècle, jusqu'au moment où les peintres verriers tentèrent d'appliquer à la peinture sur verre les effets et l'éclairage de la peinture à l'huile. A cette époque de malentendu appartiennent les peintres verriers renommés français et hollandais du xvi<sup>e</sup> siècle. Lorsque enfin on se fut suffisamment assuré de l'impossibilité d'imiter la peinture à l'huile, la peinture sur verre tomba en décadence, mais pour renaître en Allemagne au commencement du xix<sup>e</sup> siècle.

ÉMAIL, AUTRES SORTES DE VERRES, PERLES DE VERRE,  
GRAVURE SUR VERRE, ETC.

**Émail.** — Sous le nom d'*émail*, on désignait autrefois dans la fabrication du verre une masse vitreuse incolore ou colorée qui était rendue opaque par de l'oxyde d'étain. On prépare l'émail de la manière suivante : on oxyde un alliage de 13 à 18 parties d'étain et de 100 parties de plomb en le chauffant en présence de l'air, on pulvérise l'oxyde et on le soumet à la lévigation. Le mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde de plomb (stannate de plomb) ainsi obtenu est maintenant fritté avec une masse de verre. On communique aussi au verre l'apparence de l'émail avec de l'acide arsénieux, du chlorure d'argent, du phosphate de calcium, de la cryolithe, du spath fluor, de l'aluminate de sodium et du sulfate de baryum précipité. On nomme *flux* les verres transparents (et généralement colorés) employés pour la préparation de l'émail; ils se composent généralement de 48,5 d'acide silicique, de 39,4 d'oxyde de plomb et de 12,1 de potasse.

**Verre opale et verre d'albâtre.** — Le *verre opale* est un verre laiteux, peu transparent, qui contient du phosphate de calcium. On l'emploie pour faire des abat-jour, des échelles thermométriques, etc. On l'obtient en mélangeant du verre blanc avec 10 à 20 pour 100 d'os calcinés. Après la fusion, il est tout à fait clair et transparent, mais il devient translucide et blanc laiteux à mesure qu'on le chauffe lors du travail avec la canne. La couleur blanc laiteux est d'autant plus intense qu'il a été chauffé plus souvent. On peut de cette manière colorer les verres depuis la couleur opale translucide jusqu'au blanc laiteux complet. Le verre opale a pour caractère de laisser passer la lumière avec une couleur rougeâtre.

Le *verre d'albâtre* ou *verre pâte de riz* (ainsi nommé parce que, au point de vue optique, il se comporte comme le riz) est un verre analogue au verre opale, mais qui est opaque et a un éclat beaucoup plus beau. Il n'offre pas l'aspect rougeâtre du verre préparé avec le phosphate de calcium. Le verre d'albâtre est un verre incomplètement fondu, très riche en silice, et dont l'aspect trouble est dû à des parties non dissoutes. D'après REICH (1899), la constitution de ce verre est très probablement représentée par la formule :  $14 \text{Al}^2\text{F}^6 \cdot 7\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 60 \text{SiO}^2$ . On emploie pour la préparation du verre d'albâtre la même composition que pour le cristal; aussitôt que la masse est fondue, on cueille le verre et on le mouille. Lorsqu'une nouvelle charge a été fondue, on y ajoute le verre mouillé et froid, ce qui refroidit la masse, et aussitôt que le verre est fondu, on le travaille à une température aussi basse que possible. Les particules non dissoutes de la masse du verre, qui produisent l'aspect trouble, ne doivent être que microscopiques et non des graviers ou des bulles faciles à distinguer nettement. Un réchauffage fréquent du verre d'albâtre en augmente l'opacité, parce que celle-ci est due essentiellement à un processus de dévitrification. Les compositions suivantes méritent d'être recommandées :

1. *Verre d'albâtre.*

Sable quartzeux de Hohenbocka.....	100 kg.
Carbonate de potasse (à 95 p. 100).....	40
Borax.....	5
Talc.....	5
Débris de verre d'albâtre, à volonté.	



## II. Verre d'albâtre.

Sable quartzeux de Hohenbocka.....	100 kg.
Carbonate de potasse (à 95 p. 100).....	43
Sulfate de potassium.....	4,5
Guano calciné.....	5,7
Débris de verre d'albâtre, à volonté.	

En ajoutant des oxydes métalliques colorants, on obtient des verres pâte de riz diversement colorés; les plus usités sont les suivants : *Turquoise*, 720 gr. de bioxyde de cuivre pur ajoutés à un des mélanges pour verre albâtre; *Chrysoprase* ou *vert perroquet*, obtenu par addition de 480 gr. de bioxyde de cuivre pur et d'uranate de soude jaune clair; *Béryl* ou *émeraude*, 750 gr. de bioxyde de cuivre pur et 280 gr. d'uranate de soude jaune clair. — Une forte addition de cendre d'os, de guano calciné ou de substances analogues donne les verres opale, dont les blancs sont connus sous le nom verres laitieux, ceux qui sont colorés par de petites quantités d'oxydes métalliques étant désignés sous différents noms, comme, par exemple, les verres *aurore*, *isabelle*, *céleste*, *céladon*, *brun Bismarck*, *gris nouveau*, etc. Voici deux compositions pour verre laitieux :

I. Sable quartzeux très pur.....	100 kg.
Carbonate de potasse (à 95 p. 100).....	40
Guano calciné.....	25
Sulfate de potassium.....	4,5
Débris de verre laitieux, à volonté.	
II. Sable quartzeux très pur.....	100 kg.
Carbonate de potasse (à 95 p. 100).....	35
Cendre d'os.....	27
Borax.....	5
Minium.....	5

**Verre de cryolithe.** — Le *verre de cryolithe (hot-cast-porcelain)* s'obtient, d'après WILLIAMS, en fondant la composition suivante :

Silice.....	67,19 p. 100
Cryolithe.....	23,84 —
Oxyde de zinc.....	8,97 —

Un verre de cryolithe autrichien contenait, d'après WEINREB (1885) :

Acide silicique.....	78,00 p. 100
Alumine.....	3,12 —
Oxyde de fer.....	traces —
Protoxyde de manganèse.....	traces —
Chaux.....	3,87 —
Soude.....	9,46 —
Potasse.....	4,35 —
Fluor.....	3,77 —

FISCHER recommande les compositions suivantes pour *verre au fluorure de calcium* :

	I	II	III
Sable.....	100	100	100
Spath fluor.....	20	20	20
Feldspath.....	36	34	80
Carbonate de soude.....	16	20	20
— de potasse.....	12	8	6
Salpêtre.....	6	5	3
Minium.....	6	5	5
Cryolithe.....	—	6	—
Hydrate d'alumine.....	—	—	8

Suivant FISCHER, le fluorure d'aluminium contenu dans la cryolithe est le seul élément essentiel pour l'opacification du verre et il doit être considéré comme l'agent opacifiant de la cryolithe.

[On obtient également de très beaux verres avec les compositions suivantes, dont la première contient de la cryolithe naturelle et la seconde de la cryolithe dite artificielle :

I. Sable.....	100 kg.
Carbonate de soude.....	20
Carbonate de potasse.....	6
Cryolithe.....	16
Carbonate de chaux.....	6
Anhydride arsénieux.....	1
II. Sable.....	100 kg.
Carbonate de potasse.....	10
— de soude.....	14
Azotate de potasse.....	2
Cryolithe artificielle	{ Fluorure de sodium..... 10 Alumine..... 14 Oxyde de zinc..... 3

Avec la cryolithe artificielle, le verre revient à un prix plus élevé.]

**Verre mousseline.** — Le *verre mousseline* est un verre à vitres ornementé en blanc mat au moyen d'un fond opaque. Le verre doit son aspect mat à une couche frittée de cristal plombeux, ou bien le mat est obtenu avec une mince couche d'émail. La composition de l'émail belge est formée de : sable, 100 p.; minium, 110 p.; fragments de cristal, 110 p.; borax (déshydraté), 35 p.; cendres d'étain, 25 p. [On fabrique également, pour la décoration des vestibules, des salles de bains et autres chambres comportant un certain luxe, des verres mousseline uniformément colorés ou à plusieurs couleurs. Le *verre tulle* ou *dentelle* est aussi un verre à vitres, sur lequel on a reproduit en blanc mat les dessins formés par les parties à jour d'une pièce de tulle ou de dentelle.]

**Verre agate et verre craquelé** — Le *verre agate* s'obtient en chauffant ensemble jusqu'à consistance pâteuse des morceaux de verre diversement colorés; on brasse ensuite la masse et on la travaille immédiatement.

Le *verre craquelé* présente à sa surface des dessins irréguliers formés par des fissures naturelles. Pour produire ces fissures, on plonge dans l'eau froide l'objet

de verre achevé et encore rouge; en chauffant l'objet, on rend les bords des fissures non coupants et en le soufflant on ouvre celles-ci, de telle sorte que le tout a l'aspect d'une masse de glace en fusion. En outre, les saillies qui sont laissées entre les fissures sont quelquefois polies grossièrement.

**Verre irisé.** — Depuis 1872, on rencontre dans le commerce des objets en verre dont la surface reflète les couleurs de l'arc-en-ciel. Ce verre irisé a été préparé pour la première fois par BRIANCHON, qui, dans ce but, recouvrait les objets (presse-papier, verres à boire, etc.) avec une couche de flux d'oxyde de bismuth aurifère assez mince pour rester presque invisible à la lumière transmise, mais pour montrer les couleurs de l'arc-en-ciel à la lumière réfléchie. D'après WEISSKOPF, on peut, par l'action des vapeurs de chlorures à haute température, obtenir du verre irisé, mais dans les verreries autrichiennes on emploie pour les objets polis une mince couche d'or.

**Verre incrusté.** — Pour produire des *incrustations* dans le verre, on renferme des objets en relief faits avec de l'argile blanche peu cuite et non vernie ou avec de la stéatite, entre des couches de verre plombéux placées encore rouges l'une sur l'autre. L'objet en relief prend alors le même aspect que s'il était en argent mat. Ce reflet, semblable à celui de l'argent, est dû à la mince couche d'air qui se trouve entre la surface de l'argile et le verre. Si la couche supérieure du verre a une couleur jaune convenable, l'objet en relief prend l'aspect de l'or mat. Le verre satiné est analogue (p. 58).

**Verre filigrané.** — On désigne sous le nom de *verre filigrané* les objets de verre dans lesquels on observe des filets opaques blancs ou colorés parallèles les uns aux autres ou se croisant comme les fils d'un tissu. Pour fabriquer le verre filigrané, on plonge des baguettes de verre opaque ou coloré dans du verre transparent et on les étire aussi minces qu'on veut les avoir pour leur emploi ultérieur. On réunit aussi plusieurs baguettes ensemble et on les étire en un fil dans lequel plusieurs filets courent parallèlement les uns aux autres. Si l'on tord ce fil comme une corde, les filets s'enroulent en spirale en demeurant parallèles et semblent se croiser, ce qui donne à l'ensemble tout à fait l'aspect d'un tissu lâche. Si l'on réunit un certain nombre de ces baguettes de manière à former un cylindre assez élevé, on a un vase qui, avant d'être achevé, peut encore être tordu dans sa totalité; de telle sorte que les fils forment à leur tour des spirales autour de la périphérie du vase. Si l'on prend deux de ces tubes, qui sont tordus en sens contraire et dont les dimensions sont telles qu'ils peuvent être introduits l'un dans l'autre, si on les chauffe et si on en forme un vase, celui-ci prend l'aspect d'un tissu fin et régulier; mais comme les petites baguettes ne se touchent que dans les points saillants, et que, d'un autre côté, une petite quantité d'air est renfermée dans les parties situées plus profondément, air qui se dilate uniformément sous l'influence de la chaleur, il se produit aux points de contact de petites bulles d'air sphériques, qui contribuent beaucoup à l'embellissement de l'effet du tout. La présence des bulles d'air constitue le caractère du *verre réticulé*, qui contient dans son épaisseur un tissu réticulé formé de petites bulles d'air.

**Millefiori.** — Les millefiori sont des objets de verre semblables à des mosaïques (presse-papier, manches de couteaux, pommes de cannes, etc.), qui contiennent, enfermés dans une enveloppe de cristal, des dessins colorés de diverses manières. La préparation des millefiori, de même que celle du verre filigrané, repose sur ce

fait qu'une baguette de verre à l'état pâteux peut, sans altération de sa forme ronde ou anguleuse, être étirée aussi mince qu'un cheveu et même encore plus fine. Si l'on mabre, par exemple, une baguette de verre rouge et si on la plonge ensuite successivement dans du verre blanc, bleu et vert, la section transversale de la baguette offrira un noyau rouge entouré d'anneaux blancs et verts. Si cette baguette ronde, lorsqu'elle a été chauffée, est comprimée sur sa circonférence à des distances régulières au moyen d'un instrument de fer, il se formera dans sa coupe transversale une étoile contenant un disque rouge entouré de lignes en zigzags colorées.

**Perles de verre.** — On distingue les *perles massives* ou fondues et les *perles creuses* ou soufflées.

*Perles massives.* — Elles portent aussi le nom de *perles de Venise*, parce qu'autrefois c'était surtout à Venise qu'on les fabriquait. Pour la préparation des petites perles de Venise, on se sert de petites baguettes de verre creuses ou tubes fabriqués dans les verreries de l'île de Murano, près Venise; ces tubes ont un diamètre extérieur égal à 4 cm. environ, et leur diamètre intérieur est à peu près le tiers ou le quart du premier. Les tubes se composent soit de verre blanc et de verre opale coloré, soit d'émail préparé avec de l'oxyde d'étain, que l'on peut colorer de toutes les manières avec des oxydes métalliques (voy. p. 55).

Pour faire les perles de verre avec ces tubes, on coupe ceux-ci en petits morceaux qu'on introduit dans un vase où se trouve de la poudre de charbon; on les brasse avec la poudre, afin que celle-ci remplisse leur cavité et s'oppose ainsi à ce que cette dernière ne vienne à se boucher sous l'influence de la chaleur. On les met ensuite dans un vase de fer à fond plat, large et chauffé presque jusqu'au rouge, et on les brasse sans interruption avec une spatule en fer, de façon que les angles aigus s'arrondissent. Dans la plupart des fabriques, les petits morceaux de verre sont maintenant arrondis dans un appareil semblable à un tambour pour griller le café, que l'on tourne au-dessus d'un foyer. Avant d'introduire les morceaux de verre dans ce tambour, l'ouvrier les dépose d'abord dans un mélange désigné sous le nom de *siribiti*, et formé de chaux et de charbon broyés en une poudre très fine et légèrement humectés avec de l'eau. En brassant avec soin avec les mains, les cavités des perles se remplissent avec ce mélange. En outre, afin d'empêcher l'adhérence des perles entre elles dans le tambour, on les mélange avec un sable fin, mais très difficilement fusible, qui se trouve en grande quantité sur les bords de l'Adriatique.

*Perles creuses.* — Les *perles creuses* ou *soufflées* ont été découvertes en 1656 par un fabricant de chapelets français nommé JAQUIN. Ce dernier remarqua que lorsqu'on lavait des ablettes (*Cyprinus alburnus*) avec de l'eau, celle-ci, après avoir été abandonnée au repos, donnait un dépôt, composé des écailles de ces poissons, qui possédait le plus bel éclat nacré. Cette observation fut le point de départ de la fabrication des perles artificielles. JAQUIN enleva les écailles aux ablettes, et il nomma le mélange de ces écailles avec de l'eau *essence d'Orient*. Primitivement, on recouvrait avec cette essence de petites boules de plâtre ou d'une autre pâte durcie, mais plus tard on recouvrit intérieurement avec de l'essence d'Orient de petites sphères de verre mince et c'est ainsi que l'on prépare encore aujourd'hui les perles fausses.

Les perles sont obtenues en soufflant de petites boules avec des tubes de verre

de diverses grosseurs. Ces boules sont ensuite percées de deux trous dont l'un se fait au centre inférieur de la perle par le seul soufflé de l'ouvrier; l'autre se trouve naturellement formé par le creux du tube au moment où la perle est séparée au moyen d'un petit coup sec. Lorsque les perles sont achevées, on recouvre leur face intérieure avec de l'essence d'Orient, que l'on y souffle à l'aide d'un tube de verre étiré en une pointe fine; on imprime ensuite à la perle un mouvement de rotation, afin que le liquide se répande partout. Il faut plus de 8 000 poissons pour obtenir 1 kg. d'écaillés et celles-ci ne fournissent pas tout à fait 120 gr. d'essence d'Orient, de sorte que 40 000 poissons sont nécessaires pour produire 1 kg. d'essence.

D'après HECKER (de Petersdorf), on prépare de la manière suivante une *mosaïque de perles* : on exécute d'abord la mosaïque sous forme d'une broderie de perles, on fixe celle-ci par sa face antérieure à l'aide de mastic ou d'émail sur l'objet à orner et, si l'on a employé du mastic, on détruit par le feu, après le durcissement de ce dernier, le tissu et les fils de la broderie; si, l'on s'est servi d'émail, on fixe les perles en cuisant celui-ci et ensuite on brûle le tissu et les fils de la broderie. Les ornements ainsi produits sont très belles.

**Gravure sur verre.** — L'art de la gravure sur verre a été découvert en 1670 par SCHWANKHARDT (ou SCHWANHARD), de Nuremberg. On ne peut pas employer pour graver le verre le fond qui sert ordinairement pour les métaux, parce qu'il est détruit par l'acide fluorhydrique liquide dont on se sert pour la gravure. D'après la méthode de PUL., le fond le plus convenable se compose d'une dissolution dans l'essence de térébenthine d'un mélange fondu d'asphalte et de blanc de baleine, ou d'un mélange de 1 partie d'asphalte, 1 partie de colophane et d'une quantité d'essence de térébenthine suffisante pour que la masse ait à peu près la consistance d'un sirop. La plaque de verre étant recouverte avec l'un de ces fonds, on fait jusqu'au verre sur ce vernis le dessin que l'on veut reproduire, puis on entoure la plaque d'un bord de cire ou de règles de bois enduites de cire afin que l'acide fluorhydrique ne puisse pas déborder; on verse de l'acide sur la plaque et on le laisse jusqu'à ce que les traits les plus fins aient acquis la profondeur nécessaire. On lave ensuite la plaque gravée, puis on la chauffe et on la traite par l'essence de térébenthine pour la débarrasser du fond.

La *gravure du verre*<sup>1</sup> dans un but décoratif s'effectue également au moyen de l'acide fluorhydrique. [A cet effet, on procède de la manière suivante : on plonge dans un bain d'acide fluorhydrique les objets à graver, après avoir recouvert d'un corps inattaquable par cet acide (*encre grasse*) les parties qui doivent être réservées. Pour faire ces réserves, c'est-à-dire pour décalquer sur l'objet le dessin qu'on veut réserver, on imprime celui-ci sur une feuille de papier mince avec une encre grasse (composée de bitume 3 p., d'acide stéarique 2 p. et d'essence de térébenthine 3 p.), on mouille la feuille et on l'applique sur le verre à graver; l'encre adhère au verre, tandis que le papier peut être enlevé très facilement. Au sortir du bain d'acide fluorhydrique, les objets sont lavés dans une lessive alcaline ou dans de l'essence de térébenthine, afin d'enlever la réserve.]

D'après TESSIÈRE DU MOTAY, la meilleure manière de produire l'acide fluorhydrique

1. [Avant la découverte de la gravure à l'acide fluorhydrique, ou *gravure chimique*, le verre était gravé à l'aide de meules verticales mues par le pied de l'ouvrier.]

consiste à se servir d'un mélange composé de 250 gr. de fluorhydrate de fluorure de potassium, 1 litre d'eau et 250 gr. d'acide chlorhydrique ordinaire; on plonge dans ce bain les objets à graver. Pour la gravure et l'écriture mates sur verre, KESSLER recommande une solution de fluorure d'ammonium, qui effectivement est

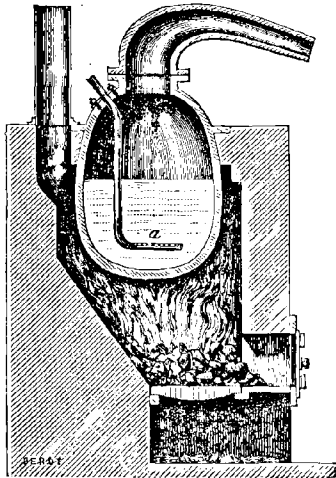


Fig. 649. — Appareil pour la préparation de l'acide fluorhydrique.

tout à fait convenable pour l'étiquetage des flacons, des bocaux, des tubes, etc. — [Pour préparer en grand l'acide fluorhydrique destiné à la gravure du verre, on chauffe jusqu'au rouge sombre, dans une cornue en fonte (fig. 649), un mélange de 100 kg. de fluorure de calcium en poudre, 170 kg. de sulfate de calcium et 200 kg. d'acide sulfurique à 60° B. L'acide qui prend naissance est condensé dans un serpentin en plomb plongeant dans l'eau froide et conservé pour l'usage dans des flacons en gutta-percha ou en plomb. Lorsque la distillation est terminée, on laisse refroidir l'appareil et on y fait passer un courant de vapeur par le tube en fer  $\alpha$ , afin d'expulser les vapeurs acides qui restent encore dans la cornue. Le chapiteau étant enlevé, on retire la pâte qui reste au fond de la cornue. L'addition du sulfate de chaux a pour but de préserver la cornue d'une altération trop rapide. — L'acide ainsi préparé

contient environ 400 gr. d'acide fluorhydrique par litre et marque 20° au pèse-sel.]

D'après REINITZER (1886), on emploie exclusivement pour la *gravure du verre en mat* des solutions de fluorures alcalins acides. Afin que le mat soit gravé en des tons différents, pour pouvoir produire des images, par exemple des paysages, on grave en mat deux fois successivement le même point. Une seule gravure donne un ton plus clair, et pour des tons encore plus clairs, la surface gravée une fois est gravée encore en clair une ou plusieurs fois, jusqu'à neuf fois, avec une solution aqueuse étendue d'acide fluorhydrique. Si l'on examine au microscope, à un grossissement modéré, une plaque de verre gravé une fois, on voit une série très régulière de cavités et de saillies qui ont la forme de cristaux. Sur le bord de la surface mate ceux-ci sont plus clairsemés, mais ils sont mieux formés, de sorte qu'on peut plus facilement reconnaître leur forme. La figure 650 représente, à un grossissement de 450 diamètres, le bord d'une pareille gravure. Les cristaux prédominants sont hexagonaux et ils ressemblent complètement à ceux du silicofluorure de sodium. Mais on obtient en outre des cristaux rectangulaires allongés, tout à fait analogues à ceux du silicofluorure de calcium. Par les phénomènes qui se produisent lorsqu'on élève ou abaisse le tube du microscope, on peut déjà s'assurer facilement que les figures cristallines produites par la gravure sont en relief. On peut constater ce fait avec une certitude encore plus grande en étendant sur la plaque mate de l'encre de Chine et en frottant ensuite la surface noircie avec de la moelle de sureau ou du liège. Si maintenant on examine la plaque au microscope, toutes les parties qui se trouvent entre les figures cristallines paraissent colorées, tandis que celles-ci sont

incolores. Il résulte de là que, par l'action du fluorure alcalin et de l'acide fluorhydrique libre sur le verre, il se forme du silicofluorure de sodium et du silicofluorure de calcium, qui se séparent à l'état cristallin en formant le fond de la gravure, tandis que les intervalles sont mordus par l'acide fluorhydrique libre. L'acide silicique et le calcium sont empruntés au verre, le sodium en majeure partie au bain de gravure et une petite portion également au verre.

Relativement aux proportions dans lesquelles sont mélangées les substances composant les bains, on ne peut naturellement donner d'indications précises que lorsque l'on emploie pour la gravure du verre de même composition. Mais, pour la pratique, il suffit de prendre pour base une formule approximative du verre, par exemple  $R^2Si^3O^7$ , dans laquelle R désigne un métal monovalent. La réaction a alors lieu d'après l'équation suivante :

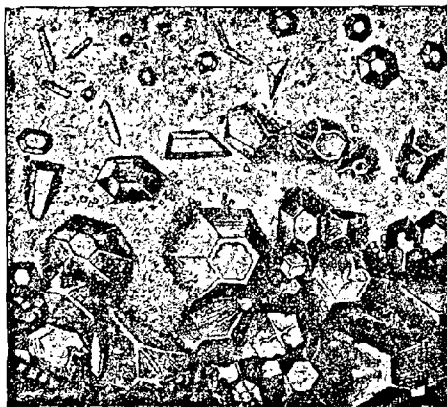
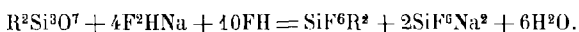
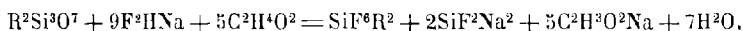


Fig. 650. — Action de l'acide fluorhydrique sur une plaque de verre.



Il est évident, d'après cela, que pour utiliser complètement le fluorure de sodium, une quantité considérable d'acide fluorhydrique libre doit être présente. Comme cet acide fluorhydrique pourrait avoir une action nuisible, il est plus avantageux de transporter le rôle de la neutralisation des bases sur un autre acide. L'acide acétique est particulièrement convenable pour cela, et cela parce qu'il ne décompose pas les fluorures alcalins acides et que, par suite, il ne peut pas mettre en liberté leur acide fluorhydrique. La réaction a alors lieu d'après l'équation suivante :



On voit que, dans ce procédé, il ne peut jamais y avoir d'acide fluorhydrique libre et que la solubilité du silicofluorure est diminuée par l'acétate de sodium produit. Cette dernière équation montre également que le rapport entre le fluorure de sodium et l'acide acétique est 93 : 50 ou approximativement 9 : 5. Si, au lieu du fluorure de sodium neutre, on prend le fluorure acide, on obtient le rapport 9 : 10. En se basant sur la réaction de la deuxième équation, un bain de gravure devrait avoir la composition suivante : acide fluorhydrique 30 parties en poids (à 50 p. 100), acétate de sodium 17 p. et soude calcinée 9 p. ou cristallisée 23,4 p. La gravure en mat avec l'acide fluorhydrique gazeux donne des mats tout à fait dépourvus d'uniformité et est, par suite, tout à fait impropre pour produire des surfaces mates, et c'est tout au plus si on peut l'employer pour graver des dessins.

**Gravure du verre au moyen du sable.** — TILGHMAN se sert pour graver le verre d'un jet de sable projeté avec force sur la surface de l'objet à graver. Le sable

est poussé au moyen d'un courant d'air ou d'un jet de vapeur. Celle-ci s'échappe par un tuyau B (fig. 651), dont l'extrémité inférieure se trouve dans l'axe du tube C, par lequel s'écoule le sable A. Par la force du courant de vapeur, le sable est lancé

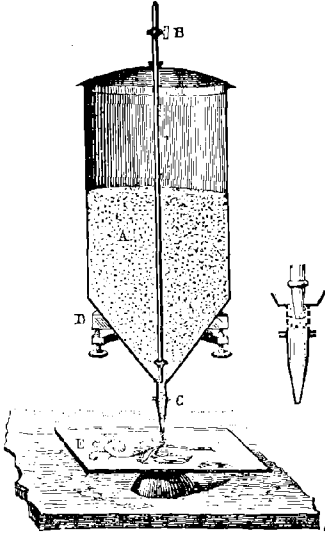


Fig. 651. — Appareil pour la gravure du verre au moyen du sable.

contre la surface à graver E. Tandis que les matières dures et cassantes sont corrodées par le jet de sable ainsi produit, les corps élastiques opposent à l'action corrodante du sable une très grande résistance. Il résulte de là qu'il est possible, en employant des patrons de caoutchouc, de fer ductile, etc., de graver des figures quelconques correspondant aux parties laissées libres par les patrons. Si l'on fait sur verre le négatif d'un dessin à la gélatine bichromatique, les parties de l'enduit gélatineux qui restent après le lavage de la plaque exposée à l'action de la lumière forment un patron, qui permet de graver à l'aide d'un jet de sable les parties du verre mises à nu.

**Émaillage du fer.** — L'émaillage du fer a pris depuis quelque temps une grande importance. On applique d'abord généralement un émail de fond, qui est destiné à recouvrir le fer d'une couche vitreuse, ayant pour but d'empêcher l'oxydation du métal pendant la cuisson et

de dissoudre la couche d'oxyde qui se trouve sur ce dernier. Sur cet émail de fond, on peut maintenant appliquer par fusion l'émail véritable, sans que l'on ait à craindre que la couleur de ce dernier soit altérée par absorption d'oxyde de fer, et en même temps il empêche le contact de l'émail stannifère avec le fer, par conséquent la réduction de l'oxyde d'étain. L'émail de fond rend donc plus facile l'obtention de l'émail sans défauts et il ne peut pas être évité lorsqu'on se sert d'émail stanneux, tandis qu'un émail sans étain, comme par exemple, un émail contenant de la cendre d'os, peut très bien être appliqué sur le fer sans émail de fond.

D'après les expériences de PETRIK, la composition de l'émail peut être modifiée de la manière suivante, s'il se montre défectueux. Lorsque l'émail se détache du fer, ou lorsque la tôle mince se courbe du côté non émaillé, c'est-à-dire lorsque la dilatation du verre sous l'influence de la chaleur et par suite sa contraction lors du refroidissement sont plus faibles que celles du fer, on peut faire disparaître ce défaut de l'émail de différentes manières : 1° en augmentant l'acide silicique, tout en conservant les proportions des autres substances; le verre devient plus difficilement fusible; 2° en remplaçant partiellement l'acide borique par de l'acide silicique; le verre est rendu plus difficilement fusible; 3° en remplaçant partiellement, dans les verres plombeux, l'oxyde de plomb par des alcalis ou des oxydes des métaux alcalino-terreux; dans les verres sans plomb, en augmentant la proportion des métaux alcalins et terreux aux dépens de l'acide silicique; les alcalis rendent le verre plus facilement fusible, les métaux terreux plus difficilement fusible; 4° en remplaçant partiellement les oxydes des métaux terreux par des alcalis; le verre est



rendu plus facilement fusible; 5° en remplaçant partiellement l'acide borique par des alcalis; les deux substances rendent le verre plus facilement fusible; 6° en remplaçant partiellement l'oxyde d'étain par de la cendre d'os. — La quantité de l'oxyde d'étain ajouté au verre et celle de la cendre d'os devraient au moins être modifiées, parce que, suivant la qualité de l'émail qu'il s'agit de préparer, une teneur déterminée en ces substances est nécessaire.

Si l'émail se fendille, c'est-à-dire si la dilatation du verre et par conséquent aussi sa contraction sont plus grandes que celles du fer, le défaut peut être diminué par l'un des moyens suivants : 1° en diminuant la teneur en acide silicique, tout en conservant les proportions des autres éléments, le verre devient plus facilement fusible; 2° en remplaçant partiellement l'acide silicique par de l'acide borique, le verre est rendu plus facilement fusible; 3° en remplaçant partiellement, dans les verres plombés, les alcalis ou les métaux terreux par de l'oxyde de plomb; dans les verres sans plomb, en remplaçant partiellement les alcalis ou les métaux terreux par de l'acide silicique, le verre devient ordinairement plus facilement fusible; 4° en remplaçant partiellement les alcalis par les oxydes des métaux terreux, le verre est rendu plus difficilement fusible; 5° en remplaçant partiellement les alcalis par de l'acide borique, les deux substances rendent le verre facilement fusible; 6° en remplaçant partiellement la cendre d'os par de l'oxyde d'étain.

Pour les objets de luxe, pour les poêles, ainsi que pour tous les ustensiles qui n'ont pas de contact avec des dissolvants, mais qui ne doivent être préservés que contre l'oxydation, on prendra donc les émaux plombés les plus facilement fusibles, tandis que les *ustensiles de cuisine* seront généralement émaillés avec des verres sans plomb, et l'on emploiera les émaux les plus résistants pour les ustensiles en usage dans les *laboratoires* et l'*industrie chimique*.

L'émail suivant, qui est un verre plombé transparent, que l'on peut colorer par les moyens ordinaires avec des oxydes métalliques, s'est montré très résistant :

Oxyde de plomb (PbO).....	30,8
— de sodium (Na <sup>2</sup> O).....	18,5
Acide silicique (SiO <sup>2</sup> ).....	47,1
— borique (B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ).....	3,6

En ajoutant de l'oxyde de calcium, de l'oxyde de magnésium ou de l'alumine, on peut obtenir des émaux plus durs.

Pour émail plombé blanc, on peut prendre la composition suivante :

Oxyde d'étain (SnO <sup>2</sup> ).....	15,4
— de plomb (PbO).....	15,4
— de sodium (Na <sup>2</sup> O).....	18,5
Acide silicique (SiO <sup>2</sup> ).....	47,1
— borique (B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ).....	3,6

et comme émail de fond :

Oxyde de plomb.....	32,4
— de sodium.....	6,1
Acide silicique.....	58,1
— borique.....	3,4

Pour les émaux sans plomb, on n'emploie ordinairement comme émail de fond qu'une fritte de quartz et de borax, moulue avec du quartz, du kaolin et du feldspath. *ПЕРЛЫ* emploie comme émail de fond un borosilicate de sodium et de calcium, qui, lors de la mouture, résiste mieux à l'action dissolvante de l'eau que le borosilicate de sodium ordinairement employé; par exemple :

Acide silicique.....	63,3	ou	Acide silicique....	63,3
— borique.....	7,8		— borique.....	7,8
Oxyde de sodium.....	18,5		Oxyde de sodium.....	18,5
— de calcium.....	10,4		— de calcium.....	5,2
			Alumine.....	5,2

L'émail sans plomb de la composition suivante :

Oxyde d'étain.....	30,8
— de sodium.....	18,5
Acide silicique.....	36,7
— borique.....	14,0

couvre bien en couches minces, mais il est plus cher, à cause de sa teneur élevée en étain. Pour les usages ordinaires, une teneur en oxyde d'étain de 13 p. 100 sera suffisante; par exemple :

Oxyde d'étain.....	15,4
— de sodium.....	18,5
Acide silicique.....	52,1
— borique.....	14,0

L'emploi de la cendre d'os mérite d'être recommandé, car celle-ci donne des émaux résistants, qui ne reviennent pas à un prix élevé. Voici, comme exemples, quelques compositions d'émaux avec cendre d'os :

	I	II	III
Cendre d'os.....	30,8	15,4	7,7
Oxyde d'étain.....	—	15,4	7,3
— de sodium.....	18,5	18,5	18,5
Acide silicique.....	36,7	36,7	52,5
— borique.....	14,0	14,0	14,0

Tous ces émaux adhèrent bien; le premier peut être appliqué directement sur le fer, sans émail de fond.

[Les objets à émailler sont d'abord chauffés au rouge, afin de détruire les matières grasses qui y adhèrent; l'opération est pratiquée dans les mouffles où a lieu la fusion de l'émail; au sortir des mouffles, on débarrasse le fer de l'oxyde qui s'est formé et à cet effet on décape l'objet dans un bain acide formé de 1 vol. d'acide chlorhydrique et de 2 vol. d'eau, ou d'acide sulfurique étendu. Dès que le métal est devenu brillant, on le lave à grande eau, on le polit avec du sable, puis on le passe dans une solution chaude de carbonate de sodium, afin d'enlever les dernières traces d'acide, et on le sèche rapidement. Suivant la forme de l'objet, l'émaillage a lieu par trempage ou par arrosage. L'émail étant appliqué, on sèche les pièces et on cuit dans des mouffles.]

## CÉRAMIQUE OU FABRICATION DES POTERIES

## NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES ARGILES

**Formation de l'argile.** — Les feldspaths forment à côté du quartz et du mica un élément essentiel des roches granitiques, gneissiques et porphyroïdes. Lorsque le feldspath de potassium (*orthose*),  $K^2Al^2Si^6O^{18}$ , se décompose sous l'influence des agents atmosphériques, du silicate de potassium devient libre et est entraîné par l'eau; mais une partie étant aussi décomposée par l'acide carbonique, de l'acide silicique se sépare, tandis que du carbonate de potassium se dissout. Par suite de cette décomposition, de l'acide silicique non combiné (soluble dans la potasse) est toujours mélangé au résidu, et c'est cet acide qui quelquefois a donné lieu à la formation de l'opale, de la calcédoine et du quartz agate grossier (*hornstein infusible*). Le silicate d'aluminium qui reste constitue l'*argile*. Si le silicate d'aluminium se trouve à côté d'acide silicique sur le lieu de sa formation sous forme d'un résidu qui ne peut plus être décomposé par les agents atmosphériques, on le nomme *argile primaire*. La plus importante de toutes ces argiles est le *kaolin* ou *terre à porcelaine*; pétri avec de l'eau, le kaolin ne donne qu'une pâte très peu élastique; mélangé avec du quartz, du mica, etc., il forme des amas dans le terrain primitif, ce qui démontre sa formation aux dépens du feldspath d'un granit, d'un porphyre, etc. — Lorsque l'argile a été entraînée par les eaux et a été ainsi soumise à une préparation mécanique naturelle, les éléments étrangers les plus volumineux se séparent et les véritables éléments de l'argile se déposent à l'état concentré et dans un grand état de division; c'est ainsi que se forment les argiles des dépôts *secondaires*, argiles qui donnent avec l'eau une masse plastique.

Les gisements connus où l'on trouve de la terre à porcelaine sont les suivants : 1° dans le royaume de Bavière, à Aschaffembourg, Stollberg, Diendorf, Oberedsdorf, Schwefelgosse, Brand, Niederlamitz, Göpfersgrün; 2° dans le royaume de Prusse, à Morl et Trotha près de Halle; 3° dans le royaume de Saxe, à Seilitz près Meissen; 4° en Autriche-Hongrie, à Brenditz, Zedlitz, Prinzdorf; 5° en France, à Saint-Yrieix près de Limoges (gneiss décomposé), aux Pieux près de Cherbourg, à Louhossoa dans les Basses-Pyrénées; 6° en Angleterre, Saint-Austle en Cornouailles (Le *cornish stone*, qui dans les districts argileux de l'Angleterre joue un grand rôle, est de la pegmatite à demi décomposée; il se rencontre à Tregoning-Hill près de Holstone); 7° en Russie; 8° en Chine et au Japon; 9° aux États-Unis, notamment en Pensylvanie et à New Jersey.

[On distingue trois variétés de kaolins : le *kaolin caillouteux*, qui est grenu, friable, à grains partie quartzeux et durs, partie argileux et tendres; le *kaolin sablonneux*, qui est friable, très maigre au toucher et dans lequel le quartz est à l'état de sable très fin; enfin le *kaolin argileux*, qui est moins friable et fait directement avec l'eau une pâte assez liante.]

**Propriétés de l'argile.** — La *couleur*, la *plasticité* et la *résistance au feu* sont des propriétés de l'argile importantes à considérer au point de vue des applications industrielles de cette substance.

L'argile pure est blanche; les autres couleurs sont dues à la présence de matières

étrangères. L'argile blanche contient quelquefois de petites quantités de protoxyde de fer, et après la calcination elle devient jaunâtre ou rougeâtre; celle qui est colorée et dont la coloration tient à la présence de substances organiques devient au contraire fréquemment blanche lorsqu'on la calcine, et cela par suite de la volatilisation des matières étrangères. Les autres argiles colorées changent de couleur lorsqu'on les chauffe au rouge et deviennent rougeâtres ou jaune rougeâtre.

L'argile absorbe l'eau avec avidité et forme avec ce liquide une masse tenace, qui peut être pétrie et moulée (qui est *plastique*). C'est le sable qui nuit le plus à la plasticité d'une argile; la chaux est moins nuisible, et l'oxyde de fer l'est moins que toute autre substance. Les argiles qui sont plastiques à un haut degré sont appelées *grasses* et *longues* (parce que, lorsqu'elles sont pétries avec de l'eau, elles sont onctueuses au toucher, et peuvent être étirées sans se rompre au premier effort); les argiles *maigres* et *courtes* sont rudes au toucher ou se rompent facilement et ne possèdent qu'une faible plasticité.

Parmi les *argiles plastiques*, on peut citer les argiles blanches d'Ebernhahn (1), de Baumbach (2), de Bendorf (3), de Lämmersbach (4) et de Höhr (5), en outre une argile maigre (6) et une argile grasse (7) de provenance française :

ÉLÉMENTS	1	2	3	4	5	6	7	
Substance argileuse.....	71,22	76,30	39,71	66,23	54,73	44,63	71,54	
Quartz.....	24,03	22,40	57,15	31,42	41,77	52,77	25,97	
Résidu feldspathique.....	4,75	1,30	3,14	2,35	3,50	2,60	2,49	
Substance argileuse	Acide silicique.....	46,62	47,44	47,44	47,39	47,45	45,99	45,75
	Alumine.....	36,01	37,21	35,74	36,40	37,88	38,08	35,77
	Oxyde de fer.....	1,39	1,68	1,94	1,52	1,41	2,44	2,94
	Chaux.....	—	traces	traces	—	—	traces	—
	Magnésie.....	0,73	0,79	0,88	0,51	0,71	1,19	0,78
	Potasse.....	3,47	4,22	3,85	3,96	4,08	2,36	1,24
Perte à la calcination.....	10,19	9,69	9,52	9,92	9,00	10,76	13,70	

La *composition chimique* ne permet pas de juger les différences tranchées dans le degré de la plasticité, qui, on le sait, est très faible pour les kaolins, même avec leur teneur généralement très élevée en silicate d'alumine hydraté pur. La plasticité ne semble donc pas être propre à une combinaison chimique déterminée, elle semble plutôt, avec des substances de même composition chimique, varier avec le degré de division mécanique et la manière dont les molécules sont disposées, et le degré de la plasticité dépend, peut-être, de la structure des roches aux dépens desquelles l'argile s'est formée.

Après la terre à porcelaine (kaolin) mentionnée précédemment, l'*argile réfractaire* (argile à porcelaine, argile à cazettes, terre de pipe, argile plastique) est l'espèce d'argile la plus importante; elle est diversement colorée, très tenace, plastique à un haut degré, elle blanchit au feu et ne fond pas à la température du four à porcelaine. Les dépôts les plus connus sont les suivants : près de Klingenberg sur le Mein (Basse-Franconie), sur les bords du Rhin (Coblentz, Cologne, Lautersheim et Vallendar), Wiesloch dans le pays de Bade, Buntzlau en Silésie, Schwarzenfeld

(près de Schwandorf), Amberg, Kemnath et Mitterteich en Bavière, Grossalmerode dans la province de Hesse, à Colditz et à Hubertusbourg en Saxe, à Einberg près de Cobourg, dans les environs de Namur en Belgique, près de Dreux, à Montereau, à Forges-les-Eaux et à Gournay en France, dans le Devonshire et à Stourbridge en Angleterre. Des argiles du même dépôt présentent souvent de très grandes différences dans la manière dont elles se comportent au feu (voy. p. 78).

La *terre à potier (argile figuline)* est douce au toucher et forme avec l'eau une masse assez tenace; elle est souvent fortement colorée et elle conserve sa couleur même après la cuisson. Par suite de la chaux et du sesquioxyde de fer qu'elle renferme, elle est fusible, et suivant la quantité de ces substances étrangères, elle fond à une température plus ou moins élevée en une masse foncée analogue à une scorie. Elle se rencontre principalement dans les formations les plus récentes de l'écorce terrestre. [On en trouve des bancs très étendus à Vanves, Arcueil et Vaugirard.]

La *terre à foulon (argile smectique)* est une masse molle, friable, qui provient de la décomposition de la diorite. Elle se désagrège au contact de l'eau en donnant une poudre ténue, et elle forme une bouillie non plastique. C'est sur cette propriété de se désagréger finement et rapidement dans l'eau et dans cet état d'absorber les matières grasses, que repose l'emploi de cette argile pour le dégraissage, pour le foulage du drap, etc. Elle se trouve près de Biegate dans le comté de Surrey et près de Maidstone dans le comté de Kent; on la rencontre en outre à Vaels près d'Aix-la-Chapelle, à Rosswein en Saxe, dans la Hesse (aux environs de Cassel), en Bohême, dans la Silésie, en Moravie, en Styrie, en Alsace à Rittenau, en France à Condé, etc.

L'*argile limoneuse (lehm, læss, terre à briques)* est une argile mélangée avec du sable quartzeux, une quantité plus ou moins grande de sesquioxyde de fer et quelquefois aussi avec de la chaux; elle a une couleur jaune ou brunâtre qui, après la cuisson, passe au rouge. Elle forme avec l'eau une masse peu plastique et n'est pas très réfractaire. Le *lehm* est la formation argileuse la plus répandue. La *terre glaise*, que l'on rencontre dans un grand nombre de formations tertiaires et secondaires, est analogue à l'argile limoneuse. Le *læss* déposé en grandes masses dans la vallée du Rhin est une espèce de lehm à grains fins. L'argile limoneuse est employée pour la fabrication des briques et des tuiles. Deux *argiles à briques* appartenant au terrain crétacé, près de Hanovre, desséchées à 120°, puis analysées par F. FISCHER (1878), avaient la composition suivante :

ÉLÉMENTS		I	II
	Quartz.....	16,42	30,90
	Débris de minéraux feldspathiques.....	3,27	8,40
	Carbonate de calcium.....	4,45	14,10
	Sulfate de calcium.....	0,95	0,82
	Substance argileuse.....	74,91	46,78
Substance argileuse	Acide silicique.....	46,96	48,83
	Alumine.....	36,42	34,81
	Oxyde de fer.....	2,80	2,37
	Magnésie.....	0,87	0,89
	Alcalis.....	0,91	0,89
	Eau.....	12,04	12,21

Quelques argiles renferment aussi du manganèse, du cobalt, de la baryte, du titane, du vanadium et du molybdène.

La *marne* est un mélange mécanique d'argile et de carbonate de calcium, qui contient quelquefois aussi du sable (marne sablonneuse) et d'autres substances étrangères. Lorsque c'est la chaux qui prédomine, elle porte le nom de *marne calcaire*; lorsque c'est l'argile, on l'appelle *marne argileuse*. Quelques variétés de marnes, que l'on ne cuit pas fortement, sont employées pour fabriquer des poteries.

**Manière dont les argiles se comportent lorsqu'on les travaille.** — Les argiles abandonnent leur eau soit par la simple dessiccation, en subissant un retrait linéaire pouvant aller jusqu'à 11,5 p. 100, soit seulement à une haute température. Par la perte de cette eau d'hydratation se dégageant au rouge, l'argile perd en même temps pour toujours la propriété de pouvoir être léguée, ainsi que sa plasticité, et elle forme une masse pierreuse, très poreuse et encore très friable. A mesure que s'élève la température, elle devient plus dense, plus dure, sonore, mais elle a encore une cassure terreuse; l'acide silicique chasse alors l'acide carbonique, le chlore et l'acide sulfurique : il forme avec les alcalis, la chaux, la magnésie et l'oxyde de fer des silicates, qui donnent avec le silicate d'alumine des silicates doubles facilement fusibles, et l'argile se concrète de plus en plus, jusqu'à ce qu'enfin elle fonde. Bien que le poids spécifique de la substance argileuse s'élève de 2,47 à 2,70 par le chauffage de 100° au rouge, et qu'au rouge blanc il redescende à 2,48, la densité du bloc d'argile augmente cependant à mesure que la température s'élève par suite de la diminution des pores. KARMARNSCH a trouvé que des briques récemment moulées de 262 mm. de longueur sur 130 de largeur et 51 d'épaisseur se rétractaient dans les proportions suivantes :

	Longueur.	Largeur.	Épaisseur.
Par dessiccation.....	7,25	10,75	9,75 p. 100
Par dessiccation et cuisson légère.	8,50	13,00	14,75 —
Par forte cuisson jusqu'à vitrification superficielle.....	11,75	23,00	19,75 —

ARON a trouvé un retrait linéaire de 0,3 à 4,1 p. 100 au rouge et de 1,2 à 8 p. 100 au rouge blanc; les briques se rétractaient d'autant moins que le sable quartzeux qu'elles renfermaient avait le grain plus gros.

D'après LE CHATELIER (1890 et 1899), la *dilatation du quartz* croît régulièrement jusqu'à 570°, elle diminue ensuite subitement, elle croît ensuite jusqu'à 1100° et à partir de là elle reste stationnaire. Le coefficient de dilatation de la tridymite augmente peu avec la température, jusqu'à ce qu'il ne change plus au-dessus de 800°. De la silice chauffée au-dessus de 1600° devient amorphe. La dernière modification est une variété de la calcédoine. Après le chauffage au-dessus de 1000°, la dilatation offre à 2000° une augmentation subite de 1 p. 100. Le feldspath et les autres substances vitrifiables diminuent la dilatation. Pour les masses non vitrifiables, elle augmente la température de cuisson<sup>1</sup>.

Les expériences de DAUBE, dont les résultats sont réunis dans le tableau suivant,

1. [Voy. aussi A. GRANGER, *Étude sur la dilatation des pâtes céramiques*, in *Moniteur scientifique*, année 1899, p. 5.]

montrent que la *porosité* et la résistance des briques préparées avec la même argile dépendent beaucoup de la température employée pour la *cuisson* :

	LÉGÈREMENT CUITES	MOYENNEMENT DURES	DURES	VITRIFIÉES À LA SURFACE
Humidité absorbée par immersion dans l'eau.....	16,2	16,5	16,4	1,6
Humidité absorbée dans l'eau bouillante.....	18,0	19,3	19,0	2,6
Substance dissoute dans l'eau (CaSO <sup>4</sup> ).....	0,7	0,2	0,15	0,09
Perte de poids dans l'acide chlorhydrique à 10 p. 100.	8,5	8,0	7,4	2,5
Perte de poids dans l'acide azotique.....	5,0	4,9	4,0	0,6
Augmentation de poids dans l'acide sulfurique par formation de CaSO <sup>4</sup> .....	1,2	1,2	0,9	0,8

Après le traitement par l'acide chlorhydrique, les briques légèrement cuites et celles moyennement dures présentaient de grandes fissures, les briques dures n'en présentaient que des fines, tandis que les briques vitrifiées à la surface étaient restées intactes.

Une grande teneur de l'argile à briques en carbonate de calcium en morceaux ou en grains grossiers est très nuisible. D'après SEGER, on peut encore employer les argiles avec 30 p. 100 de carbonate calcaire ; cependant, ces argiles fortement calcaires, surtout après une cuisson légère, ont une grande tendance à se décomposer au contact de l'air. Ainsi s'explique pourquoi on emploie de préférence pour la fabrication des *tuiles* les argiles exemptes de carbonate calcaire ou n'en contenant que très peu et devenant rouges au feu, tandis que les argiles riches en chaux, que la cuisson rend ordinairement jaunes, sont généralement regardées comme tout à fait impropres pour cette fabrication. Les argiles riches en chaux sont, il est vrai, plus faciles à travailler ; mais comme au feu elles perdent non seulement de l'eau, mais encore de l'acide carbonique, elles donnent en se rétractant peu une masse poreuse, avec laquelle on ne peut que difficilement obtenir des briques à surface vitrifiée (briques hollandaises). Comme la température à laquelle se produisent un ramollissement et une obstruction des pores avec formation d'une masse dense porcelanique et celle à laquelle a lieu une liquéfaction complète amenant la production d'une scorie ne sont pas éloignées l'une de l'autre, il faut en général une plus grande habitude qu'avec d'autres argiles se ramollissant moins rapidement, pour éviter une fusion et produire des briques planes à arêtes vives. Cette circonstance rend très difficile la fabrication de briques résistant aux agents atmosphériques avec des argiles riches en chaux. C'est pourquoi on est souvent obligé, pour conserver exactement le format, de s'arrêter aux températures qui communiquent aux briques la coloration jaune désirée, indiquant la prise en masse de la chaux avec les autres éléments, mais qui leur laisse encore leur cassure terreuse, absorbant l'eau avec avidité. De pareils produits forment la majeure partie des briques de couleur claire employées dans l'Allemagne du Nord pour le revêtement des façades, bien que leur grande porosité les rende très peu propres pour cet usage. Si avec de pareilles argiles on veut préparer des bri-

ques résistant aux agents atmosphériques, leur teneur en carbonate calcaire ne doit pas dépasser 10 à 15 p. 100.

**Colorations des argiles au feu.** — La propriété que possède le carbonate de calcium de colorer en jaune ou en vert jaune l'argile à briques ordinaire ferrugineuse offre souvent de l'importance. Tandis que la substance argileuse pure devient blanche en cuisant, elle est colorée en rouge brique par le peroxyde de fer et avec une nuance d'autant plus foncée que la température employée est plus élevée; si celle-ci monte encore plus haut, la coloration devient verdâtre et finalement noire.

D'après les expériences de SEGER (1891), l'argile offre les colorations suivantes, après la cuisson :

Sesquioxyde de fer.	Coloration.
10,0 p. 100	Rouge foncé.
8,5 —	Rouge.
5,5 --	Rouge clair.
4,2 -	Jaune.
2,7 ··	Jaune clair.
1,3 ·	Presque blanche.
0,8 —	Blanche.

Mais si l'argile ferrugineuse contient en même temps du carbonate de calcium, elle devient également rouge par une cuisson légère; puis, lorsqu'elle commence à se concréter, elle passe au rouge de chair, au blanchâtre ou au jaune foncé, par suite de la formation d'un silicate basique jaunâtre de chaux et de peroxyde de fer; lorsque la vitrification est complète, il se produit également une coloration verte ou noire. Cette coloration jaune se développe encore avec netteté lorsque l'argile, par chaque centième de peroxyde de fer qu'elle renferme, contient au moins 3 à 3,5 p. 100 de carbonate calcaire. La coloration jaune apparaît à une température d'autant plus basse, et d'autant plus claire, que la teneur en carbonate de calcium dépasse ce minimum, et elle se produit à une température d'autant plus élevée et elle est d'autant plus foncée, en tirant sur le rouge jaune ou le brun jaune, qu'elle se rapproche plus des proportions indiquées. Si la teneur en chaux est plus faible, elle peut modifier la coloration rouge de l'argile, mais elle ne peut pas faire qu'il résulte de la cuisson une coloration jaune pur, et l'on voit apparaître les couleurs intermédiaires indécises et peu recherchées qu'offrent la plupart des briques ordinaires et qu'il est impossible d'employer pour les constructions dans lesquelles elles doivent être visibles.

**Efflorescences.** — Les briques présentent souvent, au bout de quelque temps, des efflorescences blanchâtres, jaunes, vertes, même noires. Les blanches se composent, notamment lorsque la cuisson a été faible, des sulfates du magnésium, du calcium et du sodium, de chlorure ou de bicarbonate de sodium, que l'argile contenait déjà ou qui ont été apportés par l'eau, le mortier de chaux ou le ciment employés.

Les efflorescences *vertes* que l'on observe sur les briques de couleur claire dans les parties humides se composent généralement d'algues ou bien elles tiennent à la présence du chrome dans l'argile. Des briques de revêtement faites avec de l'argile du lignite des environs de Wittenberg, offraient, d'après SEGER, après avoir été exposées pendant quelque temps aux influences atmosphériques, soit sur toute leur surface, soit sous forme de taches, surtout sur les angles et les bords, des efflorescences jaune d'or paraissant à la loupe sous forme d'amas de sels mamelonnés et qui, çà et



là, passaient au vert jaune ou au vert d'herbe vif. Quelques-unes des briques ainsi colorées contenaient 0,10 p. 100 de sels solubles dans l'eau, composés de :

Potasse.....	19,82 p. 100
Soude.....	3,17 —
Chaux.....	3,24 —
Magnésie.....	3,34 —
Alumine et oxyde de fer.....	0,77 —
Acide vanadique.....	29,43 —
Acide molybdique.....	1,12 —
Acide sulfurique.....	15,70 —
Acide silicique.....	2,07 —
Chlore.....	2,63 —
Eau.....	18,25 —
Insoluble.....	0,46 —

Ces efflorescences colorées étaient par conséquent essentiellement composées de vanadate de potassium, dont la couleur jaune était partiellement changée en vert et en bleu par de l'acide molybdique. Les gaz réducteurs de la combustion et les hautes températures rendent ces combinaisons du vanadium insolubles et par suite inoffensives.

Les taches *noires* se composent généralement de champignons, qui ne se fixent que dans les points où la brique présente des efflorescences de carbonate et de sulfate de calcium.

Indépendamment de la composition de l'argile et de la température de cuisson, la nature des *gaz de la fumée* exerce aussi de l'influence sur la couleur des briques. SEGER (1873) a déjà montré que la coloration rouge foncé de la surface des briques jaunes est due à l'absorption de l'acide sulfurique, qui se forme aux dépens du soufre du combustible. L'eau condensée de la fumée du four à porcelaine de la manufacture de Berlin contenait, par exemple :

ÉLÉMENTS DANS 1 LITRE D'EAU	CUITE EN PLEINE ACTIVITÉ DANS UN FOUR		CUITE PRÈS DE FINIR DANS UN FOUR A GAZ	
	AU BOIS	A GAZ		
	4 mai	16 mai	10 mai	11 mai
	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.
Acide chlorhydrique.....	39	114	174	133
Acide sulfurique.....	153	384	318	408
Acide phosphorique.....	73	—	—	—
Oxyde de fer et alumine.....	8	17	22	—
Chaux.....	11	39	62	—
Magnésie.....	8	18	20	—
Potasse.....	38	37	96	—
Soude.....		106		
Chlorure d'ammonium.....	—	47	128	—

A une haute température et par l'action de gaz réducteurs, l'acide sulfurique est expulsé, et la coloration normale est rétablie. Une brique jaune moirée de rouge

offrait intérieurement une couleur jaune uniforme, mais dans les points de la surface qui semblaient avoir été surtout touchés par les gaz du feu, elle était colorée en rouge foncé. La coloration rouge avait pénétré dans la masse jusqu'à une profondeur de 2 à 3 mm. au plus. L'analyse de la partie colorée en rouge et de celle colorée en jaune, a donné :

	Partie rouge.	Partie jaune.
Acide silicique. ....	53,96 p. 100	57,55 p. 100
Alumine.....	10,29 —	11,98 —
Peroxyde de fer.....	6,25 —	10,05 —
Magnésie.....	1,76 —	1,51 —
Chaux.....	16,70 —	17,85 —
Acide sulfurique.....	11,10 —	0,88 —

Quelques colorations rouges semblent provenir de combinaisons de fer volatiles. Il se forme quelquefois sur les briques par l'action de l'acide sulfureux du combustible, qui alors se transforme rapidement en acide sulfurique, des sulfates solubles dans l'eau de magnésie, de calcium, etc., lesquels donnent lieu à des efflorescences s'ils ne sont pas ultérieurement décomposés par une chaleur suffisante. En outre, lorsque les gaz de la combustion renferment un grand excès d'oxygène, les argiles ferrugineuses et calcaires jaunissant au feu prennent au rouge sombre une coloration rouge sale, puis rouge clair, à une chaleur plus intense elles se colorent en jaune tirant sur le brun. Les gaz réducteurs (hydrogène, hydrocarbures, oxyde de carbone) produisent une coloration noire qui, au contact de l'air, se change en les couleurs caractéristiques de la cuisson dans l'air. Lorsqu'il y a eu réduction, les couleurs reproduites par l'action de l'oxygène sont cependant plus claires que s'il n'y avait pas eu de réduction; elles tirent sur le blanchâtre ou le vert jaune. La production d'une flamme réductrice contribue, par conséquent, beaucoup à développer la couleur claire des argiles calcaires. Les argiles ferrugineuses sans chaux deviennent au feu d'un rouge pur avec un excès d'oxygène, et cela d'autant plus fortement que la température est plus élevée. Les gaz réducteurs transforment cette couleur rouge en noir velouté, par réduction du peroxyde de fer en protoxyde et en fer métallique. Si l'on recuit ces briques noires à l'air, la couleur rouge reparait, mais pas aussi belle qu'avec une flamme exclusivement oxydante, de sorte qu'ici, pour développer la couleur pure, il faut éviter l'action des gaz réducteurs. — Les argiles sans chaux et pauvres en fer qui blanchissent ou jaunissent au feu, sont également colorées en noirâtre par les gaz réducteurs. Les argiles pauvres en fer, blanchissant en présence d'un excès d'oxygène, sont rendues gris clair par les gaz réducteurs, et elles redeviennent blanches par calcination en présence de l'air.

**Résistance au feu.** — BISCHOF et SEGER ont étudié avec soin l'influence de la composition de l'argile sur la manière dont elle se comporte aux températures élevées. BISCHOF fait remarquer que la fusion des argiles consiste dans la formation de silicates doubles et de silicate d'alumine d'une part, et d'un silicate basique de magnésie, de chaux ou de fer, de potasse ou de soude, d'autre part. Le silicate d'alumine pur est infusible dans nos foyers ordinaires; il est d'autant plus difficilement fusible qu'il contient plus d'alumine. S'il s'ajoute une des bases que l'on vient de nommer, la fusibilité augmente avec leur quantité et d'autant plus fortement qu'en même temps la teneur en acide silicique devient plus grande (jusqu'à un certain degré). Si, d'après

l'analyse complète d'une argile, on calcule combien il y a d'alumine pour un équivalent de flux (rapport du flux) et d'acide silicique pour un équivalent d'alumine (rapport de l'acide silicique), le quotient obtenu, en divisant, par le rapport du flux, le rapport de l'acide silicique, qui est généralement plus petit, est proportionnel à la résistance au feu <sup>1</sup>. Seger avance au contraire que, si l'on parvient en général à tirer de la composition chimique d'une argile des conclusions sur la fusibilité, celles-ci ne peuvent être exactes que lorsque l'argile se trouve dans un état tel qu'on puisse la considérer comme une masse chimiquement homogène, lorsque par conséquent elle est complètement fondue. Mais l'analyse chimique pourra d'autant moins fournir une base sûre pour le jugement, qu'il s'est moins fluidifié de la substance de l'argile et que par conséquent la composition de cette partie s'éloigne plus de celle de la masse entière de l'argile.

Il est évidemment difficile de fixer scientifiquement le rapport entre la composition et la fusibilité des argiles, parce que beaucoup de circonstances qui influent sur la fusibilité sont inconnues quant à la valeur de leur action (par exemple, l'influence des états physiques, la nature des flux, potasse, soude, chaux, protoxyde de fer, et leurs proportions relatives) et desquelles pour cette raison on ne peut pas tenir compte. Il résulte de là que la fusibilité ne pourra jamais être déterminée théoriquement que très approximativement, d'autant plus qu'il est impossible de fixer pour l'argile un point de fusion exact.

Pour les *kaolins*, la substance argileuse, aussi bien par sa quantité que par sa grande résistance au feu, est par conséquent la matière qui toujours est destinée à conserver la forme des objets faits avec elle, tandis que les débris feldspathiques, par suite de leur point de fusion relativement bas, produisent surtout la condensation de la masse, la fermeture des pores. La poudre fine de quartz qui ne manque jamais produit, suivant la présence ou l'absence du feldspath, tantôt une augmentation de la quantité du flux, tantôt une exaltation de la résistance au feu. Pour les *argiles plastiques* peu réfractaires, la différence de fusibilité entre la substance argileuse et les débris de minéraux feldspathiques est beaucoup plus petite. L'influence du feldspath sera ici moins évidente que pour les kaolins, et aux basses températures la substance argileuse se ramollissant plus tôt fera ainsi sentir son influence sur la condensation. Au contraire, le quartz augmentera ici encore beaucoup moins la fusibilité que pour les kaolins, parce que pour un grand nombre de ces argiles il se produit, même au-dessous de la température à laquelle commence l'action chimique du feldspath sur le quartz, un ramollissement complet entraînant la déformation de l'argile. Par conséquent, ici le quartz contribuera d'autant plus à augmenter la résistance au feu que l'argile se trouve placée plus bas dans l'échelle de la résistance au feu. Pour les *argiles à briques* facilement fusibles, c'est à peine même si l'on peut noter une

1. Pour le kaolin de Zettlitz, par exemple, on trouve pour 1 de flux, 12,82 d'alumine, 17,30 d'acide silicique, et pour 1 d'alumine 1,35 d'acide silicique, par suite comme formule pyrométrique  $12,82 (Al_2O_3, 1,35 SiO_2) + RO$  et comme quotient de résistance au feu  $(R.Q.) = 12,82 : 1,35 = 9,49$ . Lorsque ce nombre devient une véritable fraction, Bischof ne compte plus les argiles au nombre des réfractaires; il forme alors avec les nombres un autre quotient en multipliant le rapport de l'alumine : le produit ainsi obtenu, avec la grandeur duquel doit croître la fusibilité, tandis qu'elle doit diminuer à mesure qu'il devient plus petit, est employé par Bischof pour les argiles non réfractaires et il le nomme quotient de fusibilité (F. Q.).

différence entre la fusibilité de la substance argileuse et les débris minéraux feldspathiques ; dans certaines circonstances, ceux-ci seront même plus réfractaires que la substance argileuse. Ici le quartz est l'élément qui maintient la forme.

Avec les argiles à briques les plus facilement fusibles, les nombres calculés pour la substance argileuse ne donnent plus cependant d'indications pour le classement des argiles relativement à leur résistance au feu. Toutefois, il est à remarquer que la fusibilité de leur substance argileuse est à peu près égale à celle des débris feldspathiques, celle-là et ceux-ci se ramollissent par conséquent presque en même temps, et la charpente qui maintient la forme est alors formée de quartz. A mesure que cette teneur en quartz diminue, les argiles perdent aussi de plus en plus la propriété de conserver leur forme au feu et de pouvoir produire des briques hollandaises.

Pour *déterminer avec exactitude la manière dont les argiles se comportent au feu*, on calcine des échantillons de celles-ci. SEGER (1888) recommande dans ce but le fourneau de DEVILLE avec chauffage au coke ; mais un fourneau chauffé au gaz d'éclairage est plus commode.

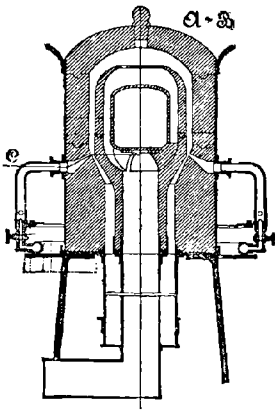


Fig. 652. Fourneau à gaz pour l'essai des argiles; coupe verticale suivant A-B (fig. 653).

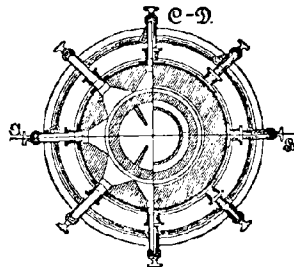


Fig. 653. — Fourneau à gaz; coupe horizontale suivant CD (fig. 652).

Dans le fourneau à essais de la manufacture de porcelaine de Berlin (fig. 652 et 653), la paroi en terre réfractaire, revêtue de tôle, qui se divise en la partie inférieure, la partie moyenne et le couvercle, entoure le pont de chauffe, lequel repose sur une pièce en forme d'entonnoir. Cette dernière est placée dans un canal annulaire, qui est adapté sur la plaque de fond du support en fer de l'appareil. Au moyen de sable, ou de poudre de ciment, versé dans des rainures disposées pour cet objet, on assure l'herméticité des différentes parties entre elles et de la paroi réfractaire avec la plaque de fond. A l'intérieur du pont de chauffe repose, sur un trépied en terre réfractaire, le moule de forme cylindrique, fermé avec un couvercle mobile. Afin de pouvoir pendant la cuisson observer l'intérieur du four, ou introduire dans le moule les matières qui doivent y être chauffées, le couvercle est muni d'un orifice, qui peut être fermé au moyen d'un bouchon. — Le four est chauffé à l'aide de 8 brûleurs de Bunsen, qui reposent sur le conduit annulaire amenant le gaz et sont répartis uniformément autour de la paroi réfractaire. Le tube adducteur du gaz est fixé convenablement sur le support et il peut être enlevé avec les brûleurs, sans qu'il soit nécessaire de démonter complètement le four. Les différents brûleurs sont munis d'un robinet, d'une douille de réglage pour l'air et de buses. Les douilles de

réglage portent chacune un bras, qui est en communication avec un anneau en fer mobile, entourant la paroi du four et à l'aide duquel, en le tournant à droite ou à gauche, on peut fermer ou ouvrir l'accès de l'air à tous les brûleurs à la fois. Les flammes de ces derniers pénètrent, par des orifices en forme de fentes ménagés dans la paroi réfractaire, à l'intérieur du four, elles montent sur le pont de chauffe et elles enveloppent le moufle avec son contenu; elles se rassemblent ensuite au-dessous de ce dernier dans le tube cylindrique dirigé par en bas, qui est adapté au fond en forme d'entonnoir, et par le tube abducteur en fer qui s'y rattache elles sont entraînées dans la cheminée. L'intensité du tirage de celle-ci est réglée au moyen d'un registre. Le tube abducteur est entouré d'une enveloppe en tôle, dans la partie inférieure de laquelle se trouvent des fentes, que l'on peut fermer et qui permettent de régler l'entrée de l'air nécessaire pour la combustion. L'air qui monte entre les deux parois en fer est réchauffé par les gaz chauds traversant le tube intérieur et, par des fentes ménagées dans la plaque de fond entre la paroi réfractaire et la pièce infundibuliforme, il pénètre dans l'espace où a lieu la combustion. Comme l'air nécessaire pour la combustion est introduit fortement chauffé, il est possible d'atteindre dans le four un très haut degré de chaleur. Suivant que les ouvertures amenant l'air sont plus ou moins ouvertes et que les buses des brûleurs sont ouvertes ou fermées, on obtient une flamme oxydante ou une flamme réductrice. Avant de mettre le four en activité, il faut avoir soin, au moyen d'un petit feu, d'établir le tirage nécessaire dans la cheminée. — On peut dans ce four effectuer très facilement et avec une grande sécurité la cuisson d'échantillons de porcelaines avec ou sans couverte, de grès, de briques réfractaires ou autres; on peut également y fondre des verres, des émaux, etc.

Jusqu'à présent, BISCHOF s'est servi comme échelle d'une série d'argiles naturelles : l'argile schisteuse de Saarau, le kaolin de Zettlitz, les argiles de Stroud-Maiseroul, de Mühlheim, de Grünstadt, d'Oberkaufungen et de Niederpleis, puis de la fusion en un globule d'un petit morceau de fil de platine. On ne peut pas se procurer dans le commerce les argiles de la nature de celles employées par BISCHOF. La fusion du platine n'offre pas un point d'appui certain, de sorte que la difficulté pour reconnaître le rang d'une argile réside dans les argiles normales qu'il faut toujours mettre à côté comme échelle. Le platine a, comme le fer, la propriété d'absorber dans certaines circonstances le carbone incandescent suspendu dans les gaz du feu, ce qui amène un changement dans son point de fusion. SEGER a indiqué différents mélanges d'argile de composition parfaitement déterminée, que l'on peut toujours, comme les tétraèdres destinés aux mensurations thermiques, se procurer dans la fabrique royale de porcelaine de Berlin-Charlottenbourg, et qui, par conséquent, doivent être préférés.

D'après les expériences de CRAMER (1892 et 1897), le quartz ou l'acide silicique et les fondants de l'argile sont partiellement *volatils* au rouge intense. Ainsi, en chauffant du kaolin, on obtient un sublimé ainsi composé :

Acide silicique.....	59,6
Alumine.....	12,4
Sesquioxyde de fer.....	9,1
Chaux.....	1,2
Magnésie.....	7,5
Potasse et soude.....	9,9 <sup>5</sup>

6

Il pense que les fondants abaissent uniformément le point de fusion, lorsqu'ils sont en quantités équivalentes.

#### FABRICATION DES POTERIES

**Historique.** — Les hommes n'ont pas pu rester longtemps sans s'apercevoir que dans le limon déposé sur le bord des fleuves les empreintes des pieds, etc., se conservaient par la dessiccation. Ils en firent des vases grossiers et ils les desséchèrent au soleil. Mais comme ces vases étaient détruits par l'eau, ce fut un grand progrès lorsque le hasard fit découvrir que cet inconvénient disparaissait par le chauffage. En cuisant les vases d'argile, on s'aperçut que dans les points les plus chauds où les pièces étaient en contact avec la cendre, il se formait facilement un enduit vitreux, ce qui amena la découverte des *glacures* et du *verre*.

Les plus anciens *monuments en briques* ont été trouvés en Égypte; ainsi, il est prouvé que le temple de Belus, construit en briques, avait la hauteur d'un stade (200 m.) et qu'il était entouré d'un mur de 8 milles de longueur. L'âge de ce monument est évalué à 12 000 ans. Quelques pyramides furent aussi construites entièrement en briques; dans une pyramide de ce genre, érigée par le roi ASYCHIS, se trouve l'inscription suivante, gravée sur une pierre : « Ne me méprise pas à cause des pyramides de pierre; je l'emporte autant sur elles que Jupiter sur les autres dieux, car, plongeant une pièce de bois dans un marais et recueillant ce qui s'y attachait de limon, on a fait les briques dont j'ai été construite. » Avec le limon du Nil les Égyptiens firent aussi des briques cunéiformes pour la construction des voûtes les plus anciennement connues, dont l'âge remonte jusqu'à 3 000 ans avant J.-C.

Des briques cuites furent aussi employées en grande quantité à Babylone. « Allons, faisons des briques et cuisons-les au feu! » disaient les Babyloniens pendant la construction de la tour de Babel (MOÏSE, liv. 1, chap. 11, vers. 3). D'après HÉRODOTE (liv. 1, chap. 178), Babylone était entourée d'un fossé et d'un mur de 50 aunes de largeur et de 200 aunes de hauteur. « Pendant qu'ils creusaient le fossé, ils faisaient en même temps des briques avec la terre qui en était extraite, et lorsqu'ils avaient moulé un nombre suffisant de briques ils les faisaient cuire dans des fours. » Comme il est permis de le conclure, d'après la belle glacure aux couleurs vives des briques trouvées dans les ruines de Babylone, la préparation de ces produits avait donc ici, 3 000 ans avant J.-C., déjà atteint une perfection telle, que la découverte de la fabrication des briques cuites doit être encore plus ancienne que la fondation de la ville. En Chine, au Japon et aux Indes orientales, les briques sont aussi en usage depuis un temps immémorial.

Les Grecs et les Romains employaient généralement des briques; VITRUVÈ parle de briques de limon desséchées (*lateres*) et de briques cuites (*testae*). De Rome, la construction en briques se répandit dans l'Italie, la Gaule, la Grande-Bretagne, l'Allemagne et l'Espagne. En Allemagne, la plus ancienne maçonnerie romaine en briques se trouve dans la cathédrale de Trèves; les briques employées pour cette construction semblent provenir du temps d'AUGUSTE. Mais la fabrication et l'usage des briques en Allemagne ne se généralisèrent qu'au XI<sup>e</sup> siècle. Les constructions en briques furent introduites par la Hanse à Anvers, à Bergen, à Pétersbourg, et l'ordre des chevaliers allemands commença, en 1276, à construire le château de

Mariembourg. Mais au xvii<sup>e</sup> siècle la fabrication des briques en Allemagne était encore très défectueuse; il était réservé aux temps modernes non seulement de perfectionner la partie mécanique de cette industrie, mais encore d'établir les premières données scientifiques permettant de se rendre compte de la nature de l'argile et des processus qui accompagnent sa cuisson.

La connaissance de la *glacure des poteries* doit également être très ancienne, car JESUS SIRACH dit (chap. XXXVIII, vers. 32 à 34) : « Le potier s'assied près de son argile, il tourne la roue avec les pieds, il est dans un soin continuel pour son ouvrage et il ne fait rien qu'avec art et mesure. Son bras donne la forme qu'il veut à l'argile, après qu'il l'a remuée et rendue flexible avec ses pieds. Son cœur s'applique tout entier à donner la dernière perfection à son ouvrage en le vernissant. » Comme un grand nombre d'autres branches d'industrie, celle du potier semble avoir d'abord été exercée par les Égyptiens et de ces derniers être passée chez les Israélites. Au temps de Moïse, l'industrie du potier était en grande faveur, de sorte que dans la généalogie de la tribu de Juda on trouve une famille de potiers qui a travaillé pour le roi et habité dans ses jardins. En Europe, les Étrusques se distinguaient par leur habileté et les différentes couleurs de leurs poteries; du temps de PRINE, les villes de Tralles en Lydie, d'Erythrée en Ionie, d'Adria dans l'Italie supérieure, de Rhegium et de Cumès dans la Basse-Italie étaient surtout renommées pour leurs poteries. Chez les Grecs, la fabrication des poteries formait déjà une industrie importante, principalement à Athènes, à Corinthe, à Égine et à Samos; dans la première ville, il y avait un quartier particulier, appelé *Keraméïkos*, dans lequel se trouvaient presque tous les ateliers de fabrication et les magasins de vente des potiers. Les premières glacures employées consistaient en silicates alcalins, ce n'est qu'au xii<sup>e</sup> ou xiii<sup>e</sup> siècle qu'apparut la glacure ou vernis au plomb, découverte par un potier de Schlestadt en 1283. Toutes les tentatives faites jusqu'à ce jour pour remplacer le vernis au plomb par une glacure moins nuisible à la santé sont restées à peu près stériles. Jusqu'à la fin du xiv<sup>e</sup> siècle, on n'employa en Europe que de l'argile plastique pour la fabrication des objets en terre, dont la pâte était toujours plus ou moins colorée; le vernis transparent au plomb avec lequel on recouvrait la poterie ne masquait pas sa couleur désagréable. L'addition d'oxyde d'étain, qui rendit la glacure blanche et opaque et la transforma en *émail*, était donc un grand progrès dans la fabrication des poteries. La couche d'émail blanc cachait la couleur rougeâtre de l'argile cuite sous-jacente et rehaussait la beauté de l'objet fabriqué avec cette argile. C'est aux Arabes et aux Maures d'Espagne que revient l'honneur de la découverte de cet important perfectionnement. La poterie de terre émaillée se répandit jusqu'en Italie et elle devint de plus en plus belle par suite des améliorations apportées dans le mode de préparation et l'emploi de meilleurs matériaux, améliorations dues principalement aux efforts de LUCCA DELLA ROBBIA, de Florence (vers 1430), et d'ORAZIO FONTANA, de Pesaro (vers 1540), les inventeurs de la poterie connue sous le nom de *majolique*. Presque dans le même temps, nous voyons aussi apparaître en Allemagne, à Nuremberg, la poterie de terre émaillée. Les cruches à vin et à bière artistiquement travaillées, avec ornements en relief et glacure partiellement colorée, que nous voyons à la fin du moyen âge se répandre partout en Franconie et dans le cercle du Bas-Rhin, montrent à quel degré de perfection l'art du potier était déjà parvenu en Allemagne au xv<sup>e</sup> siècle.

En Allemagne, BÖTTICHER découvrit en 1704 la porcelaine jaspée brune et en 1710 la porcelaine blanche ou dure; dans la même année, fut fondée la fabrique de porcelaine de Meissen, la première de l'Europe; en France, on fabriqua à peu près à la même époque la porcelaine frittée. Ce n'est qu'au commencement du XIX<sup>e</sup> siècle que la pâte dure fut aussi introduite à Sèvres. En Angleterre, la fabrication des poteries ne prit son essor que lorsque, vers l'année 1723, ASTBURY ajouta du silice pulvérisé à la pâte, qui auparavant n'était préparée qu'avec de l'argile plastique et lorsque, quelques années après, J. WEDGWOOD (1730 à 1795) perfectionna l'art du potier de terre.

Les Chinois croient avoir découvert la porcelaine il y a déjà 3 000 ans; mais cette opinion est erronée, car on ne rencontre cette poterie sous le nom de *yao* qu'au IX<sup>e</sup> siècle. Ce n'est que 100 ans plus tard qu'ils apprirent à connaître l'emploi du *bleu sous la glaçure*. Mais ce progrès parut si important que la porcelaine ainsi décorée était réservée pour l'usage exclusif du roi. Personne n'avait le droit d'acquiescer les objets faits avec cette porcelaine, pas même de les garder. Au XIII<sup>e</sup> siècle on commença à couvrir les vases en porcelaine d'un fond coloré en turquoise, en jaune, en violet, et même de peintures. Sous l'empereur Tsching-Hoa (1465 à 1488), on découvrit le procédé pour munir les objets de porcelaine avec glaçure d'ornementations colorées, qui souvent consistaient en magnifiques peintures, dans lesquelles le vert était prédominant. Dans la cinquième période (1723 à 1726) vient s'ajouter encore le rouge pourpre, etc.; cependant, vers la fin de cette période, l'art céramique chinois commence déjà à décliner. Mais la matière employée pour la porcelaine de Chine reste toujours excellente, tandis que les Japonais ont surpassé les Chinois dans la décoration de leurs vases en terre et de leurs faïences. Satsuma notamment fabrique des vases magnifiques.

**Classification des poteries.** — En tenant compte de la structure intérieure de la masse cuite (de la *pâte*), on peut tout naturellement distinguer les poteries en *poteries compactes* et en *poteries poreuses*. Les poteries *compactes* ont été assez fortement chauffées pour que leur pâte paraisse à demi vitrifiée; elles sont vitreuses dans leur cassure, translucides, imperméables à l'eau et elles donnent des étincelles sous le choc de l'acier. La poterie *poreuse* n'est pas vitrifiée dans sa masse, aussi est-elle peu cohérente; sa cassure est terreuse, sa masse friable, elle se laisse traverser par l'eau, lorsqu'elle n'est pas vernissée, et elle happe à la langue. La pâte cuite, qu'elle soit dure ou poreuse, reste *rugueuse*, dans lequel cas la poterie est dite *simple*, ou bien on la recouvre avec une masse vitreuse, la *glaçure*. On peut, d'après cela, diviser les poteries de la manière suivante :

**I. Poteries compactes.** — A. PORCELAINES. — D'après WAGNER (1882), la porcelaine se compose d'un verre exempt d'alumine, des silicates  $Al^2O^3$ ,  $2SiO^2$  et  $Al^2O^3$ ,  $3SiO^2$ , avec de l'acide silicique en excès. On distingue les trois groupes principaux suivants :

1° La *porcelaine dure*, qui est fabriquée exactement d'après les indications de BÖTTICHER et qui contient dans sa masse (bien qu'avec quelques variations) environ 80 à 75 p. 100 de kaolin avec 20 à 25 p. 100 de feldspath et est recouverte d'une glaçure composée de kaolin, de quartz, ainsi que d'une certaine quantité de feldspath et de chaux. A ce groupe appartiennent les anciennes porcelaines de Meissen, de Berlin et de Sèvres, mais pour Sèvres avec cette différence que l'on y emploie comme glaçure la pegmatite naturelle de Saint-Yrieix. Ce groupe exige pour sa cuisson le



degré de chaleur le plus élevé; il constitue une porcelaine blanche, modérément translucide, d'une très grande résistance aussi bien au choc et aux secousses qu'aux variations de température ou à l'action d'acides forts et d'alcalis.

2° Les *porcelaines quartzzeuses*; ce sont des porcelaines dans lesquelles environ 20 p. 100 du kaolin sont remplacés dans la pâte par du quartz et qui reçoivent une glaçure formée de quantités variables de feldspath, de débris calcaires et de quartz. Les porcelaines quartzzeuses sont généralement très translucides, avec une cassure un peu vitreuse; elles n'offrent qu'un faible retrait, et leur température de cuisson est inférieure à celle des porcelaines du premier groupe. La consommation de combustible est, par suite, plus faible, et leur fabrication est en général plus facile; ces porcelaines sont cependant moins résistantes et plus facilement destructibles que celles dont il est question au n° 1. Ce groupe est actuellement fabriqué dans les meilleures manufactures privées de la France, à Limoges notamment, en outre en Autriche et surtout dans le nord de la Bohême, et aussi depuis quelque temps en Allemagne.

3° Les *porcelaines tendres*, dans lesquelles 40 à 45 p. 100 de la substance argileuse sont remplacés par des fondants, comme le quartz et le feldspath; à ce groupe appartiennent la porcelaine de SEGER, la pâte nouvelle, les porcelaines danoise et japonaise, auxquelles il faut aussi ajouter quelques porcelaines de même valeur de fabriques allemandes. Avec les porcelaines tendres, il était possible d'utiliser les couleurs de grand feu du grès, notamment le rouge œillet (*pink-colour*), combinaison de bioxyde d'étain et de chaux, colorée par de petites quantités d'acide chromique, ainsi que les oxydes du cuivre très employés dans la céramique chinoise. La création des porcelaines rouge de cuivre que l'on avait en vue, laquelle avait déjà été tentée (quoique sans succès) par les anciens céramistes sur la porcelaine dure, fit naître tout d'abord le besoin d'une pâte et d'une glaçure facilement fusibles, lorsque l'analyse des porcelaines chinoises eut démontré leur faible teneur en alumine.

B. GRÈS. — Pâte dense, sonore, finement granuleuse, homogène, à peine translucide, ou seulement sur les arêtes, blanche ou colorée. Le grès blanc fin ne peut être distingué extérieurement de la porcelaine que par son manque de translucidité.

II. **Poterics porcuses.** — A. FAÏENCE FINE AVEC GLAÇURE TRANSPARENTE. — Pâte terreuse, happant à la langue, opaque, un peu sonore, avec glaçure (vernis) plombifère transparente, contenant aussi du borax, du feldspath, etc.

B. FAÏENCE AVEC GLAÇURE OPAQUE (faïence commune). — Pâte composée de terre à potier ou de marne argileuse, avec glaçure stannifère opaque, blanche ou colorée (émail). A ce groupe appartiennent les majoliques et les faïences émaillées du moyen âge, la faïence de Delft, etc.

C. POTERIE COMMUNE. — Pâte de terre à potier ordinaire ou de marne argileuse toujours colorée en rougeâtre, tendre et poreuse.

D. BRIQUES, CARREAUX, TERRES CUITES, BRIQUES RÉFRACTAIRES (crousets, tuyaux, cruches, etc.). — Pâte terreuse, toujours colorée (elle ne blanchit pas au feu), poreuse, facilement fusible, peu sonore et opaque. Ici la glaçure n'est employée qu'exceptionnellement.

## PORCELAINES

**Porcelaine dure.** — La *porcelaine dure* ou *vraie* se compose d'un mélange de kaolin et de feldspath ; ce dernier constitue le fondant indispensable, auquel on ajoute quelquefois du quartz, de la craie ou du gypse.

*Préparation des pâtes.* — Les matières employées pour la fabrication de la porcelaine ne se trouvent pas dans la nature dans un état tel qu'elles puissent être employées sans traitement préliminaire pour la préparation de la pâte. Le kaolin, le feldspath et le quartz doivent être convertis en une poudre impalpable. Après la pulvérisation, toutes les substances sont tamisées. La séparation des éléments étrangers s'effectue par *lévigation*. La pâte de la porcelaine est composée avec ces matières léviguées.

La pâte employée dans la manufacture de Berlin ne se compose que de kaolin et de feldspath, sans addition d'un autre fondant. Dans les fabriques de Munich, de Vienne et de Meissen, la pâte est composée des matériaux suivants :

MUNICH.		VIENNE.		MEISSEN.	
Kaolin de Passau.....	65	Kaolin de Zedlitz.....	34	Kaolin d'Aue.....	18
Sable du kaolin de Passau.....	4	Kaolin de Passau.....	25	Kaolin de Sosa.....	18
Quartz.....	21	Kaolin de Ungvár.....	6	Kaolin de Seilitz.....	36
Gypse.....	5	Quartz.....	14	Feldspath.....	26
Débris de biscuit.....	5	Feldspath.....	6	Débris.....	2
		Débris.....	3		

[A Sèvres, on emploie les mélanges suivants :

<i>a</i>			<i>b</i>			<i>c</i>		
	I	II						
Argile de kaolin argileux.....	43	48	Argile de kaolin caillonneux.....	43	Argile de kaolin caillonneux.....	64		
Sable de kaolin argileux.....	49	48	Argile plastique de Dreux.....	21	Feldspath.....	16		
Sable d'Aumont.....	4,3	"	Feldspath ou sable de kaolin.....	16	Sable d'Aumont.....	16		
Craie.....	4,5	4	Sable quartzeux d'Aumont.....	16	Craie.....	4		
			Craie.....	4				

*a.* Pâte de service (assiettes, tasses, etc.); *b.* Pâte dite chinoise; *c.* Pâte de sculpture.]

H. SEGER a déterminé la composition des pâtes fines de quatre manufactures de porcelaine qui, à cause de l'importance de leur fabrication et de l'excellente qualité de leurs produits, peuvent être signalées comme de premier ordre. Les pâtes A et B proviennent de deux fabriques françaises, C et D d'une fabrique belge, la première pour porcelaine fine, la seconde pour porcelaine ordinaire, tandis que E provient d'une fabrique allemande.

La masse A n'est obtenue qu'en léviguant ensemble et tamisant les matières brutes, telles que la nature les fournit. Elle se compose de kaolin de Saint-Yrieix lévigné riche en débris feldspathiques, d'une argile grasse et d'une argile finement sablonneuse; on n'ajoute ni feldspath tel quel ou moulu, ni acide silicique, sous forme de quartz, ni flint ou sable. Pour la masse B, on se sert de kaolin et d'argile plastique

d'origine française inconnue, et auxquels on ajoute du feldspath de Norvège moulu et du sable quartzueux pur. Pour les masses C et D, on emploie du kaolin anglais (*china-clay*), de l'argile plastique belge, du *cornish stone* anglais moulu et du silex pyromaque de Dieppe. La différence qui existe entre C et D consiste en ce que la première est plus riche en kaolin et en *cornish stone*, la seconde en argile plastique. Le biscuit préparé avec ces masses est d'un blanc pur pour toutes et, à l'exception de celui fourni par la masse qui semble la moins résistante, il ne peut pas être attaqué par une lame d'acier. La masse B paraît entre les autres la plus dure et la plus solide.

ÉLÉMENTS	A		B		C		D		E	
	MASSE TOTALE	PARTIE NON DÉCOMPOSABLE PAR L'ACIDE SULFURIQUE (QUARTZ + FELDSPATH)	MASSE TOTALE	PARTIE NON DÉCOMPOSABLE PAR L'ACIDE SULFURIQUE (QUARTZ + FELDSPATH)	MASSE TOTALE	PARTIE NON DÉCOMPOSABLE PAR L'ACIDE SULFURIQUE (QUARTZ + FELDSPATH)	MASSE TOTALE	PARTIE NON DÉCOMPOSABLE PAR L'ACIDE SULFURIQUE (QUARTZ + FELDSPATH)	MASSE TOTALE	PARTIE NON DÉCOMPOSABLE PAR L'ACIDE SULFURIQUE (QUARTZ + FELDSPATH)
Acide silicique...	61,71	29,87	67,45	43,24	65,92	37,87	61,70	29,97	64,25	40,79
Alumine.....	26,69	1,39	21,59	1,89	23,32	2,14	27,01	0,74	21,46	1,78
Oxyde de fer....	1,14	0	0,59	0	0,59	0	0,61	0	0,54	0
Chaux.....	traces	0	0	0	traces	0	0,65	0	2,38	(2,38)
Magnésic.....	0,06	0	0,51	0	0,22	0	0,25	0	traces	0
Potasse.....	1,30	1,01	1,92	1,26	1,48	1,43	1,32	0,50	1,97	1,09
Soude.....	—	—	0,24	—	0,60	—	0,67	—	1,03	0
Acide carbonique.	0	0	0	0	0	0	0	0	1,99	(1,99)
Eau, subst. organique.....	9,24	0	7,23	0	7,24	0	8,11	0	6,12	0
	100,14	32,27	99,53	46,39	99,37	41,44	100,32	31,21	99,74	43,66
Substance argileuse.....		67,73		53,61		58,56		68,79		51,97
Poudre de quartz.		24,63		36,66		30,36		27,38		34,50
Feldspath.....		7,64		9,37		11,08		3,83		9,16
Carbonate de calcium.....		0		0		0		0		4,37

La substance argileuse décomposable par l'acide sulfurique offre pour les cinq pâtes essentiellement la même composition. Les pâtes pour porcelaines *chinoises* et *japonaises*<sup>1</sup> sont exemptes de fer.

1. [La matière employée pour la fabrication de la *porcelaine d'Imari*, désignée aussi sous les noms de *porcelaine d'Arita* ou de *Nabeschima*, et qui constitue le produit le plus important et le plus remarquable de l'industrie japonaise, renferme naturellement du kaolin, du feldspath et du quartz dans les proportions exactement convenables pour qu'on puisse s'en servir sans aucune addition. La même matière peut aussi être employée pour la préparation de la couverte, après avoir été simplement mélangée avec une petite quantité de cendre de bois, dont les alcalis abaissent à un degré suffisant la fusibilité. Cette terre, désignée sous le nom de *terre d'Atsumiyama*, se compose, d'après Hosoki (1895), de 49,07 p. 100 de substance argileuse, 14,32 p. 100 de quartz, et 36,14 p. 100 de feldspath.]

La *pâte nouvelle de Sèvres* offre, d'après Voct, la composition suivante :

Kaolin.....	38
Feldspath.....	38
Quartz.....	24

et la couverte est composée comme il suit :

Sable.....	43
Craie.....	33
Biscuit de pâte nouvelle.....	24

Les substances mesurées sont mélangées à l'état de bouillie claire dans de grandes cuves munies d'agitateurs; pour produire le mélange de la manière la plus intime et la plus convenable, on monte au moyen d'une pompe la bouillie contenue dans une cuve et on la fait couler à travers un tamis dans une deuxième cuve, d'où, à l'aide d'une seconde pompe, on la retourne dans la première cuve.

Lorsque la pâte s'est déposée sous la forme d'un limon appelé *barbotine* et contenant 44-56 pour 100 d'eau, on décante l'eau qui surnage et on amène la barbotine à consistance convenable (avec 25 p. 10 d'eau) par *dessiccation*.

Cette opération, à laquelle on donne le nom de *raffermissement* ou de *ressuage*, peut avoir lieu par *évaporation*, en exposant la masse dans une grande caisse en bois à un courant d'air énergique, ou par *absorption*, méthode dans laquelle on se sert comme corps absorbant d'argile limoneuse cuite (pâte de briques) ou de plâtre, ou bien encore on introduit la masse à dessécher dans une caisse faite avec des plaques poreuses et au-dessous de laquelle on raréfie l'air; enfin, on peut aussi introduire la masse déjà en majeure partie dépouillée de son eau dans des sacs de chanvre bien solides et l'on soumet ceux-ci, dans une presse à vis ou à levier, à une lente compression. La masse pressée a en général une plus grande plasticité que la masse déshydratée par la chaleur artificielle; mais la méthode par compression est coûteuse, parce que les sacs deviennent cassants et doivent être promptement renouvelés. L'emploi des *filtres-presses*, notamment de ceux qui fonctionnent sous pression, est de beaucoup préférable.

Afin de rendre la masse homogène, on la soumet au *pétrissage* et à la *pourriture*; le pétrissage s'effectue en foulant la masse avec les pieds (marchage) ou en la battant. La plasticité de la pâte de la porcelaine est beaucoup améliorée lorsqu'on l'abandonne à elle-même dans un lieu humide, où elle subit une sorte de putréfaction. Le jus de fumier et les eaux marécageuses (quelquefois la mélasse de betteraves) sont les liquides que l'on emploie pour favoriser la pourriture. SALVÉTAT pense que, dans la pourriture de la pâte de la porcelaine, d'abondantes quantités de gaz hydrogène sulfuré prennent naissance. Ce gaz se produit probablement par suite de la transformation de sulfate de calcium en sulfure en présence des matières organiques et de la décomposition de ce dernier par l'acide carbonique de l'air. La coloration noire que prend la masse et le blanchiment de celle-ci à l'air sont une conséquence de la formation du sulfure noir de fer qui, au contact de l'air, se transforme par oxydation en sulfate de protoxyde de fer, lequel est éliminé avec les eaux de lavage. Lorsque la masse a été suffisamment abandonnée à elle-même et qu'elle est redevenue blanche, on la coupe en petits fragments avec un outil semblable à

une faucille ou à l'aide d'un couteau de bois; ces fragments sont de nouveau battus et pétris en boules.

*Façonnage.* — Le façonnage s'effectue, soit par tournage sur le tour à potier, soit par moulage. Le *tour à potier* se compose, dans sa forme la plus simple, d'un axe vertical en fer, d'un disque de bois fixé horizontalement à l'extrémité supérieure de cet axe et d'un volant au centre duquel est implantée l'extrémité inférieure de ce même axe. Lorsque le tourneur a déposé la masse à façonner sur le disque, il met l'appareil en mouvement et il tient ses mains pressées doucement contre la masse. S'il appuie les pouces au milieu de la masse et s'il presse en bas, il se produit une cavité, qui s'élargit, lorsqu'il écarte les pouces, et qui prend la forme d'une cloche aussitôt qu'il les rapproche. Si le tourneur saisit entre la main et le pouce les parois du vase, il peut élever et amincir celles-ci suivant qu'il le désire. Pour que les mains de l'ouvrier soient glissantes, il les plonge dans de la *barbotine*, c'est-à-dire dans de l'eau tenant en suspension de la pâte finement divisée. La masse est tournée directement sur le disque de bois ou bien sur une base de plâtre, qui est fixée au disque avec de la barbotine. Pour le façonnage des grosses pièces on se sert du poing; pour celles qui sont profondes, on se sert de petites baguettes entourées avec de l'amadou et qui servent en quelque sorte à allonger les doigts. Lorsque la forme du vase est aussi près que possible de celle qu'elle doit avoir, le tourneur achève la forme à l'aide de l'*estèque*, qui est une sorte de calibre en fer, en ardoise ou en corne, dont la forme varie suivant l'objet à préparer; l'estèque se termine tantôt par un biseau rectangulaire, tantôt par une courbe concave ou convexe. L'ouvrier détache ensuite du disque la pièce façonnée en la coupant au moyen d'un fil de laiton, et il la transporte avec précaution sur une tablette, où il la laisse sécher, pour être soumise plus tard à un autre travail.

Tous les objets dont la coupe n'est pas circulaire, qui ont par conséquent une forme ovale ou plus compliquée, sont travaillés dans des *moules* présentant en creux les surfaces qui doivent être en relief sur les objets à confectionner, et réciproquement. Le moulage s'effectue : par pression avec une masse sèche; par pression avec une masse molle de consistance pâteuse, ou par coulage avec une pâte liquide. La pâte à mouler doit être suffisamment malléable, afin qu'on puisse la faire pénétrer dans tous les enfoncements du moule; d'un autre côté, elle doit avoir assez de rigidité pour ne pas se déformer lorsqu'on la retire du moule. Elle doit par conséquent être devenue plus consistante dans le moule. Il résulte de là que, pour la confection d'un moule, on ne peut employer qu'une matière poreuse, qui est susceptible d'absorber l'humidité. Il n'y a que le plâtre et l'argile qui possèdent une porosité suffisante.

On emploie ordinairement des *moules en plâtre*. On distingue le *moulage à la balle* et le *moulage à la croûte*. Dans la première méthode, la pâte, divisée en petites balles de grosseur convenable, est pressée dans le moule, soit avec les doigts, soit avec une tige de bois disposée pour cet usage, et l'on a soin de donner aux parois de la pièce une épaisseur uniforme. Un morceau de linge fin doit être placé entre les doigts et la pâte. Si le moule est en deux moitiés, on place les deux moitiés l'une sur l'autre et l'on réunit par compression les deux moitiés moulées. Des assiettes, des tasses et d'autres vases analogues sont moulés à l'aide de *croûtes*, nom sous lequel on désigne des feuilles planes et minces de pâte, que l'on prépare

en battant la pâte avec un marteau de bois recouvert d'une peau de mouton ou en l'étendant avec un rouleau. La manière d'opérer la plus convenable consiste à combiner les deux méthodes, c'est-à-dire que l'on aplatit d'abord par le battage une balle de pâte et que l'on finit ensuite de l'étendre avec un rouleau, dont les extrémités s'appuient sur deux règles placées de chaque côté de la croûte et qui donnent la mesure pour l'épaisseur de celle-ci. Depuis quelque temps, on prépare fréquemment les croûtes à l'aide de machines. La croûte ainsi préparée est transportée sur le moule, puis comprimée avec une éponge, afin de faire pénétrer la pâte dans toutes les cavités du moule.

Le moulage des objets de porcelaine par *coulage* de la pâte sous forme d'une bouillie épaisse repose également sur la propriété que possèdent les moules en plâtre d'absorber l'eau et de rendre de cette façon la pâte plus consistante. La pâte destinée au coulage est transformée avec de l'eau en une bouillie épaisse (*barbotine*), qui ne doit contenir ni bulles d'air, ni grumeaux. Elle est introduite dans un réservoir, d'où elle peut être versée dans les moules, qui, sur leur face interne, ont été recouverts, à l'aide d'un pinceau, d'une couche mince de pâte. On remplit le moule avec la bouillie, en ayant soin que l'air puisse s'échapper du moule. Lorsque, par suite de l'absorption de l'eau, il s'est formé une couche mince de pâte, on décante la masse liquide, on verse une nouvelle quantité de pâte fraîche, et l'on répète l'opération jusqu'à ce que les parois de l'objet aient l'épaisseur désirée. D'après cette méthode, on prépare des *tubes* et des *cornues de porcelaine*.

Il arrive rarement que l'objet moulé puisse être desséché et cuit sans subir un autre travail; dans la plupart des cas, il est encore nécessaire de soumettre les pièces au *tournassage*, au *réparage*, de les *ornementer* par *guillochage*, et enfin de procéder à un *applicage* de parties moulées à part, comme par exemple les anses. [Le tournassage a pour but d'enlever à la pièce façonnée par tournage l'excès d'épaisseur qu'on a laissée pour éviter une dessiccation trop rapide; cette opération s'effectue sur le tour ordinaire, à l'aide d'outils de différentes formes (*tournassins*), qui servent à enlever la pâte sous forme de copeaux. Le réparage consiste à enlever avec une lame tranchante les parties inutiles que le moule a données, à remplir les trous, ou, au contraire, à en percer (*évidage*) en suivant les contours produits par le moule.]

Certains objets de porcelaine sont faits à la main seulement, tels que les objets sculptés et les fleurs, dont les feuilles, la tige, le calice et la corolle ainsi que toutes les autres parties sont faites à l'aide de l'ébauchoir. Cependant, on fait aussi fréquemment, en une seule fois, par compression dans des moules en plâtre, un grand nombre de feuilles délicates. L'impossibilité d'exécuter en pâte de porcelaine des parties libres comme les chaumes, les pédoncules, qui, lors de la dessiccation et de la cuisson, se déformeraient, limite jusqu'à un certain point le choix des fleurs; c'est pourquoi on confectionne le plus souvent les fleurs sans pédoncule et l'on fait alors celui-ci avec un fil de fer. Les feuilles sont moulées dans la paume de la main, dont les sillons imitent assez bien l'ensemble des nervures de la feuille. Un autre travail qui se fait seulement à la main est l'ornementation des figures avec des dentelles, des broderies, etc., qu'on produit avec du tulle et un tissu coupé en petits morceaux; on humecte le tulle ou le tissu coupé avec de l'eau, on le plonge dans de la barbotine, on le pose aux endroits convenables de l'objet de porcelaine et on le

laisse sécher. Pendant la cuisson, la substance organique, qui compose le tulle ou le tissu, est détruite et le tissu de porcelaine reste seul.

*Séchage des objets.* — Lorsque des objets de porcelaine ont été façonnés et achevés, ils sont portés au séchoir, où la *dessiccation* s'effectue à l'ombre à la température ordinaire. Comme les molécules de la pâte se rapprochent les unes des autres à mesure que l'humidité disparaît, il se produit un retrait, c'est-à-dire une diminution de volume, qui cependant n'altère pas les proportions, lorsque la dessiccation s'effectue d'une manière uniforme.

*Glaçures et leurs défauts.* — Il n'y a qu'un petit nombre d'objets de porcelaine qui soient livrés au commerce sans être recouverts d'une glaçure ; ils sont alors dits en *biscuit* ; ce sont généralement des statues et des figures. La plupart des objets sont munis d'un enduit brillant semblable à du verre, la *glaçure* ou *couverte* (voy. p. 93).

Abstraction faite des *défauts* qui résultent du travail insuffisant de l'argile, de la pulvérisation et du mélange imparfaits des éléments des glaçures, de leur application défectueuse, de l'action des gaz et d'autres causes, il reste encore trois *défauts des glaçures*, qui sont tout à fait indépendants de ces opérations et qui proviennent surtout de la nature physique et chimique des matières de la pâte d'une part et de celles de la glaçure d'autre part, ce sont : l'*écaillage*, les *tressaillures* et la *rupture* violente de la glaçure, qui fréquemment est accompagnée de celle de la pâte elle-même.

L'*écaillage* (ou chute spontanée de la glaçure) est dû le plus souvent à une adhérence imparfaite entre la glaçure et la pâte, parce que, pour une raison quelconque, des matières se sont déposées entre la glaçure et la pâte, lesquelles n'ont pu être détruites par l'action chimique de celles-ci, de sorte qu'un contact immédiat n'a pas pu avoir lieu. Cela peut être produit, par exemple, par de la poussière d'argile, des cendres, etc., que la glaçure, avec une certaine composition, ne peut pas dissoudre et qui forment en quelque sorte une couche isolante. L'adhérence de la glaçure à la pâte suppose toujours qu'une action chimique des éléments de celle-là sur celle-ci s'est produite à un degré plus ou moins intense ; que, par conséquent, la pâte a été corrodée par la glaçure. Une pareille corrosion aura lieu plus facilement lorsque le verre se produira sur la pâte elle-même, moins facilement si un verre neutre tout formé est appliqué sur la pâte. La chute spontanée de la glaçure s'observe par suite dans le cas où on applique comme glaçure des *frittes* toutes fondues sans aucune addition, comme cela a lieu, par exemple, pour la *fuïence* commune, dont la pâte reçoit l'émail d'étain tout formé.

La *porcelaine de Berlin* (p. 93) se compose essentiellement d'un verre exempt d'alumine et du silicate  $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{SiO}^2$ , c'est-à-dire qu'elle offre la composition générale d'un verre, seulement avec une quantité de  $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{SiO}^2$  assez grande pour qu'elle ne devienne pas transparente et ne se liquéfie pas. Mais les expériences de Bischof montrent que le silicate d'alumine précédent se vitrifie au rouge blanc ; il faut donc admettre qu'il se mélange intimement par fusion avec l'autre verre en donnant naissance à une masse pâteuse homogène, dans tous les cas beaucoup plus intimement que le bisilicate dans la porcelaine de Meissen. Ainsi s'explique pourquoi, sous une faible épaisseur, la porcelaine de Berlin offre un aspect tout à fait homogène sans cristallisations, tandis que la porcelaine de Meissen présente des cristaux uniformément disséminés dans une masse vitreuse. Comme, en outre, la porcelaine de Berlin

contient les mêmes silicates que la glaçure, l'union de celle-ci avec la pâte doit être extrêmement intime et la glaçure pénétrant dans la pâte, il y a une transition graduelle, qui est en quelque sorte un idéal de l'union réciproque de la glaçure et de la pâte. Cette circonstance particulière est peut-être la raison pour laquelle la porcelaine de Berlin a un si grand renom parmi les *chimistes*. Ici, non seulement la glaçure et la pâte ont une composition telle que l'exige la plus grande résistance aux agents chimiques, mais encore l'homogénéité parfaite de la composition et l'union intime de la glaçure et de la pâte font que les variations si fréquentes de température ne peuvent détruire cette union, ni produire des tressaillures.

Les *tressaillures* ou *gerçures* et la *rupture violente* de la glaçure s'expliquent par la dilatation inégale de la pâte et de la glaçure. Si celle-ci se rétracte plus fortement que celle-là, il se produit des gerçures; si c'est le contraire qui a lieu, la glaçure se rompt. Si, pour éviter ces défauts, on prend une glaçure déterminée et si l'on modifie dans différents sens la composition de la pâte, ou bien si, au contraire, on prend la même pâte et si on change la glaçure de différentes manières, on peut, d'après les phénomènes qui se produisent, savoir dans quelle direction se modifie la dilatation de la pâte et de la glaçure sous l'influence des changements apportés. On sait que la cuisson de la pâte exerce une grande influence sur la stabilité de la glaçure. Si la cuisson a lieu à une basse température, la glaçure présente des gerçures; celles-ci diminuent à mesure que la température s'élève, et finissent même par disparaître complètement, parce que maintenant les coefficients de dilatation de la glaçure et de la pâte sont égaux. En général, le coefficient de dilatation de la pâte augmente avec l'intensité de la cuisson.

Pour empêcher la production des *gerçures* ou la rupture de la glaçure, il faut rendre celle-ci difficilement fusible, cuire la pâte plus fortement ou la rendre plus riche en quartz, prendre ce dernier plus fin, ou diminuer la teneur en feldspath. Lorsque la glaçure se détache, on peut en obtenir une plus solide en la prenant au contraire facilement fusible. On modifie alors la pâte, en augmentant la teneur en argile, en diminuant celle en quartz, ajoutant du quartz plus grossier, augmentant la teneur en feldspath ou cuisant plus faiblement. Enfin, il est encore à remarquer que les glaçures se gercent d'autant plus fortement et promptement qu'elles sont en couche plus épaisse. Plus la couche de glaçure est mince, plus longtemps elle peut se maintenir sans gerçures; mais la rupture arrivera toujours et l'on ne peut pas empêcher les gerçures de se produire en mettant la glaçure mince.

Les *glaçures colorées* pour la porcelaine ne sont encore que peu employées, parce que, aux températures élevées des fours à porcelaine et en présence des gaz de la combustion, dont l'action est tantôt oxydante, tantôt réductrice, il est difficile de produire exactement des couleurs déterminées. Les glaçures ordinairement employées pour la porcelaine correspondent généralement à la formule  $RO, 4 \text{ à } 1,25 \text{ Al}_2\text{O}_3, 10 \text{ à } 12 \text{ SiO}_2$ . Pour obtenir une glaçure colorée, on ajoute, à la glaçure incolore, des oxydes métalliques colorés, ou bien on remplace les flux incolores, d'après les proportions équivalentes, par des oxydes métalliques colorants. Le premier procédé n'est applicable que lorsque les oxydes métalliques ajoutés ont un grand pouvoir colorant, de façon qu'ils n'aient besoin d'être ajoutés qu'en petite quantité, parce qu'ils agissent comme flux et peuvent altérer considérablement la formule normale indiquée. L'addition d'oxydes métalliques colorants a pour consé-



quence de faire gercer la glaçure, et en outre pour la porcelaine la production des gerçures est alors généralement accompagnée de la séparation de la couche de glaçure d'avec la pâte. Le second procédé est le plus convenable, parce que la formule normale n'est pas altérée, et que par suite les tressaillures ne sont pas à redouter. Mais comme on ne peut remplacer par des flux colorants qu'une partie des flux incolores, dont la quantité totale ne s'élève qu'à 8-11 pour 100 du poids de la glaçure, on n'a également ici qu'une bien faible latitude. Comme la porcelaine dure ne peut pas être obtenue sans une flamme réductrice, c'est encore une raison qui s'oppose à l'emploi de glaçures colorées pour ce genre de poterie, de sorte qu'il ne reste plus que l'oxyde de cobalt, l'oxyde de chrome, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, l'or, le platine et l'iridium.

La glaçure de la *porcelaine de Seger*, qui correspond à la formule  $RO, 0,5 Al^2O^3, 5 \text{ à } 6 SiO^2$ , se comporte beaucoup plus favorablement. On peut y introduire une plus grande quantité d'oxyde métallique colorant, sans que pour cela elle devienne terne par suite de la séparation d'oxyde. Le principal avantage de ces glaçures consiste en ce qu'on peut les cuire mieux à une flamme oxydante; on peut par suite employer les oxydes de cuivre, de nickel, d'uranium, etc. Si, pour préparer les oxydes colorés, on prend à la place de la chaux des quantités équivalentes des protoxydes de cobalt, de nickel, de cuivre et, à la place de l'alumine, des sesquioxides colorants de chrome, de fer, de manganèse et d'uranium, on obtient une échelle de couleurs dont les termes sont non seulement semblables entre eux par leur constitution chimique, mais encore possèdent à peu près le même point de fusion et peuvent par conséquent être cuits dans le four même. Il est encore à remarquer que le *rouge de cuivre* chinois peut aussi bien être produit sur cette porcelaine, ce qui jusqu'à présent n'était possible qu'à Nankin. — On obtient des glaçures analogues à l'*aventurine* avec le sesquioxyde de fer et le bioxyde de cuivre. Le *rouge kaga* est produit au moyen du sesquioxyde de fer, le *rose Dubarry* à l'aide du bichromate de potassium. — On obtient des glaçures *bleu turquoise* avec 8 p. 100 de bioxyde de cuivre et addition d'oxyde de zinc.

A *Meissen*, la *couverte de la porcelaine* se compose de :

Quartz.....	37,0
Kaolin de Seilitz.....	37,0
Chaux de Pirna.....	17,5
Tessons de porcelaine.....	8,5
	100,0

Dans la manufacture de porcelaine de *Berlin*, elle est faite avec :

Kaolin de Morl (près Halle).....	31
Sable quartzeux.....	43
Gypse.....	14
Tessons de porcelaine.....	12
	100

À *Sèvres*, la *couverte* se compose de pegmatite de Saint-Yrieix, qui n'est autre chose qu'un mélange naturel en quantités à peu près égales de feldspath et de quartz; cette roche est désignée dans les ateliers sous le nom de *cailloux* ou de

*petuntzé*. On ajoute quelquefois à la pegmatite jusqu'à 3 pour 100 de pâte de sculpture, afin de la rendre plus fusible.]

Les expériences de HECHT (1897) avec les glaçures suivantes :

*Glaçure de porcelaine dure*  $\left\{ \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}^2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\} 1\text{Al}^2\text{O}^3, 10\text{SiO}^2$  consistant en :

0,3 K <sup>2</sup> O, 0,3 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 1,8 SiO <sup>2</sup> .....	=	167,1 feldspath
0,7 CaCO <sup>3</sup> .....	=	70,0 marbre
0,4 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 0,8 SiO <sup>2</sup> .....	=	89,2 kaolin de Zedlitz (calciné)
0,3 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 0,6 SiO <sup>2</sup> , 0,3 H <sup>2</sup> O.....	=	77,7 kaolin de Zedlitz (cru)
6,8 SiO <sup>2</sup> .....	=	408,0 sable de Hohenbocka

*Glaçure de porcelaine de Seger*  $\left\{ \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}^2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{array} \right\} 0,5 \text{ Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2$  consistant en :

0,3 K <sup>2</sup> O, 0,3 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 1,8 SiO <sup>2</sup> .....	=	167,1 feldspath
0,7 CaCO <sup>3</sup> .....	=	70,0 marbre
0,2 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 0,4 SiO <sup>2</sup> , 0,2 H <sup>2</sup> O.....	=	51,8 kaolin de Zedlitz (cru)
1,8 SiO <sup>2</sup> .....	=	108,0 sable de Hohenbocka

ont montré que la glaçure de la porcelaine dure, de même que celle de la porcelaine de Seger conviennent à toute une série de pâtes et les glaçures conviennent d'autant mieux que la teneur en substance argileuse des pâtes est plus élevée et qu'il est emprunté plus de substance argileuse à une argile plastique.

La *mise en glaçure* peut se pratiquer : 1<sup>o</sup> par *immersion* ; 2<sup>o</sup> par *saupoudration* ; 3<sup>o</sup> par *arrosement* ; 4<sup>o</sup> par *volatilisation*.

La *mise en glaçure par immersion* est la méthode employée pour la porcelaine, la faïence fine, et quelquefois la poterie commune ; il faut que la pâte soit suffisamment poreuse pour qu'elle puisse absorber les liquides ; en même temps, elle doit avoir assez de cohésion pour ne plus être ramollie par l'eau. C'est pour cela que les objets de porcelaine façonnés et desséchés doivent être soumis, avant la mise en couverte, à une légère cuisson qui porte le nom de *cuisson au dégourdi*. La glaçure, broyée avec de l'eau, est transformée avec ce même liquide en une bouillie fluide. Si maintenant on plonge un objet dégourdi dans la glaçure liquide, une partie de l'eau est rapidement absorbée par la pâte poreuse, et la poudre de glaçure tenue en suspension dans l'eau restera, comme un précipité sur un filtre, à la surface de la porcelaine, y adhérera et s'y condensera sous forme d'une couche homogène.

La *mise en glaçure par saupoudration* n'est employée que pour les poteries grossières. On tamise, sur la poterie fraîchement façonnée et encore humide, de la litharge ou du minium et quelquefois simplement de la poudre de galène (*alquifoux*) ; une couche de l'une ou de l'autre de ces substances adhère immédiatement à la surface humide. Ces poudres fournissent l'oxyde de plomb, et la pâte la silice et l'alumine qui sont nécessaires pour la formation de la glaçure.

La *mise en glaçure par arrosement* est employée pour la vaisselle, qui ne possède plus de porosité. Cette sorte de vaisselle est faite avec de la *porcelaine frittée* et de la *porcelaine anglaise*. Mais on se sert aussi de la mise en glaçure par arrosement pour la poterie ordinaire et pour quelques espèces de faïences. On donne à la glaçure réduite en bouillie la consistance de la crème, on verse cette bouillie sur

la poterie extérieurement ou intérieurement, et l'on s'efforce de la répandre partout en imprimant au vase un mouvement particulier. Ce procédé permet de poser à l'intérieur d'un vase une glaçure autre que celle de sa surface extérieure. Ainsi, par exemple, beaucoup de faïences sont munies intérieurement d'une glaçure blanche et extérieurement d'une brune.

La mise en glaçure par volatilisation s'effectue en produisant dans le four, vers la fin de la cuisson, des vapeurs salines ou métalliques, qui se combinent avec la silice de la pâte en donnant naissance à un verre véritable. Depuis quelque temps, on emploie beaucoup l'*acide borique* pour la production des glaçures. Pour le grès fin, qui est cuit *en cazettes*, on pratique la mise en glaçure par volatilisation en recouvrant la face interne des cazettes avec les substances par la volatilisation desquelles une glaçure doit se former sur les vases renfermés dans les cazettes. Un mélange très usité pour recouvrir la face interne des cazettes se compose de carbonate de potassium, de litharge et de sel marin. Pendant la cuisson, il se volatilise du sel marin et du chlorure de plomb, qui se combinent avec la silice de la poterie en formant une mince couche de verre.

*Lustres et flowing colours.* — On doit aussi parler ici des *lustres* et des *flowing colours* des Anglais, au moyen desquels on modifie agréablement la blancheur du fond de porcelaine. On obtient ces couleurs en enduisant les cazettes avec un mélange de chlorure de calcium, de chlorure de plomb et d'argile, et en plaçant à côté des poteries renfermées dans les cazettes de petits vases contenant certains oxydes métalliques, comme de l'oxyde de cobalt. Les oxydes métalliques sont transformés en chlorures et volatilisés, et ils se déposent comme un brouillard sur la poterie.

*Cazettes.* — Les vases de porcelaine et en général les poteries fines ne doivent pas, lorsqu'on les cuit, être exposés à l'action directe de la flamme, parce qu'ils seraient salis par la cendre et par la fumée; c'est pourquoi on doit les cuire dans une enveloppe qui est faite dans ce but avec de l'argile et que l'on nomme *cazette* ou *gazette*. Les cazettes sont fabriquées avec une argile réfractaire. On place d'abord dans la cazette une plaque parfaitement plane appelée *rondeau* (*b', b'*, fig. 654), faite avec la même pâte que la cazette, et c'est sur cette plaque que l'on pose la porcelaine; [ce mode d'encastage est dit en cul-de-lampe; la cazette à fond plat représentée en A est destinée à recevoir les pièces creuses que l'on pose sur le fond *b*. La mise en cazettes ou l'encastage de la porcelaine exige les plus grandes précautions. Lorsque l'ouvrier a introduit le rondeau dans la cazette nettoyée avec soin, il met à sa place la pièce de porcelaine, sans abimer sa glaçure et de manière à ce qu'elle ne touche la cazette que par son pied. Sur cette cazette on en dispose une seconde, puis une troisième et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on ait une *pile* (fig. 654), que l'encasteur transporte auprès du four.]

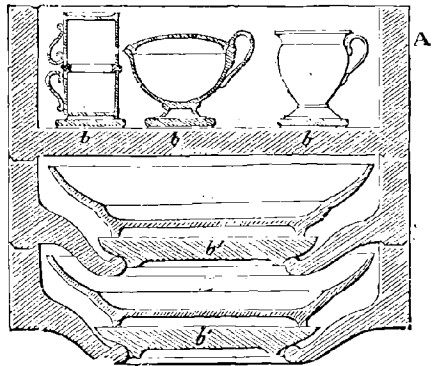


Fig. 654. — Pile de cazettes.

*Cuisson de la porcelaine.* — La cuisson de la porcelaine comprend la *cuisson au dégourdi*, qui prépare la pâte à recevoir la glaçure, et la *cuisson en couverte*, dans laquelle la pâte et la glaçure sont cuites en même temps. La cuisson en couverte a lieu au rouge blanc, température à laquelle la porcelaine se ramollit et perd facilement sa forme. La glaçure en fusion adhère à tous les objets qui la touchent pendant la cuisson; la couleur blanche qu'offre la porcelaine n'est pas donnée par la pâte elle-même, elle dépend de la nature du feu. A ce dernier point de vue, il est indispensable que la chaleur soit uniforme et que la flamme ait les qualités requises.

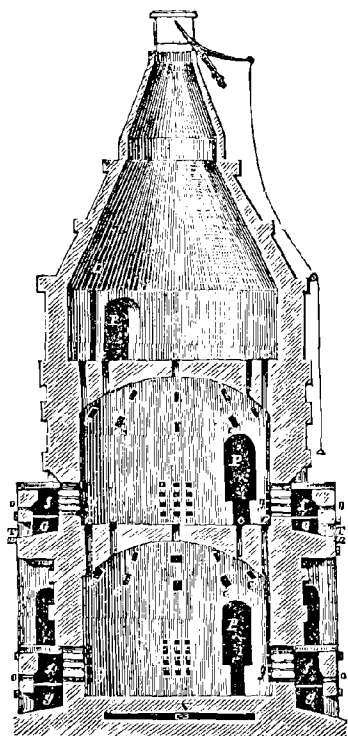


Fig. 655. — Four à porcelaine; coupe verticale.  $\angle$

chargement du four, cette porte est fermée par des briques réfractaires, lutées avec de l'argile.

On fait d'abord le feu avec des bûches un peu grosses placées dans le fond de l'alandier; lorsque, sous l'influence de ce feu peu intense, appelé *petit feu*, les poteries ont été chauffées jusqu'au rouge intense, on commence le *grand feu* en plaçant du bois, coupé en petites bûchettes, en travers sur la grille des alandiers, de manière à remplir complètement les espaces *f*. Ici la combustion a lieu de telle sorte que l'air frais pénètre par l'ouverture supérieure de l'alandier, qui reste découverte, et passe ensuite dans le four en traversant le combustible. De cette manière, la partie inférieure du bois est toujours consumée et l'air chaud, en quittant les charbons incandescents, pénètre immédiatement dans le four, tandis que dans d'autres foyers l'air passe en dernier lieu à travers le combustible froid, que

l'on remue de temps en temps, et qui est ainsi refroidi. Les charbons qui s'amassent sur la grille forment une braise abondante, qui ne contribue pas peu à l'élévation de la température, et même sans laquelle on aurait de la peine à atteindre le degré de chaleur voulu. Lorsque le charbon s'est accumulé dans la cuve du foyer en quantité telle qu'il s'élève au-dessus de la sole du four, on ouvre les événements du foyer et l'on permet ainsi à l'air d'arriver sur les charbons incandescents. De cette manière, la flamme est poussée plus dans l'axe du four sous l'influence du courant d'air, qui arrive horizontalement. Tant que le four n'est pas au rouge blanc complet, on n'a pas besoin d'avoir une connaissance exacte du degré de la température; mais lorsque le rouge blanc est atteint, on cherche à déterminer exactement l'état du four en retirant les *montres*. Lorsque les piles de cazettes ont été enfournées, on mure, comme on l'a dit précédemment, la porte d'enfournement, mais on laisse dans le mur une petite ouverture (*ouverture de montre*) par laquelle on introduit de petites plaques de porcelaine vernissée (*montres*) placées dans des cazettes faites exprès. Lorsque le four est au rouge blanc, on débouche les ouvertures de montre, on retire les montres et l'on juge du degré de fusion de leur couverture. La cuisson en couverture dure de 17 à 18 heures; on ferme ensuite le four et on le laisse refroidir, ce qui demande 3 ou 4 jours.

Pour réussir la cuisson de la porcelaine, il ne faut pas que la flamme ait seulement une très haute température et un grand développement, il faut encore qu'elle possède des qualités chimiques déterminées, parce qu'elle a une très grande influence sur la couleur du produit, de sorte qu'il est convenable d'analyser fréquemment les gaz de la combustion (voy. t. I, p. 67).

Le four à porcelaine de UNGER (1899) se compose du four inférieur A (fig. 656) et du four supérieur B; il sert pour la cuisson de la porcelaine blanche avec une flamme réductrice et destruction subséquente de la fumée. Le conduit d'air inférieur, qui aspire dans le voisinage du fond, s'ouvre près du regard E, le supérieur aspire à une certaine distance au-dessus de E et il s'ouvre obliquement près de la sole du four supérieur B, où le feu pénètre sans fumée par le court canal oblique. Le canal vertical D est continué jusqu'à la voûte du four supérieur B et, au moyen d'une plaque réfractaire, il est fermé au-dessus de l'entrée du feu dans le four supérieur B. Cette plaque, que l'on peut faire facilement manœuvrer de l'extérieur au moyen d'une poignée en fer, est retirée lorsque la chaleur acerne par la combustion de la fumée est trop grande dans le four supérieur B, afin que la flamme depuis longtemps sans fumée arrive à la voûte et pénètre par les rampants dans un troisième étage et dans la cheminée ou du deuxième étage directement dans la cheminée.

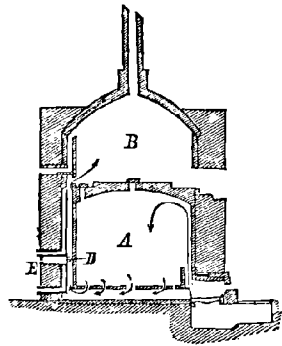


Fig. 656.  
Four à porcelaine de Unger.

L'emploi du *chauffage au gaz* pour la cuisson de la porcelaine a rencontré pendant longtemps de grandes difficultés, qui cependant ont été surmontées récemment par MOELLER, directeur de la manufacture royale de Charlottenbourg, et par MENDHEIM (voy. *Fours à briques*). Le four à gaz à marche continue, construit par ce

dernier, donne des résultats favorables. Les poteries y cuisent uniformément ; ils se produisent rarement, même avec de grandes pièces, des déformations et des fissures, et en outre l'économie en combustible et en cazettes est très importante. On peut employer dans le gazogène n'importe quel combustible, tandis qu'avec le chauffage direct cela n'est pas possible. Comme dans le four à gaz, on a toujours à sa disposition les quantités de gaz et d'air que l'on désire, on est tout à fait maître de la flamme, bien qu'il ne soit pas très facile de prendre exactement des quantités telles que ni le gaz ni l'air ne prédominent. (Voy. aussi *Faïence*, p. 113.) Ici également il est nécessaire d'analyser les gaz (voy. t. I, p. 71).

Lorsque le four est suffisamment refroidi, on procède au *défournement*, et l'on soumet ensuite à un triage minutieux la porcelaine retirée des cazettes.

*Défauts de la pâte de la porcelaine.* — Les défauts les plus importants de la pâte de la porcelaine sont les suivants : *Fissures* ; la pâte de la porcelaine est courte et très peu plastique ; elle se rétracte fortement lors de la dessiccation et la moindre irrégularité dans le retrait nuit non seulement à la forme, mais va jusqu'à produire une séparation des parties, que souvent on n'aperçoit sous forme de fissures qu'après la cuisson. Le simple posage de la porcelaine sur un support est souvent aussi une cause de la production des fissures. — La *déformation* peut provenir de ce que la flamme a agi trop fortement sur certaines parties de la pièce, ou bien de ce que la pâte était trop fusible par suite de sa composition défectueuse. La pâte de la porcelaine est si sensible à la pression, que dans les parties qui ont subi une compression seulement un peu plus forte qu'ailleurs, elle se rétracte beaucoup moins que dans les autres ; c'est pour cette raison que l'on voit sur une pièce façonnée sur le tour la spirale suivie par les doigts de l'ouvrier. Le défaut est désigné sous le nom de *replis* ou de *sinuosités*. — Les *taches* peuvent provenir des grains qui sont tombés des cazettes sur les pièces renfermées dans celles-ci et qui s'y sont collés par fusion. Les taches de ce genre peuvent quelquefois être enlevées. Fréquemment la formation des taches a pour cause l'action de la fumée sur la pâte et dans ce cas elles sont telles que la porcelaine doit être classée parmi les pièces manquées. — La *coloration jaune*, que la pâte prend quelquefois pendant la cuisson, provient soit de l'action de la fumée, soit aussi de l'action oxydante de la flamme, qui transforme le fer de la pâte en sesquioxyde. — Lorsque la *couverte* présente de nombreuses *tressaillures* (*gerçures*) et si celles-ci offrent une certaine régularité, on désigne les porcelaines sous le nom de *vases craquelés*.

*Peinture sur porcelaine* <sup>1</sup>. — Les couleurs pour la porcelaine sont des verres colorés qui, sous l'influence de la cuisson se fixent sur la pâte et prennent de l'éclat. Pour produire l'une ou l'autre de ces couleurs, il faut un oxyde métallique colorant et un fondant. Suivant la manière dont les couleurs se comportent au feu, on les divise en *couleurs de grand feu* et en *couleurs de moufle*. Les premières contiennent des oxydes colorants qui sont tout à fait réfractaires, ou qui du moins le sont assez pour supporter sans altération la chaleur nécessaire pour le grand feu. On les dépose *sous la couverte* et on les fond avec celle-ci. Comme la plupart des oxydes métalliques se volatilisent entièrement ou en partie à la température du grand feu et donnent une nuance qui n'est pas pure, la plupart des couleurs de porcelaine

1. Voy. E. GUENEZ, *La décoration céramique au feu de moufle*. (MASSON et C<sup>o</sup>, Paris.)

sont des *couleurs de moufle*, qui sont posées sur la couverte elle-même et cuites dans le moufle. Les combinaisons métalliques employées dans la peinture sur porcelaine sont les suivantes :

Sesquioxyle de fer pour le rouge, le brun, le violet, le jaune et la sépia ;  
 Oxyde de chrome pour le vert ;  
 Oxyde de cobalt et nitrite de potassium et de cobalt pour le bleu et pour le noir  
 Oxyde d'uranium pour l'orange et le noir ;  
 Oxyde de manganèse pour le violet, le brun et le noir ;  
 Oxyde d'iridium pour le noir ;  
 Oxyde de titane et oxyde d'antimoine pour le jaune ;  
 Bioxyde et protoxyde de cuivre pour le vert et le rouge ;  
 Chromate de fer pour le brun ;  
 Chromate de plomb et chromate de baryum pour le jaune ;  
 Chlorure de platine et d'ammonium pour couleur de platine ;  
 Pourpre de Cassius pour le pourpre et le rouge rose.

Parmi les oxydes précédents, on peut employer *pour les couleurs de grand feu* l'oxyde d'uranium pour noir, l'oxyde de cobalt pour bleu, l'oxyde de chrome pour vert, l'oxyde de manganèse, le sesquioxyle de fer pour brun et noir et l'oxyde de titane pour jaune, le protoxyde de nickel pour vert olive, l'or pour rose, l'iridium et le platine pour noir et gris. La plupart des oxydes métalliques, comme l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, l'oxyde d'iridium, possèdent primitivement la nuance désirée ; ils sont seulement broyés avec le fondant et employés comme couleurs ; quelques oxydes ne prennent la couleur désirée que lorsqu'ils sont transformés par fusion en silicates ou en borates. Ainsi, par exemple, il faut que l'oxyde de cobalt et l'oxyde de cuivre se combinent d'abord avec de l'acide silicique ou de l'acide borique, que l'oxyde d'antimoine s'unisse avec l'oxyde de plomb du fondant, pour qu'il se forme une couleur bleue, verte ou jaune. Ces dernières couleurs portent le nom de *couleurs vitrifiables*, parce qu'elles ne prennent leur coloration que lorsqu'elles sont fondues avec le flux, et elles se distinguent des *couleurs frittées*, qui, avant d'être employées, doivent subir un frittage, lequel a pour résultat de faire passer la couleur dans un état de demi-vitrification.

La cuisson des *couleurs vitrifiables* a lieu dans un *moufle* (fig. 657 et 658) fait avec la même pâte que les cazottes et qui est chauffé au rouge dans le four à moufles ; la paroi antérieure du moufle sert de porte pour l'introduction de la poterie et le tube *o* pour l'observation

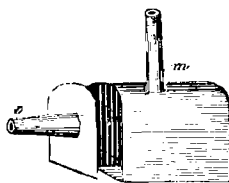


Fig. 657. — Moufle.

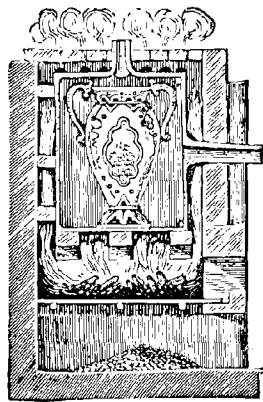


Fig. 658. — Four à moufles.

de la température et du degré de cuisson ; le tube *m* qui s'élève du milieu de la voûte supérieure du moufle permet le dégagement des vapeurs. Les deux tubes sont fermés avec des bouchons d'argile. La figure 658 montre un moufle en place avec un vase, tel qu'il est employé à la manufacture de Sèvres. Dès que le moufle

est au rouge vif <sup>4</sup>, les couleurs commencent à fondre; on ouvre de temps en temps le tube d'observation, afin de saisir le moment où la surface miroitante indique que les couleurs sont complètement fondues. Comme les couleurs de moufle se trouvent toujours sur la glaçure, elles forment généralement des saillies perceptibles au toucher; comme en outre ce sont des verres de plomb colorés et que, pour cette raison, elles sont molles, ces couleurs sont doublement sujettes à l'usure — inconvénient que ne présentent pas les couleurs de grand feu, qui se trouvent sous la glaçure.

[On se sert aussi depuis quelque temps, dans les manufactures de porcelaine, de mouffles à cuisson continue chauffés au bois, au charbon ou au gaz, comme le système de FURBRINGER, ou au gaz seulement, comme le dispositif de MENDHEIM.]

*Dorure, argenture et platinage de la porcelaine.* — L'or destiné à la *dorure de la porcelaine* est précipité de sa dissolution dans l'eau régale par le sulfate de protoxyde de fer. Avant son emploi, l'or est mélangé très intimement avec le fondant. On se sert comme fondant d'azotate basique de bismuth et on dilue l'or avec du bioxyde de mercure. L'*or en coquille*, que l'on emploie également pour la dorure, se compose des rognures provenant de la préparation de l'or en feuilles véritable. Ces rognures sont finement broyées avec un corps facilement soluble dans l'eau bouillante, comme le sucre, le sel ou le miel. La dorure doit être posée sur la surface parfaitement dégraissée, parce que sans cela l'or n'adhérerait pas du tout. L'or est appliqué à l'aide d'un pinceau ou par impression. La cuisson a lieu dans un moufle. Comme l'or ne fond pas, et n'est fixé sur la porcelaine qu'à la faveur du fondant, il ne possède après la cuisson aucun éclat, mais on le rend brillant en le brunissant (on brunit d'abord avec des brunissoirs en agate polie et on termine avec des brunissoirs en hématite dure). La *dorure de Meissen* ou *dorure brillante* (employée pour la première fois en 1830 dans la manufacture royale de Meissen) est une dorure dont le brillant ne résulte pas du frottement avec le brunissoir, mais se produit pendant la cuisson elle-même. La préparation d'or employée pour cette dorure est un liquide brun foncé ayant l'odeur de l'essence de fenouil, ou de sassafras, ou de la nitrobenzine, que l'on applique au pinceau; avant la cuisson l'enduit est desséché, et lorsqu'on le chauffe il laisse sur la porcelaine une couche d'or immédiatement brillante. La préparation contient 8 à 16 pour 100 d'or, sous forme de chlorure, de sulfure ou d'or fulminant; elle renferme en outre généralement de petites quantités de bismuth qui favorisent la cuisson.

L'*argenture* et le *platinage* ne sont que peu usités. L'argent métallique est précipité de sa dissolution par le cuivre ou le zinc, et le platine du chlorure de platine neutre par ébullition avec de la potasse et du sucre. Le noircissement de

4. [D'après E. GUENEZ (*loc. cit.*), l'intérieur du moufle présente les colorations suivantes aux différentes températures :

Températures.	Couleur du feu.
620° .....	Rouge vif.
800 .....	Orangé foncé.
900 } .....	Orangé clair.
920 } .....	
950 .....	Orangé très clair.
1000 .....	Orangé pâle, approchant du blanc.

Mais ces différentes nuances ne peuvent être distinguées qu'avec une longue habitude.]



l'argente sur porcelaine sous l'influence des émanations sulfhydriques peut être empêché, si avant la cuisson on étend sur l'argent une très mince couche d'or. Il se produit alors un alliage blanc d'or et d'argent, qui est inaltérable. Cependant, pour réussir, il faut prendre beaucoup de précautions. L'argent et le platine sont mélangés avec de l'azotate de bismuth basique, puis posés et enfin soumis à la cuisson; ils doivent tous deux être brunis. On obtient le *lustre de platine* en appliquant sur la pièce du chlorure de platine et d'ammonium mélangé avec de l'essence de lavande ou du baume de soufre, et en faisant cuire.

**Lithophanies et lithoponies.** — On a mis à profit la transparence de la porcelaine pour la préparation des *lithophanies*; ce sont des plaques de porcelaine minces et sans couverte, qui ont été comprimées dans des moules de plâtre plats avec des dessins en relief; ces plaques, par suite de leur épaisseur convenablement graduée, laissent voir, lorsqu'on les regarde par transparence, les parties claires et les ombres des figures avec une chaleur et une mollesse dans la transition des nuances impossibles à atteindre par un autre moyen. — Les objets de porcelaine ou de faïence fabriqués sous le nom d'*émail ombrant*, d'*émail de Rubelles* ou de *lithoponies* ont une grande analogie avec les lithophanies, mais en ce qui concerne le relief, ils offrent le contraire des lithophanies, parce que dans l'émail ombrant, les parties les plus sombres doivent être précisément les plus basses et par conséquent les plus minces, et l'image n'est pas regardée par transparence, mais par réflexion. Ces objets sont munis de creux que l'on y imprime par moulage et qui sont ensuite remplis avec une glaçure colorée demi-transparente; les parties les plus profondes reçoivent une couche plus épaisse de glaçure et paraissent par conséquent plus sombres que les parties plus élevées, qui sont moins recouvertes de glaçure et qui pour cette raison restent plus claires. VILLEROY et BOCH, de Mettlach, livrent de pareils objets exécutés avec une grande perfection.

**Porcelaine tendre française.** — [La porcelaine tendre a été découverte en France au xvii<sup>e</sup> siècle; elle porta successivement les noms de porcelaine française et de porcelaine de Sèvres; actuellement, on la désigne quelquefois sous le nom de porcelaine artificielle. Elle fut d'abord fabriquée à Rouen, puis à Saint-Cloud, à Lille, à Chantilly, à Sceaux, à Tournay, à Vincennes et en 1756 à Sèvres. Après la découverte du kaolin à Alençon, puis à Saint-Yrieix, la manufacture royale de Sèvres, qui, la première fabriqua en France la porcelaine dure, produisit concurremment les deux sortes de porcelaines, mais à partir de 1800 elle renouça à la porcelaine tendre. Cette dernière, à cause de la beauté et de la plasticité de sa pâte mérite cependant d'attirer l'attention.

La pâte de la porcelaine tendre était autrefois préparée avec un mélange complexe, auquel on donnait le nom de fritte et que l'on additionnait de marne et de craie. La fritte était composée de sable de Fontainebleau (60), de sulfate (24,78), de sel marin (7,22), d'alun (3,00), de soude d'Alicante (3,00) et de gypse de Montmartre (3,60). Ces matières, préalablement pulvérisées et bien mélangées, étaient chauffées pendant 50 heures dans un four, d'où elles sortaient plus ou moins vitrifiées; la fritte ainsi obtenue était ensuite broyée, après quoi on ajoutait à 75 parties de fritte 25 parties de craie et de marne; on continuait le broyage et on transformait le mélange en une bouillie claire que l'on conservait pendant quelques mois et qui était desséchée. Le résidu, pulvérisé et tamisé, était de nouveau transformé en pâte avec

addition d'une certaine quantité de savon vert et de colle de parchemin, afin de lui donner la plasticité nécessaire. Après le façonnage, les objets étaient cuits en biscuit, puis, par aspersion, on les recouvrait d'une glaçure formée de litharge (38), de sable de Fontainebleau (37), de silex calciné (11), de carbonate de potasse (15), et de carbonate de soude (9). Ces matières, mélangées et broyées, étaient fondues, puis broyées une seconde fois et fondues de nouveau. Le biscuit recouvert de la glaçure était soumis à une seconde cuisson en moufle.]

C. LAUTH et G. DUTAILLY, en 1888, ont repris la préparation de la porcelaine tendre, en substituant à la fritte, de composition trop variable, le verre de STAS, qui renferme :

Acide silicique.....	77,0
Soude.....	7,7
Potasse.....	5,0
Chaux.....	10,3

Ce verre peut être préparé facilement dans les fours à porcelaine dure par fusion de la composition suivante :

Sable.....	77,00
Carbonate de soude.....	8,50
Salpêtre.....	16,50
Craie.....	18,40

En mélangeant le verre de STAS avec du sable, de la craie et de la terre de Dreux dans les proportions suivantes, on obtient une bonne porcelaine tendre :

Verre de Stas.....	27,45
Sable de Fontainebleau.....	49,02
Craie.....	16,66
Terre blanche de Dreux.....	6,86

Ce qui correspond à :

Acide silicique.....	80,31
Alumine.....	2,62
Chaux.....	13,27
Alcalis.....	3,80

La cuisson en biscuit a lieu à 1300°; le produit est très blanc et d'une belle transparence; il prend très bien et sans tressaillures le vernis ou émail, le turquoise et les couleurs de pâte tendre. Il faut élever graduellement la température du four et donner 32 heures de petit feu et 8 heures de grand feu. Lors du triage des pièces d'une fournée, on doit rejeter toutes celles qui présentent des traces d'enfumage, parce que l'émail, pendant sa cuisson, ne manquerait pas de noircir, par suite de l'action sur l'oxyde de plomb des matières réductrices emprisonnées dans la pâte. En outre, les pièces qui ne paraissent pas parfaitement cuites doivent être soumises à une nouvelle cuisson; sinon, elles seraient exposées à éclater lors de la cuisson de l'émail. Ce dernier est appliqué par aspersion et il offre la composition suivante :

Sable.....	36,98
Minium.....	38,44
Carbonate de soude sec.....	8,76
Salpêtre.....	15,82

Le turquoise est préparé avec les mêmes substances et addition d'oxyde de cuivre :

Sable.....	47,14
Minium.....	23,58
Carbonate de soude.....	11,79
Salpêtre.....	12,76
Oxyde de cuivre.....	4,73

Le verre de *cryolithe* se rapproche de la porcelaine française.

**Porcelaine tendre anglaise.** — [La porcelaine anglaise a pris naissance en Angleterre au xvii<sup>e</sup> siècle, et ce n'est que beaucoup plus tard que sa fabrication a été introduite en France, à Bordeaux et à Creil.]

La pâte de la *porcelaine anglaise* (et en partie aussi l'*iron stone* de l'Amérique du Nord) se compose d'argile plastique, de terre à porcelaine de Cornouailles (appelée *china clay*), de *cornish stone* (produit de décomposition de la pegmatite), de silice pyromaque et de cendre d'os. [Il y a deux sortes de pâtes à porcelaine anglaise, une sans fritte pour services de table (*a*) et une avec fritte pour objets sculptés (*b*) :

<i>a.</i>	{	Kaolin argileux.....	11	41	
		Argile plastique.....	19	"	
		Phosphate calcaire.....	49	43	
		Silice.....	21	16	
<i>b.</i>	{	Fritte.....	{	Sable siliceux.....	33
				Os calcinés.....	63
				Potasse.....	2
		Kaolin.....	21	à 22	

La glaçure est composée de *cornish stone*, de craie, de silice pyromaque, de borax et d'oxyde de plomb; celle des pâtes de services est faite avec : feldspath 48, silice 9, borax 22 et flint-glass 21]. Comme la glaçure est plus facilement fusible que la pâte, cette dernière doit être déjà cuite en majeure partie au premier feu, avant que la glaçure soit cuite au deuxième feu moins intense et de moins longue durée; c'est à cause de cela que la porcelaine anglaise se conserve beaucoup moins bien et se fendille plus facilement que la porcelaine dure; d'un autre côté, la pâte de la porcelaine anglaise, qui est plus plastique, n'a besoin, pour être cuite, à cause de la prédominance des éléments facilement fusibles, que d'un feu peu intense, et est pour cette raison moins exposée à se déformer pendant la cuisson. C'est à cette propriété qu'est dû notamment l'avantage que présente la porcelaine anglaise de pouvoir être façonnée sans difficulté en objets de faible épaisseur, ce qui permet en outre, grâce à la facile fusibilité de la glaçure plombreuse, d'employer pour la décoration de ces objets les plus belles nuances de couleurs. La *cuisson* s'effectue dans un four à étages particulier chauffé à la houille. Les objets sont placés dans des cazettes. La glaçure est toujours plombreuse.

Couper a analysé trois sortes de porcelaines anglaises et les a trouvées composées comme il suit :

Silice.....	39,88	40,40	39,68
Alumine.....	21,48	24,15	24,65
Magnésie.....	—	0,43	0,31
Chaux.....	10,06	14,22	14,18
Phosphate de calcium.....	26,44	15,32	15,39
Alcali.....	2,14	5,28	5,79

**Parian et carrara.** — La *porcelaine de Paros* ou *parian* (ce nom est tiré de l'île de Paros, renommée par son marbre) est une porcelaine statuaire sans glaçure, dont la pâte est analogue à celle de la porcelaine anglaise, mais qui est plus difficilement fusible et contient moins de fondant et plus de silice. La couleur de la pâte offre un ton un peu jaunâtre; la surface a l'apparence de la cire et un reflet gras. La composition du parian est très variable; quelques échantillons contiennent du phosphate de calcium, d'autres du silicate de baryum, et d'autres seulement du kaolin ou de l'argile et du feldspath.

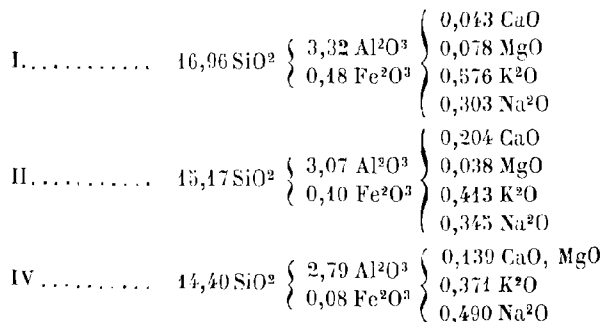
Le *carrara*, dénomination tirée de Carrare, renommée par son marbre, tient le milieu entre le parian et le grès; il est moins transparent que le parian et d'une couleur un peu plus blanche.

**Fabrication de la porcelaine en Chine.** — D'après Vogt (1900), les matières premières employées par les Chinois pour la préparation des pâtes et des couvertes sont le kaolin et le hoa-ché, le pé-tun-tzé et le yeou-ko. Les *matières plastiques*, le kaolin et le hoa-ché, sont des mélanges dans lesquels dominent la kaolinite et le mica blanc; les *matières fusibles*, le yeou-ko et le pé-tun, renferment du quartz, du mica blanc et de petites quantités de feldspath à l'état d'albite. Voici, d'après Vogt, la composition de quelques pâtes :

	I	II	III	IV
Kaolin de Tong-Kang.....	40	30		
Petun de Kimen.....	40	50		
Yeou-ko de Kouï-Ki.....	20	20		
Hoa-ché.....			57,15	40
Yeou-ko de Tou-Tchang.....			42,85	60

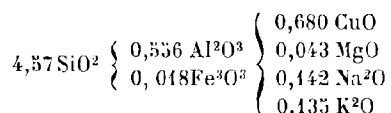
I, Pâte du fabricant Ho. — II, Pâte du fabricant Li. — III, Pâte pour grosses pièces. — IV, Pâte pour pièces moyennes.

Les pâtes I, II et IV correspondent aux formules suivantes :



On broie les matériaux dans l'eau et l'on brasse le mélange. Au bout de six heures, on procède à la lévigation, en recueillant le produit sur une toile et le mettant ensuite à sécher dans une cazette entre deux couches de briques sèches. On travaille ensuite cette pâte et on la distribue aux ouvriers sous forme de pains. Le résidu de la lévigation est vendu pour être employé à la fabrication de porcelaine de qualité inférieure. Toutes les pâtes doivent être cuites dans une atmosphère franchement réductrice, pour qu'elles puissent acquérir le maximum de transparence et de blancheur. Elles ne sont pas cuites au dégourdi pour la mise en couverte, dont l'application se fait par aspersion sur la pâte crue. Sur les grandes pièces, on applique trois couches par insufflation et on donne une quatrième et dernière couche au moyen d'un pinceau très doux.

La *couverte* est formée d'un mélange de chaux et de yeou-ko. Elle peut être représentée par la formule :



La chaux est obtenue par calcination de calcaire pur. Les morceaux les plus blancs choisis avec soin sont placés sur un lit de fougères, et sur cette première couche on en place une seconde, puis une troisième en allant jusqu'à sept. On allume ensuite les fougères et l'on obtient finalement un mélange de chaux et de cendres, qui est pulvérisé. On mêle avec de l'eau, on brasse, et le lait de chaux ainsi préparé et débarrassé du liquide surnageant est mélangé à du lait de yeou-ko.

Suivant Vogt, la température de cuisson des porcelaines de Chine est un peu inférieure à celle qui est généralement employée en Europe. Les porcelaines fabriquées en France étant cuites à 1370°, on peut admettre pour les pâtes chinoises la température 1280-1300°. Les fours à porcelaine chinois sont des fours couchés à axe horizontal, dans lesquels la température et la nature de l'atmosphère doivent présenter de notables différences dans les différentes régions, ce que les fabricants chinois mettent à profit, en choisissant la région la plus convenable pour chaque pâte ou couverte.

Les Chinois emploient depuis très longtemps des couvertes colorées. Le *rouge de cuivre* (kun-houng), par exemple, est obtenu à l'aide d'un fondant plombé dans lequel on incorpore du cuivre. Dans une chaudière, on fond parties égales de silex en poudre et de limaille de plomb. Après refroidissement de la masse, bien mélangée lorsqu'elle est en fusion, on la broie dans un mortier de porcelaine avec du salpêtre (3,730 kg. du mélange et 1,243 kg. de salpêtre) et on la fond en un verre qui est désigné sous le nom de *ting-leao*. On mélange alors :

Ting-leao.....	64
Jade artificiel.....	64
Limaille de cuivre.....	12
Perles de verre colorées.....	12
Verre à bouteilles.....	12

Ce mélange est broyé pendant un mois, puis délayé dans la couverte blanche au lait de yeou-ko et au lait de chaux. La première couche est appliquée sur biscuit

par immersion et lorsqu'elle a été séchée au soleil, on applique au pinceau trois nouvelles couches <sup>1.</sup>]

#### POTERIES DE GRÈS OU GRÈS CÉRAMES

**Caractères et composition de la pâte des poteries de grès.** — La pâte du grès est compacte, sonore, finement granuleuse, homogène, elle ne happe pas à la langue et elle est par conséquent imperméable à l'humidité. Elle est demi-vitrifiée, mais non mi-fondue comme celle de la porcelaine, et à peine translucide ou seulement sur les angles. Le grès blanc fin ne diffère extérieurement de la porcelaine que par l'absence de translucidité.

La pâte du *grès blanc fin* se compose d'argile plastique peu réfractaire, blanchissant au feu, avec addition de kaolin et de silex pyromaque et d'un minéral feldspathique (en général du *cornish stone*) servant de fondant. La *gluçure* contient de l'oxyde de plomb et du borax et elle est transparente. Dans le grès, le fondant est toujours en quantité plus grande que dans la porcelaine et il constitue ordinairement plus de la moitié du poids de la masse. Il résulte de là que le grès doit être cuit à une température plus basse. Comme la pâte se compose en partie d'argile plastique, elle est beaucoup plus plastique que la pâte de la porcelaine.

D'après les indications de SALVÉTAT, on emploie très souvent dans les fabriques françaises le feldspath à la place du kaolin, ce qui produit une grande économie. La température de cuisson est aussi beaucoup abaissée, parce que la fusion du feldspath a lieu beaucoup plus facilement que celle du kaolin.

Le *grès non vernissé blanc*, ou *coloré*, ou *Wedgwood* se compose d'argile plastique moins réfractaire, de kaolin, de silex pyromaque et de *cornish stone*; il est beaucoup plus facilement fusible que la porcelaine et exige par conséquent, pour sa cuisson, un degré de chaleur moins élevé. Le grès coloré se compose en majeure partie de la même pâte que le grès blanc fin, mais il est coloré dans toute sa masse ou seulement superficiellement par l'application d'une couche d'*engobe*. On emploie l'engobage principalement pour les pâtes bleues et vertes, dont le prix s'élèverait beaucoup si on voulait les colorer dans toute leur masse. Très fréquemment on décore ce grès en y appliquant des reliefs d'une pâte d'argile d'une autre couleur. Les poteries colorées de Wedgwood sont connues sous les noms d'*égyptien*, de *bamboo*, de *basalte*, de *biscuit*, de *jaspe*, etc.

Le *grès commun* appartient également à la poterie d'argile avec pâte vitrifiée, dont l'état demi-fondu n'est cependant pas produit par addition d'un flux, mais seulement par une plus forte action du feu sur la masse argileuse incomplètement réfractaire. La pâte se compose essentiellement d'argile plastique, mélangée avec un élément qui se rétracte peu ou pas au feu et diminue le retrait de l'argile, par exemple avec du sable fin ou des débris pulvérisés de vieux grès. Les vases de grès supportent très mal les brusques variations de température et ne conviennent pas par conséquent comme ustensiles de cuisine; le grès est au contraire excellent, lorsqu'il s'agit d'avoir des vases faciles à conserver parfaitement propres et dont la pâte soit douée d'une certaine inaltérabilité chimique où d'une grande solidité. C'est

1. Voy. *Bulletin de la Société d'encouragement*, année 1900, p. 530.

pour cela que le grès est employé pour la confection des cruches à eaux minérales, des bonhommes à acides, de certains vases de chimie et de pharmacie, des jattes à lait, des cruches à eau, des vases pour confire des fruits au vinaigre et au sel, pour conserver la graisse, etc. La couleur du grès commun est généralement grise <sup>1</sup>.

Le grès pour grands vases à acides ou autres *produits chimiques* se compose de :

Argile grasse.....	6
Argile maigre.....	11
Sable blanc fin.....	3
Pechstein moulu.....	1,5
Feldspath.....	0,5

Grès fin pour vases à produits chimiques :

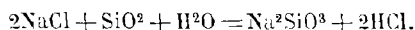
Argile grasse.....	6
Quartz calciné, finement moulu.....	2,5
Pechstein finement moulu.....	1,75
Feldspath — .....	0,50

On attache généralement moins de prix à une résistance absolue aux acides qu'aux qualités physiques et à la résistance mécanique. Ainsi, par exemple, on préfère les *touries*, qui peuvent supporter un choc énergique, en supposant que la pâte soit assez compacte pour que l'acide ne suinte pas à travers. Les vases à chlore et les serpentins réfrigérants doivent être peu sensibles aux variations de température. Les monte-jus doivent pouvoir résister à la pression. Toutes les conditions que doivent remplir les vases inattaquables aux acides sont plutôt de nature physique que de nature chimique. Ce n'est que depuis quelque temps qu'il est exigé une grande résistance aux acides et surtout par les fabriques qui préparent les terres rares nécessaires pour les manchons à incandescence. Ces terres doivent être aussi exemptes que possible d'acide silicique et d'alumine, parce que ces substances abrègent la durée des manchons. On ne peut pas dire qu'il existe réellement des vases résistant aux acides, dès qu'il s'agit de vase en argile.

Les argiles à grès du Devonshire (I) et du Dorsetshire (II), qui sont employées pour la fabrication d'*appareils de chimie*, offrent la composition suivante :

	I	II
Acide silicique.....	72,23	74,34
Alumine.....	23,25	20,32
Sesquioxyde de fer.....	2,54	1,34
Chaux.....	traces	0,06
Magnésie et alcalis.....	1,78	3,92

C'est la *glaçure au sel* qui est généralement employée (voy. p. 95). La silice décompose le sel en présence des vapeurs aqueuses en acide chlorhydrique et en soude, avec laquelle elle se combine :



1. Les poteries dites de Coblentz (provenant de Höhe, de Grenzhausen et de Baumbach dans le Krugbäckerland, près de Vallender) offrent une grande importance. On distingue les fabricants de cruches, qui ne fournissent que des cruches ou des bouteilles à eaux minérales, et les fabricants de pots, qui s'occupent de la confection des cannettes à bière, des litres et des objets en usage dans l'économie domestique.

Ce n'est que pour glacer les vases à col étroit que l'on se sert d'une composition de glaçure véritable; les compositions suivantes méritent d'être recommandées :

	I	II
Acide silicique.....	61,8	65,1
Chaux.....	13,5	13,7
Alumine.....	10,8	13,1
Alcalis.....	11,1	7,2
Sesquioxyde de fer.....	0,8	0,9

[Dans les grandes usines, les poteries de grès sont fabriquées en employant le plus possible le façonnage mécanique; les tuyaux sont faits à la filière, les vases sont tournés ou moulés. Les grosses pièces sont faites avec des pâtes renfermant du ciment de grès et elles sont cuites très lentement.]

**Four à cuire le grès.** — Pour le grès commun et les poteries ordinaires, on emploie généralement des *fours horizontaux* (*fours couchés*); mais depuis quelque temps on commence à leur substituer avec avantage des fours ronds semblables à ceux dont on se sert pour la faïence. Le grès commun est exposé directement à l'action du feu.

La figure 659 représente un dispositif de four dû à SEIDEL (1891) et destiné à la

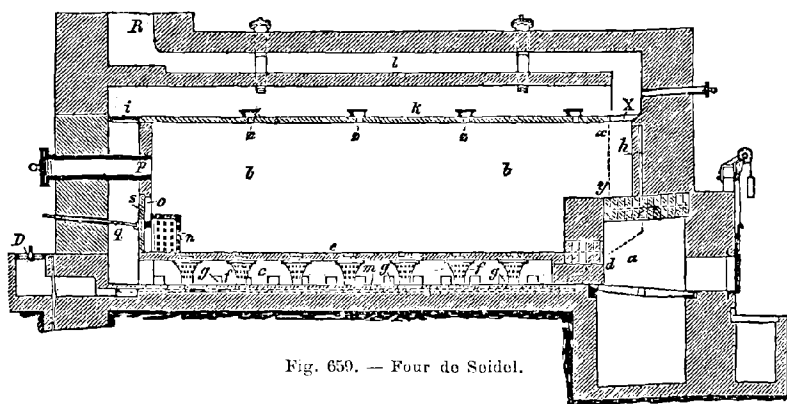


Fig. 659. — Four de Seidel.

cuisson des poteries glacées. Le foyer *a* est recouvert d'une voûte; le canal *c* s'étendant sous le laboratoire proprement dit *b* est également voûté en *d*, à celle de ses extrémités qui se trouve près du foyer. Grâce à cette disposition, les gaz du foyer, avant leur entrée dans le canal *c*, sont forcés de subir des mouvements spirales multiples. Le canal *c* est couvert par un toit *e*, formé de plusieurs plaques, reposant sur les supports *f*, munis d'ouvertures. Afin que les gaz du foyer puissent envelopper de tous côtés le laboratoire *b*, on a ménagé sur le fond du canal *c* et dans les parties latérales du laboratoire un certain nombre d'ouvertures *g*, par lesquelles les gaz peuvent passer par la fente *h* entourant *b*. Les gaz, après avoir passé par la fente *h*, sortent latéralement et se rendent avec les gaz traversant le canal *c* au-dessus de la couverture *k* du laboratoire *b*, d'où ils passent dans le canal *l* et ensuite dans la cheminée *R*. Cette dernière peut aussi être établie immé-



diatement au-dessus de X. Les vapeurs produites dans le laboratoire se dégagent par la fente X, qui occupe toute la largeur de ce dernier.

Afin de rendre plus rapide l'entraînement des vapeurs salines et autres matières en suspension dans le laboratoire, qui en est rempli jusqu'à une certaine hauteur, et aussi pour assurer de prime abord un tirage uniforme, on a construit, au-dessus du caual *c*, dans la maçonnerie, un conduit d'air en zigzag *m*, qui se termine à sa partie antérieure par un couvercle D fermant hermétiquement et que l'on peut régler, tandis que son autre extrémité débouche dans le laboratoire, de façon que l'air chaud s'échappant du conduit *m* traverse en plusieurs courants le laboratoire. Dans ce but, l'orifice du conduit *m*, par lequel s'échappe l'air, est couvert d'un chapiteau *u* avec parois perforées, qui se trouve derrière une cloison *o* avec treillis en briques. Les ouvertures de ce dernier sont ordinairement recouvertes d'une plaque *s*, qui peut être enlevée de l'extérieur. Il est encore à remarquer que la couverture *k* est munie d'un certain nombre d'orifices *z*, qui sont couverts par des carreaux vernissés, dont un des côtés est cassé, de sorte que les vapeurs salines trouvent également un passage libre, sans que les gaz passant au-dessus de la couverture *k* puissent pénétrer dans le laboratoire *b*. Si en ouvrant le regard *p* on reconnaît que les objets sont au rouge, on ferme d'abord hermétiquement et on mastique le couvercle du canal *m*, et ensuite, à l'aide de la tige *q*, manœuvrée de l'extérieur, on retire la brique ou la plaque *s*, de façon que la flamme pure et fortement oxydante sortant du canal *c* passe à travers le four.

MERKELBACH (1887) a indiqué pour les fours à cuire le grès un dispositif de sole consistant en plaques *m* (fig. 660) placées de champ et qui sont établies de façon à laisser entre elles alternativement les canaux *g* pour les gaz du foyer et les espaces *j* pour les poteries à cuire. Sur ces plaques verticales *m* sont placées les plaques perforées *i* et les briques de raccord, afin de former une sole pour recevoir d'autres poteries.

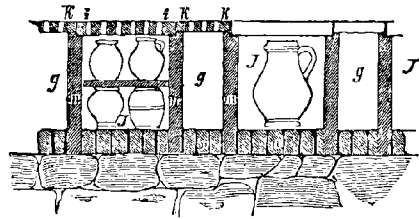


Fig. 660. — Four à grès de Merkelbach; disposition intérieure.

La mise en glaçure s'effectue généralement en projetant du sel marin dans le four pendant la cuisson (p. 95). Cette opération ne se pratique que vers la fin de la cuisson, lorsque la température du four a atteint son maximum, qui est nécessaire pour la volatilisation du sel marin. La voûte des fours horizontaux est munie d'un certain nombre d'ouvertures, par lesquelles les ouvriers projettent le sel marin. Après l'introduction de la première moitié du sel, on ferme les ouvertures pendant quelque temps, puis on projette la deuxième moitié. Un four de grandeur moyenne exige environ 40 à 50 kg. de sel. Les potiers préfèrent le sel impur au sel pur; [le sel dit de Terre-Neuve qui a servi à saler les morues est, paraît-il, le meilleur pour cet usage]. La glaçure ainsi obtenue (silicate de sodium et d'aluminium) est presque incolore, et les poteries laissent voir la couleur de leur pâte.

**Poteries vernies.** — Sous les noms synonymes de *terralithe* et de *sidérolithe*, VILLEROY et BOCH préparent dans leur fabrique de Mettlach des poteries qui tiennent le milieu entre le grès, la faïence et les poteries ordinaires et qui ne sont munies

d'aucune glaçure, mais recouvertes d'une couche épaisse d'un vernis simplement coloré ou bronzé. Comme la couleur de la pâte de ces poteries est cachée par le vernis, elles peuvent être préparées avec de l'argile colorée, que l'on traite exactement comme pour la préparation de la pâte des poteries de grès. Les principaux objets fabriqués par VILLEROY et BOCH sont des chandeliers, des gobelets, des cruches, des vases à fleurs, des lustres à fleurs, des corbeilles, des encriers, des beurriers, des corbeilles à fruits, des bas-reliefs et différents objets de fantaisie; ces objets, après avoir été façonnés et desséchés, sont placés dans des cazettes et cuits dans des fours ordinaires.

#### FAÏENCE

**Historique.** — La *faïence* tire son nom de la ville de Faenza (Italie centrale), qui était le principal lieu de fabrication de ce genre de poterie. Au ix<sup>e</sup> siècle, les Arabes confectionnaient déjà des faïences en Espagne (connues dans les collections sous le nom de *poteries hispano-moresques*); de là, la fabrication de la faïence passa dans l'île Majorque, nommée autrefois Majolica, d'où vient le nom de *majolique* que l'on donne aussi à la faïence, et au xiii<sup>e</sup> siècle elle se répandit en Italie, où l'industrie des majoliques devint, à partir du xv<sup>e</sup> siècle, florissante à un haut degré; mais elle commença à tomber en décadence avec le xvii<sup>e</sup> siècle.

Les productions les plus importantes de ce temps sont les sculptures de LUCA DELLA ROBBIA (mort à Florence en 1481). En France, on peut faire remonter la principale origine de la fabrication des faïences émaillées aux productions qui sont parvenues jusqu'à nous sous le nom de *faïences de PALISSY* et dont la première apparition coïncide avec le milieu du xvi<sup>e</sup> siècle. Le caractère particulier des faïences de PALISSY, qui les met au nombre des objets les plus recherchés de l'art céramique, consiste en ce que les figures et les ornements sont toujours exécutés *en relief* et sont colorés. Les faïences désignées sous le nom de *pièces rustiques de PALISSY* offrent le cachet d'une très grande originalité; ce sont de grands vases plats sur lesquels sont groupés artistement des poissons, des serpents, des grenouilles, des crabes, des lézards, des coquilles et des végétaux modelés d'après nature et parés de leurs couleurs naturelles. Au xvi<sup>e</sup> siècle, on fabriqua aussi en Allemagne, à Nuremberg notamment, des vases de faïence qui, colorés et ornementés de reliefs, tiennent le milieu entre les ouvrages de PALISSY et les majoliques italiennes. Les plus connus sont ceux de l'artiste nurembergeois HIRSCHVOGEL.

**Composition de la pâte des faïences; façonnage.** — La pâte des poteries *porceuses*, qui font partie des faïences, est terreuse, elle happe à la langue, elle est opaque, sa texture est plus ou moins lâche, et elle est peu ou pas du tout sonore. Elle se compose essentiellement d'argile plastique ou d'un mélange de celle-ci avec de la terre à poterie ordinaire. On distingue la *faïence blanche fine* et la *faïence commune émaillée*.

La pâte de la *faïence fine (demi-porcelaine)* se compose essentiellement d'argile plastique, mélangée avec du quartz ou du silex pyromaque pulvérisés, avec du kaolin ou de la pegmatite et par conséquent avec des éléments feldspathiques. Les éléments de la faïence fine sont choisis de telle sorte que la masse blanchit tout à fait ou presque complètement au feu; cette faïence reçoit toujours une glaçure

transparente et incolore, de sorte que la couleur des poteries est la couleur de la pâte vue à travers la glaçure. La composition de la *glaçure* est très variable; elle diffère suivant la nature de la pâte et la destination des poteries.

[On distingue trois variétés principales de faïence fine : la *faïence fine calcarifère* ou *terre de pipe*, la *faïence fine caillouteuse* (terre anglaise, cailloutage) et la *faïence fine dure* ou *feldspathique* (lithocérame, porcelaine opaque). Voici la composition de quelques pâtes et de leur glaçure :

1. FAÏENCE CALCARIFÈRE, OU TERRE DE PIPE.

<i>Pâte.</i>		<i>Glaçures.</i>			
D'après Schumann.		a. D'après Schumann.	b. D'après Bastenaire.		
Argile plastique.....	85,4	Feldspath calciné .....	7	Sable quartzeux.....	36
Silex.....	13,0	Sable.....	31	Minium.....	45
Chaux .. .. .	1,6	Minium.....	30	Carbonate de sodium. 17	
		Litharge.....	27	Nitre .....	2
		Borax .....	3	Bleu de cobalt.....	0,001
		Cristal.....	2		

2. FAÏENCE CAILLOUTEUSE.

<i>Pâtes.</i>		<i>Glaçures.</i>			
a. D'après Oppenheim et Saint-Amans.		a. (Aikin.)		b. (Bastenaire.)	
Argile plastique d'Angleterre.....	83	Sable de feldspath al-			
Silex.....	17	téré.....	40	42	
		Minium.....	23	26	
		Borax.....	23	21	
		Soude.....	14	11	
		Bleu de cobalt.....	0,001	0,001	

3. FAÏENCE FELDSPATHIQUE.

	a.	b.	c.
	Faïence <i>cream colour</i> (De Saint-Amans.)	Faïence imprimée (Aikin.)	(De Saint-Amans.)
Argile plastique d'Angleterre.....	82	64	62
Kaolin .....	"	16	16
Silex.....	16	16	19
Feldspath altéré.....	2	4	3

<i>Glaçures.</i>	a.	b.
	Pour faïence <i>cream colour</i> (Aikin.)	Pour faïence imprimée (Schumann.)
Kaolin caillouteux.....	25	28
Silex.....	15	16
Oxyde blanc de plomb.....	52	30
Carbonate calcaire.....	10	"
Cristal.....	"	"
Acide borique.....	"	6
Carbonate de sodium.....	"	16

Les argiles sont délayées, le silex et le feldspath d'abord concassés et broyés ensuite. Depuis quelque temps, on emploie en France avec beaucoup de succès le broyeur à boulets ou à billes imaginé par AISING; cet appareil se compose d'un cylindre horizontal mobile autour de son axe et renfermant des billes en porcelaine ou de silex de 4 à 5 cm. de diamètre. La paroi interne du cylindre est munie d'un

revêtement de briques en grès porcelanique. On broie à l'eau, en ayant soin de ne pas donner à l'appareil un mouvement trop rapide. Une fois les matériaux broyés, on compose la pâte avec les liquides contenant les corps en suspension, après avoir déterminé leur richesse en fonction de leur densité, de façon à faire le mélange en opérant sur des volumes. Le mélange étant fait, on le tamise, puis on le soumet à l'action d'un filtre-pressé, afin de raffermir la pâte. Au sortir du filtre-pressé, la pâte est rendue bien homogène au moyen d'un malaxage mécanique et ensuite façonnée par calibrage mécanique, par moulage, par coulage ou par moulage à la presse.

Pour fabriquer une assiette, par exemple, par calibrage mécanique, l'ouvrier jette d'abord une balle de pâte sur un petit plateau tournant (tournette) et rabat une règle sur la pâte, qu'il écrase et amène à l'état d'un cercle peu épais (croûte); il place alors la croûte sur un moule en plâtre donnant la concavité de l'assiette, il pose le moule sur une tournette et, pendant qu'il l'abandonne à la rotation, il fait descendre un calibre découpé, glissant le long d'un support; le calibre vient découper dans la pâte le profil inférieur de l'assiette. On enlève le moule, on fait sécher le tout et on polit l'assiette (voy. *Façonnage de la porcelaine*, p. 89).

La fabrication de la faïence fine, importée d'Angleterre, a lieu principalement en France, en Allemagne et dans la Grande-Bretagne. En France, la société de Sarreguemines (à Vitry-le-François et Digouin, en France), la société de Creil et Montereau (à Montereau), les faïenceries de Choisy-le-Roi, de Gien, de Longwy et de Lunéville possèdent les usines les plus importantes. En Angleterre, les fabriques de faïences se sont groupées les unes à côté des autres dans le Staffordshire, et en Allemagne, on trouve d'importants établissements à Sarreguemines, en Alsace-Lorraine, à Mettlach et Wallerfangen (Rheinland), à Schramberg dans le Wurtemberg, à Dresde, etc.]

La pâte de la *faïence commune émaillée* se compose d'un mélange de terre à potier ou d'argile plastique, de marne (argile avec carbonate de calcium) et de quartz ou de sable quartzeux. Elle renferme 15 à 25 p. 100 de carbonate de calcium, qui à la basse température à laquelle est cuite la faïence commune, ne perd qu'en partie son acide carbonique, de sorte qu'à l'état cuit elle fait effervescence avec les acides. Sa texture est lâche et poreuse, sa couleur, par suite de l'oxyde de fer qu'elle renferme, est très jaune, de telle sorte que la faïence commune doit être recouverte d'une glaçure opaque (émail), composée d'oxyde d'étain, d'oxyde de plomb, d'alcalis et de quartz. La glaçure se compose généralement de sable, de *calcine* (mélange d'oxyde de plomb et d'oxyde d'étain) et de sel marin. [A Paris, la pâte des faïences communes est composée comme il suit :

	Faïence blanche.	Faïence brune.
Marne argileuse verdâtre.....	36	32
Argile d'Arcueil.....	8	30
Marne calcaire blanche.....	28	10
Sable marneux jaunâtre.....	28	28

L'émail brun pour la faïence brune allant au feu s'obtient en pulvérisant et broyant à l'eau du minium, du manganèse et de la brique fusible.]

**Cuisson de la faïence.** — La faïence est *cuite* deux fois comme la porcelaine, la première fois *sans glaçure* et la seconde fois *avec glaçure*; mais pour la faïence

la première cuisson est la plus forte, tandis que c'est la seconde pour la porcelaine. La cuisson de la faïence s'effectue dans des cazettes. Comme la faïence ne peut pas se ramollir et fondre pendant la cuisson, on peut, lors du premier feu, placer plusieurs pièces immédiatement les unes sur les autres dans une même cazette. Les pièces n'ont besoin d'être soutenues que dans quelques points; on se sert dans ce but de petits prismes triangulaires en argile sans glaçure appelés *pernettes*, et sur lesquels ont parepire leur face inférieure les pièces placées dans les cazette. Comme les pernettes ne touchent la glaçure que dans quelques points, c'est à peine si la trace de leur contact peut être remarquée. Au lieu des cazettes, on emploie aussi fréquemment des cylindres ouverts aux deux bouts, dans lesquels on fixe les poteries à cuire à l'aide de pernettes.

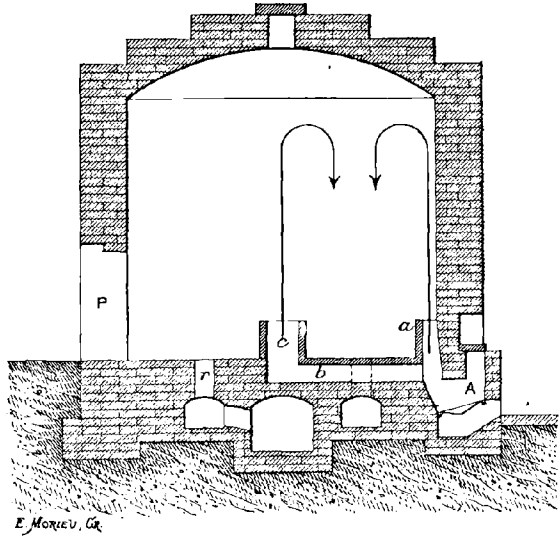


Fig. 661. — Four à flammes renversées; coupe verticale.

[On emploie pour la cuisson de la faïence des fours à alandiers (voy. *Porcelaine*), fours à flammes renversées et des fours continus.

Les figures 661 et 662 représentent un *four vertical voûté à flammes renversées*. Les produits de la combustion de charbon dans plusieurs foyers A pénètrent dans le four d'une part par sa périphérie, au moyen d'un dispositif particulier a, et d'autre part par le centre au moyen de canaux horizontaux b, débouchant dans le canal vertical c. Les flammes enveloppent les cazettes, se mélangent et sortent finalement par une série de rampants r traversant la sole du four, d'où elles passent dans la cheminée. Par suite du double passage des flammes en montant et en descendant, le combustible est mieux utilisé dans ces fours que dans les anciens dispositifs. Le chargement et le déchargement du four ont lieu par la porte P.

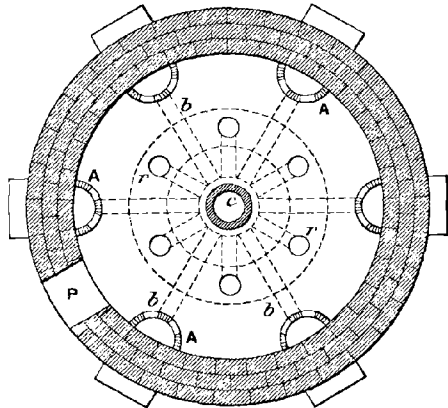


Fig. 662.  
Four à flammes renversées; coupe horizontale.

Ce four peut être employé aussi bien pour la cuisson de la faïence que de la porcelaine, mais dans ce dernier cas on doit construire une seconde chambre au-

dessus de la première et faire remonter les flammes dans ce couronnement, afin d'y cuire au dégourdi.

Les fours continus ou fours-tunnels, qui ont été construits dans ces derniers

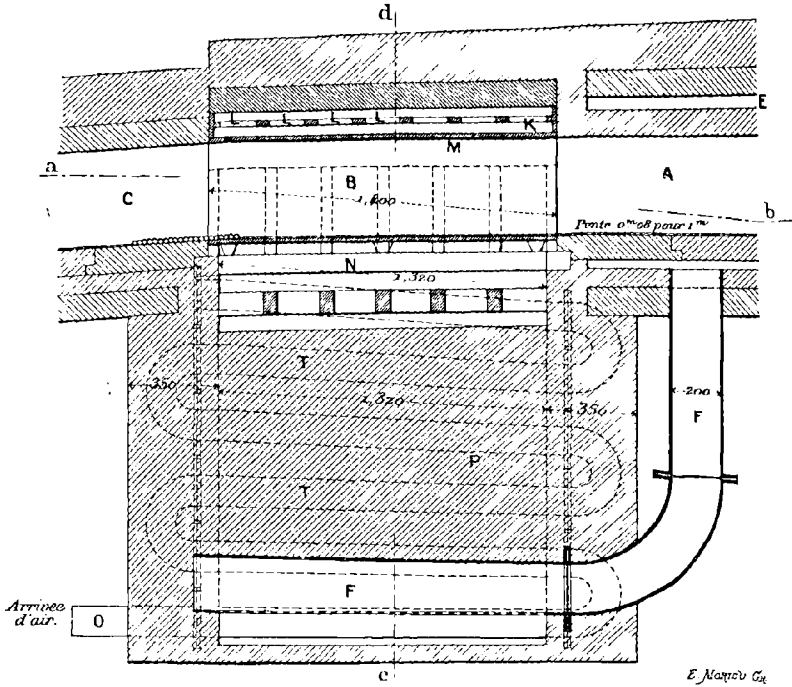


Fig. 663. Four continu de E. Damour; coupe verticale suivant *ef* (fig. 664).

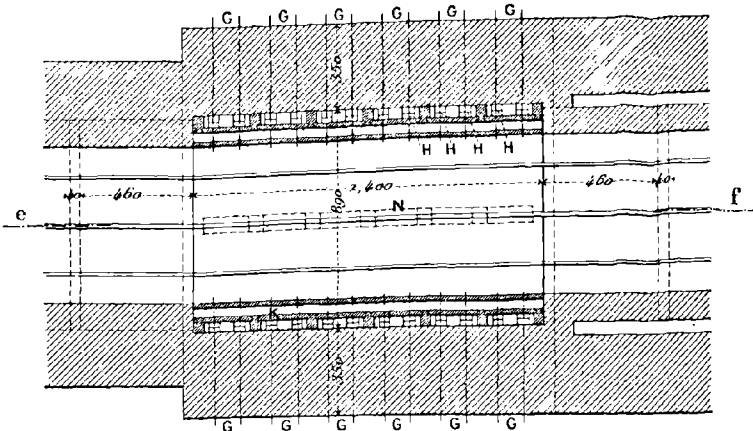


Fig. 664. — Four continu de E. Damour; coupe horizontale suivant *ab* (fig. 663).

temps pour la cuisson de la faïence fine, ont donné des résultats extrêmement satisfaisants. Le dispositif de four continu, dû à EMILIO DAMOUR, qui a été établi récemment (1900) dans l'usine de l'HOSPÉRIE et C<sup>ie</sup>, à Golfe-Juan (Alpes-Maritimes),

offre, d'après L. Aisseux<sup>1</sup>, les dispositions suivantes. Ce four est chauffé au moyen du gaz fourni par un gazogène Riché (voy. l'appendice à la fin de ce volume). Il a 15 m. environ de longueur et est divisé en trois parties A, B, C (fig. 663 à 665). Les objets à cuire sont introduits à l'extrémité de la partie A sur un chariot roulant D; ils sont chauffés progressivement par les calories encore disponibles dans les gaz brûlés qui arrivent dans la chambre E, par la cheminée F. Ils traversent ensuite la partie intermédiaire B chauffée par une série de brûleurs adaptés à l'extrémité des ouvertures horizontales G, ménagées sur les deux faces du four, ils sont portés ainsi à une température comprise entre 900 et 1200° et passent ensuite dans la chambre C, où ils se refroidissent lentement, pour être finalement défournés à son extrémité.

Le gaz de chauffage arrivant dans les brûleurs horizontaux G est brûlé à leur extrémité en H, par l'air de combustion qui débouche d'une série d'ouvertures correspondantes I. Les produits de la combustion circulent d'abord, et de bas en haut, autour du contre-moufle K, passent à l'intérieur de celui-ci par une série de fentes longitudinales L, circulent de bas en haut autour du moufle M et passent ensuite, par une fente longitudinale N, dans la chambre de récupération P. Ces gaz brûlés échauffent une série de tuyaux reliés entre eux et dans lesquels circule l'air introduit à l'extrémité inférieure O et venant déboucher par les fentes I, pour opérer la combustion du gaz. Les gaz pénètrent ensuite dans la cheminée F, viennent dans la

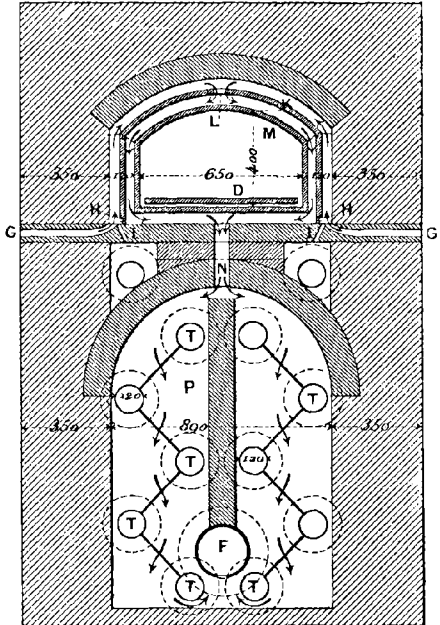


Fig. 665. — Four continu de E. Damour; coupe verticale suivant *cd* (fig. 663).

chambre annulaire E, pour chauffer progressivement les pièces introduites dans la portion du four correspondant à la première chambre A et sont évacués à l'extrémité dans l'atmosphère. Cette disposition permet d'utiliser presque complètement les calories du combustible gazeux et la quantité non utilisée correspond à peu près au minimum nécessaire pour provoquer un tirage suffisant de la cheminée.

Un four continu en forme de tunnel a également été construit par E. FAUCERON pour la Société des faïenceries de Creil et Montereau.]

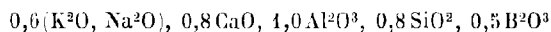
**Mise en glaçure et décoration de la faïence.** — La faïence cuite au premier feu est immédiatement recouverte d'une glaçure, et à cet effet elle est plongée pendant quelques instants dans la *glaçure* délayée en une bouillie claire.

Comme *glaçure sans plomb* pour les vases en faïence fine, on se sert pour le côté interne d'une composition blanche, préparée avec 40 parties d'argile blanche,

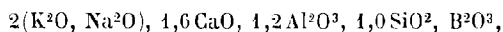
1. *Portefeuille économique des machines*, juillet 1900.

15 parties de gravier siliceux fin, 15 parties de tessons de porcelaine finement moulus et 20 parties de poudre de feldspath. Les poteries desséchées jusqu'à ce qu'elles aient la dureté du cuir sont d'abord plongées jusqu'au bord dans la glaçure brune, puis elles sont desséchées de nouveau et ensuite pourvues de la glaçure blanche, après quoi elles sont transportées dans le globe du four, pour y être cuites. La glaçure pour le côté externe se compose de 11 parties de feldspath, 15 parties de graviers calcinés, 9 parties de tessons de porcelaine, 9 parties de carbonate de chaux et 3,5 parties de kaolin calciné. Les poteries sont ensuite revêtues de glaçure intérieurement, la glaçure qui a pu tomber sur le côté externe est enlevée à l'aide d'une brosse et elles sont enfin cuites en cazettes. Le bord supérieur est également glacé. On laisse comme autrefois les pièces refroidir dans le four. — Pour obtenir une poterie peu chère analogue à la porcelaine avec glaçure extérieure brune, on prépare une composition avec 48 parties de kaolin, 6 parties de poudre de porcelaine, 20 parties de gravier blanc calciné et 6 parties de feldspath. La mise en glaçure du côté extérieur a aussi lieu dans ce cas avant la cuisson avec la glaçure brune; le fond du vase est naturellement débarrassé de la glaçure et ensuite l'objet est cuit à un feu s'éteignant. Comme la masse est déjà blanche, une composition blanche pour cette poterie n'est pas nécessaire et l'objet cuit peut être mis en glaçure intérieurement avec la composition blanche transparente indiquée. La cuisson a lieu en cazettes à un feu de faïence intense.

D'après les expériences de fusion effectuées par SÉGER (1889) avec des *glaçures sans plomb*, les glaçures contenant de la chaux exigent aussi une teneur élevée en alumine. Pour les glaçures contenant de la chaux et de l'alumine, on devra, relativement aux frittes à employer, se tenir dans les limites :

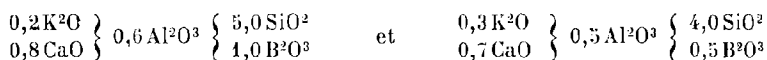


et



si l'on veut être sûr d'obtenir un bon résultat, et, lors de la cuisson des glaçures, il ne faut pas aller au delà de la température de fusion de l'or. Le point de fusion élevé des frittes, qui rend nécessaire une fusion de celles-ci au feu le plus intense des cuissons en biscuit, constitue un obstacle à l'emploi des glaçures contenant de la chaux et de l'argile; en outre, les fours employés jusqu'ici pour la fusion des frittes, lesquels se vident spontanément, ne peuvent pas servir pour ces glaçures, parce que les flux avec beaucoup de chaux et d'alumine sont très visqueux, et les frittes coulent mal.

D'après RIX (1899), la composition de *glaçures sans plomb* ayant donné de bons résultats se trouve dans les limites suivantes :



On obtient toujours avec ces proportions une glaçure claire. Cependant, si on double la quantité de l'acide borique il se produit un trouble, et si on la double encore, on obtient un verre blanc laiteux. Pour la proportion des bases, la limite est  $0,2 K^2O : 0,8 CaO$ , parce que plus de chaux produit un trouble dans tous les cas.



DECK<sup>1</sup> donne les formules suivantes pour préparer des *émaux colorés transparents* :

1. FLUX OU GLAÇURE TRANSPARENTE.		a. Dur.	b. Tendre.
Minium chim. pur.....		30	35
Sable quartzeux très pur.....		50	45
Carbonate de potasse.....		12	12
Sable.....		8	8

2. BLEU LAPIS-LAZULI.		3. BLEU TURQUOISE.		4. VIOLET FONCÉ.	
Flux.....	95	Flux.....	93	Flux.....	92,4
Oxyde de cobalt.....	0,7	Bioxyde de cuivre.....	7	Oxyde de manganèse..	9
Bioxyde de cuivre.....	4,3			Oxyde de cobalt.....	0,6

5. VERT.		6. CÉLADON FONCÉ, VERT OLIVE.		7. JAUNE D'ŒCRE.	
Sable.....	35	Flux.....	89	Flux.....	45
Minium.....	55	Bioxyde de cuivre.....	3,4	Peroxyde de fer.....	10
Carb. de potasse.....	5	Oxyde de manganèse..	2,5	Sable.....	20
Borax.....	5	Peroxyde de fer.....	6,1	Minium.....	25
Bioxyde de cuivre.....	4				

On fond ces mélanges dans de bons creusets de Hesse, et après solidification on les pulvérise très finement. En se servant de ces formules simples et en employant d'autres oxydes colorants, on peut multiplier le nombre des glaçures colorées et l'on peut obtenir plus claires les colorations des différentes glaçures en ajoutant plus de flux, c'est-à-dire de glaçure incolore.

On obtient un *rose tendre* en ajoutant du chlorure d'or aux glaçures, en proportion telle que celles-ci renferment à l'état sec 1 p. 100 d'or métallique. Les glaçures sans plomb donnent les tons les plus beaux. — L'*oxyde de chrome* donne un beau rouge :

Oxyde de chrome.....	1
Bioxyde d'étain.....	48
Silex pyromaque.....	19
Spath calcaire.....	20
Gypse.....	10
Bicarbonate de soude.....	2

Pour obtenir une bonne composition pour *couleur d'aillet (pink-colour)*, on broie dans un mortier avec un peu d'eau et d'alcool 1 partie de bichromate de potassium, en ajoutant peu à peu 8 parties de poudre de marbre et 1,65 partie de bioxyde d'étain pur, et l'on porphyrise ensuite le mélange presque sec aussi finement que possible, de façon à mêler intimement les substances. On verse ce mélange dans des capsules plates non émaillées en une couche épaisse de 3 à 4 cm. et on l'expose ensuite dans une cazette à la température du four de grand feu de la majolique ou de la faïence. La masse violet brun qui se forme alors est lavée avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, puis desséchée, de nouveau calcinée et encore lavée plusieurs fois avec soin. Pour la dilution, on emploie la composition suivante : 2 parties d'oxyde d'étain pur, 2 parties de quartz très finement moulu

1. *La Faïence*, Paris, 1887.

et 1 partie de poudre de marbre ou de craie léviguée sont mélangées et exposées également dans des capsules au grand feu de la majolique. On obtient le *rouge foncé* avec 5 parties de la composition sèche pour couleur d'œillet et 7 parties du mélange pour dilution, que l'on a moulues aussi finement que possible, puis lavées de nouveau et desséchées. La *préparation violet clair* doit être employée immédiatement pour la décoration des majoliques. Si elle doit servir pour produire une couleur de fond, si, par conséquent, elle doit mieux couvrir, on mélange 5 parties de la composition pour couleur d'œillet avec 5 à 6 parties seulement de flux. — Le *pourpre* s'obtient avec 8 parties de rouge foncé et 1 partie d'oxyde de cobalt pur. — On prépare par frittage le *flux de majolique* avec un mélange intime de 22,5 parties de poudre de quartz, 18,5 parties de borax cristallisé, 30,5 parties de minium, 16,5 de poudre de feldspath, 5 parties de kaolin et 7 parties de craie léviguée. — Afin de pouvoir employer la *composition de rouge foncé* pour une glaçure de faïence rouge ou une couleur de grand feu pour faïence, on l'expose à la température du four de grand feu, où elle prend une belle couleur rouge clair. — On peut préparer une *glaçure rouge foncé* avec 70 parties de fritte de glaçure pour faïence, 15 parties de feldspath, 15 parties de minium et 10 à 12 parties de rouge foncé calciné. — La *fritte de glaçure pour faïence* s'obtient avec 25 parties de minium, 35 parties de poudre de quartz, 10 parties de borax cristallisé, 12 parties de kaolin et 18 parties de craie léviguée.

L'*engobage* consiste à appliquer sur les vases de faïence intérieurement ou extérieurement une couche de pâte diversement colorée; la pièce ainsi décorée peut donc être blanche à l'intérieur et bleue, rouge ou verte à l'extérieur, la pâte elle-même du vase n'ayant besoin d'aucune de ces couleurs. L'engobe indiqué par Deax (*loc. cit.*) se compose d'une fritte alcaline, d'émail stannifère et de terre.

L'*impression* de la faïence s'effectue avant la mise en glaçure, et elle a lieu le plus souvent en noir, en bleu ou en *pink-colour*. Pour le noir, on emploie un mélange de battitures de fer, de peroxyde de manganèse et d'oxyde de cobalt, ou du noir de chrome; pour le bleu, on se sert de peroxyde de cobalt, que l'on mélange avec de la poudre de silice pyromaque et de baryte sulfatée, suivant que l'on veut obtenir une couleur plus ou moins foncée; le mélange est fritté, la fritte est pulvérisée et mélangée avec un flux, qui se compose de parties égales de flint-glass et de silice pyromaque.

*Lustres*. — Le lustrage de la faïence, c'est-à-dire l'application sur celle-ci d'un dépôt métallique extrêmement mince ou *lustre*, constitue pour cette poterie un mode de décoration très recherché; le lustre acquiert son brillant uniquement par la cuisson, tandis que des couches métalliques plus épaisses ne prennent le brillant que par le brunissage qui suit la cuisson. Le *lustre d'or* est fréquemment employé pour la décoration de la faïence, principalement pour recouvrir entièrement des surfaces. Toutes les recettes proposées pour la préparation de ce lustre se résument dans l'emploi du sulfure d'or ou de l'or fulminant et du baume de soufre. Le *lustre de Burgos* n'est autre chose qu'un lustre d'or, mais appliqué en couches extrêmement minces. Ce lustre communique en même temps à la glaçure une coloration rouge rose, et fait jouir par suite du double effet de la couleur et du brillant de l'or. — Le *lustre de platine* s'obtient en mélangeant du chlorure de platine anhydre avec de l'essence de lavande ou une autre huile essentielle, ou avec du

baume de soufre. — *Le lustre d'argent se distingue en lustre jaune et en lustre cantharide.* Il est indispensable de cuire l'objet dans une atmosphère réductrice après le posage du lustre. *Le lustre cantharide a la même composition que le lustre jaune; la seule différence consiste en ce que ce dernier est appliqué sur de la poterie blanche et le premier sur de la poterie colorée en bleu.* L'application du lustre jaune sur le fond bleu donne une jolie coloration verdâtre. — *Le lustre de cuivre* offre le même aspect et les mêmes reflets rougeâtres et jaunâtres que le lustre de Burgos. On en trouve l'application fréquente sur les faïences communes d'Espagne et sur certaines majoliques de l'époque de Géorgio. La couche colorante d'une minceur extrême est peut-être formée par du silicate du cuivre. — Pour produire les lustres on emploie les *résinates métalliques*, qui, après avoir été dissous dans l'essence de lavande ou de valériane, sont appliqués et cuits.

[En Allemagne et en France, les grandes fabriques de faïences fines emploient maintenant des mouffles continus pour la cuisson du décor. Les pièces, placées dans des paniers en fer, traversent un moufle-tunnel (analogue au four continu décrit p. 114), dont la partie centrale est portée à la température convenable; le séjour dans cette partie chaude n'est guère que de 20 minutes et le refroidissement est assez rapide.]

**Vases étrusques et poterie de Delft.** — *Les vases étrusques* des anciens Romains se rattachent à la faïence; ils se composent d'une argile ferrugineuse mélangée avec du quartz, ils ne sont que peu cuits, tantôt sans glaçure, tantôt avec une glaçure facilement fusible. Ils se distinguent par la beauté de leur forme et ils semblent avoir servi plutôt comme ornements et pour la conservation d'objets secs (urnes funéraires, vases lacrymatoires, patères, lampes, idoles) que pour des liquides. — Ici se place également la *poterie de Delft*, qui a été fabriquée au xvii<sup>e</sup> siècle par les Hollandais. Elle consiste essentiellement en services de table, dont les pièces principales représentent des animaux et des plantes, tels qu'ils sont servis comme mets.

**Pipes de terre.** — Aux objets de faïence se rattachent les *pipes de terre*<sup>1</sup>. On emploie pour leur préparation de la terre de pipe, qui doit avoir une belle couleur blanche, qui ne doit contenir ni particules ferrugineuses, ni carbonate de calcium et qui doit blanchir au feu.

**Alcarrazas.** — *Les vases réfrigérants ou alcarrazas* sont des poteries d'argile sans glaçure; ils sont en forme de cruches ou de bouteilles et sont destinés à rafraîchir des liquides, l'eau principalement. Si l'on remplit avec de l'eau un vase de ce genre, une partie du liquide suinte à travers les pores des parois et s'évapore sur la surface externe. La chaleur nécessaire pour l'évaporation est en partie soustraite à l'eau contenue dans le vase, ce qui abaisse la température de plusieurs degrés. La porosité de ces vases tient, soit à ce qu'ils ne sont que peu cuits, soit à ce que l'on a mélangé avec leurs pâtes des substances qui sont décomposées lors de la cuisson, soit enfin à ce qu'on y a ajouté du sel marin qui, après la cuisson, est enlevé par lixiviation. En France, on fabrique cette sorte de vases sous le nom

1. La fabrication des pipes de Cologne s'est concentrée dans les environs de Coblenz. En 1879, la production s'est élevée à 22 millions de pipes, et a occupé 300 ouvriers environ. Elles sont expédiées dans toute l'Europe et en Amérique à 7 fr. 50 le mille.

d'*hydrocères*. On rencontre dans le commerce anglais des rafraichissoirs à vin et à beurre (*egyptian wine and butter cooler*), dont la pâte se compose d'argile simplement déglouée qui, au feu, devient très poreuse. Les vases à rafraichir sont connus depuis longtemps dans les pays chauds et très probablement depuis beaucoup plus de temps dans les Indes orientales qu'en Égypte, en Espagne et en Turquie. Les navigateurs leur donnent le nom de *gargoulettes*, les Égyptiens celui de *kolles* ou de *gullies* et les Espagnols celui d'*alcarruzas*; dans toutes les parties du Levant, on les appelle *baldaques* et dans les colonies françaises *canaris*. L'usage des vases réfrigérants est aussi répandu en Chine, en Perse, en Asie-Mineure et en Égypte, et il est probable qu'ils ont été importés en Espagne par les Arabes.

#### POTERIE COMMUNE

**Fabrication de la poterie commune.** — La *poterie commune* est fabriquée avec des espèces d'argiles très différentes, qui varient suivant les conditions locales, et surtout avec celles qui sont faciles à se procurer et qui sont à proximité des fabriques.

Pour la fabrication des *poteries* dites *blanches*, on emploie généralement la terre à potier commune; pour la *poterie brune*, à laquelle appartient la poterie de Bunzlau, on se sert d'une argile assez réfractaire.

On trouve quelquefois des argiles qui peuvent être travaillées à l'état naturel après avoir été marchées et pétries, parce qu'elles contiennent du sable. Dans les localités où on ne rencontre pas de ces sortes d'argile, on est obligé d'ajouter à la terre du sable, du silice pyromaque, de la craie, etc. [Dans les environs de Paris, la pâte de la poterie commune se compose de quatre parties d'argile plastique et de 1 partie de sable siliceux mélangé naturellement d'un peu de marne siliceuse.] La poterie est façonnée sur le tour à potier, l'objet tourné est enlevé du tour, séché à l'air et mis en glaçure.

Comme les poteries en question sont cuites à un petit feu, la glaçure doit être facilement fusible. La *glaçure plombique* est une substance de ce genre; c'est un verre de plomb et d'aluminium, qui est préparé avec du *plomb sulfuré* (galène, mine de vernis, *alquifoux*) et de l'argile limoneuse (argile et sable). [En France, la glaçure, qui ici porte le nom de *vernis*, se compose ordinairement de 5 parties de minium, de litharge ou de galène, 1 partie d'argile plastique et 1 partie de sable siliceux; le vernis ainsi obtenu est jaune; on peut le colorer en brun ou en vert en ajoutant 6 parties de manganèse ou 3 de protoxyde de cuivre.] Les matériaux sont finement pulvérisés et mélangés à l'aide d'un moulin à main. Pendant la cuisson, le plomb sulfuré est grillé, le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux et l'oxyde de plomb produit par le grillage se combine avec la silice et l'alumine de l'argile limoneuse (ou du mélange de sable et d'argile) en donnant naissance à du silicate de plomb et d'aluminium. La *mise en glaçure* de la poterie séchée à l'air s'effectue le plus souvent par saupoudration ou par arrosage; ce dernier procédé est le plus employé.

Lorsque l'oxyde de plomb a été ajouté dans des proportions exactes par rapport à la silice de l'argile, le verre de plomb produit est insoluble dans les acides organiques ordinairement employés dans l'économie domestique et la glaçure est tout à fait

bonné. Si, au contraire, une partie de l'oxyde de plomb n'est pas combinée avec la silice, une partie du plomb se dissout dans le vinaigre bouillant. L'usage de poteries recouvertes d'une pareille glaçure est par suite dangereux. [CONSTANTIN (1874) a indiqué un vernis qui serait tout à fait inoffensif; il se compose de verre soluble de sodium (100 parties), de minium (25 parties) et de silice en poudre (10 parties); les substances sont mélangées intimement, et lorsque la poterie a subi la première cuisson, le vernis est appliqué au pinceau, puis on cuit comme à l'ordinaire.] C'est pourquoi on emploie fréquemment des glaçures *exemptes de plomb*, consistant par exemple en verre soluble ou en un mélange de celui-ci avec du borate de calcium. Les glaçures d'alumine méritent d'être recommandées (voy. p. 416).

Les poteries muées de glaçures sont maintenant placées dans le four et cuites. Elles sont exposées sans cazettes à l'action du feu. Du côté de la chauffe, elles sont posées sur des supports; plus en dedans du four, on les place sur la sole recouverte de sable. On fait d'abord un petit feu, que l'on n'augmente que peu à peu. Le petit feu dure de onze à douze heures, le grand feu de quatre à cinq heures; dix-huit ou vingt-quatre heures après que la cuisson est terminée, les poteries cuites peuvent être défournées.

#### FABRICATION DES BRIQUES, DES TUILES, DES CARREAUX ET DES TUYAUX

**Terre cuite.** — Sous le nom de *poteries de terre cuite*, on désigne, dans l'acception la plus large du mot, des objets cuits et sans glaçure, faits avec de l'argile devenant au feu jaune ou rouge, et par conséquent aussi les briques et les tuiles; dans un sens plus restreint, on emploie au contraire le nom de *terres cuites* pour désigner des objets d'argile cuite représentant des figures et destinés à servir pour l'ornementation des constructions (pointes de flèches, ornements de portails, bouquets, rosaces, etc.).

**Briques.** — Avec des argiles très diversement composées, on peut préparer des briques ayant les qualités requises, en admettant que leur cuisson soit effectuée à la température la plus convenable. Le mica et le feldspath, ainsi que l'oxyde fer, agissent comme fondants et ils sont par conséquent jusqu'à un certain degré plutôt utiles que nuisibles, parce qu'ils favorisent la prise en masse de la pâte lors de la cuisson. Les fragments siliceux, les gros morceaux de carbonate de calcium et les cristaux de gypse sont très nuisibles; les fragments siliceux font éclater la brique durcie par la cuisson, parce qu'ils augmentent de volume, tandis que l'argile se rétracte. Les rognons calcaires et les cristaux de gypse sont encore plus nuisibles, parce que lors de la cuisson ils diminuent de volume, pour plus tard se dilater considérablement en attirant de l'acide carbonique et de l'eau, ce qui nécessairement fait éclater la brique.

Le *moulage* des briques est effectué à la main ou, comme c'est le cas le plus fréquent, à l'aide de machines.

La *cuisson* des briques séchées à l'air a lieu soit dans des *fours de campagne* ou *meules* (*briqueteries de campagne*), soit dans des *fours* construits spécialement pour cet usage. Les *fours continus* sont de plus en plus employés pour la cuisson des briques. Parmi ces dispositifs, les fours d'HOFFMANN et LICHT donnent d'excel-

lents résultats. Le *four annulaire* d'HOFFMANN consiste (fig. 666 à 669) en une série de compartiments disposés circulairement, que l'on chauffe à tour de rôle, chacun d'eux pouvant à volonté communiquer avec une cheminée centrale. Vu extérieurement (fig. 666), il se présente généralement sous l'aspect d'un bâtiment haut de 3 ou 4 m., plat supérieurement, et dont les murs extérieurs sont en talus. Au milieu de cette construction s'élève ordinairement la cheminée, qui cependant

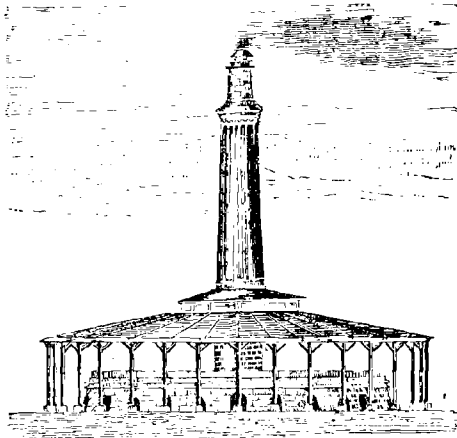


Fig. 666. — Four annulaire d'Hoffmann; vue extérieure.

peu aussi être établie en dehors du four. Le tout est protégé contre les intempéries de l'atmosphère au moyen d'un toit léger. Le four peut être rond, ovale, oblong, triangulaire ou quadrangulaire et même en forme de fer à cheval.

La *chambre de cuisson* est une galerie annulaire voûtée non interrompue, qui est ménagée dans la maçonnerie dont elle suit les contours extérieurs. Ce canal sans fin est muni à sa partie supérieure d'un grand nombre d'ouvertures qui traversent la voûte et sont disposées régulièrement; ce sont les ouvertures de chauffe. Il a en outre extérieurement

un certain nombre de portes ménagées dans le parement extérieur. Sur la paroi interne et postérieure de la chambre de cuisson se trouve un nombre égal de conduits de fumée. Une paroi mobile (appelée aussi *tiroir* ou *diaphragme*) ayant la même grandeur que la section de la chambre de cuisson, peut être placée dans le canal sans fin, de façon que toujours il se trouve à sa droite et en avant une porte, et à sa gauche et en arrière un conduit de fumée. Toutes les portes extérieures et tous les conduits de fumée peuvent être fermés hermétiquement. Les conduits de fumée s'ouvrent dans la *chambre de fumée* qui, dans le four circulaire, se trouve entre la chambre de cuisson et la cheminée centrale.

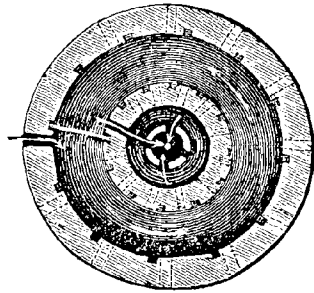


Fig. 667. — Four Hoffmann; coupe horizontale au niveau de la chambre de fumée.

La figure 667 en montre une coupe horizontale au niveau de la chambre de fumée; les flèches indiquent le trajet suivi par l'air depuis son entrée par la porte ouverte jusqu'à sa pénétration dans la cheminée centrale. La figure 668 représente dans sa moitié supérieure la face supérieure du four avec ses différentes ouvertures, et dans sa moitié inférieure le plan, dans lequel on voit le diaphragme en place dans les coulisses. La figure 669 est une section verticale à l'aide de laquelle on peut se rendre compte de la disposition générale du four.

Si la galerie annulaire est fermée en un point au moyen de la paroi mobile, ayant à droite une porte et à gauche un conduit de fumée, cette porte et ce conduit étant

ouverts et toutes les autres issues étant fermées; si, en outre, une colonne d'air s'élève dans la cheminée, il se produira un courant d'air qui, de l'atmosphère, pénétrera dans la chambre de cuisson par la porte laissée ouverte et (comme le montre la figure 667) parcourra la galerie dans toute sa longueur pour arriver jusqu'à l'autre face de la porte et se rendre, par le conduit de fumée ouvert en ce point, d'abord dans la chambre à fumée, puis dans la cheminée et enfin dans l'atmosphère. Si, en outre, la galerie annulaire est remplie des objets à cuire, et de façon que le courant d'air traverse d'abord dans la première moitié du canal des objets déjà cuits en voie de refroidissement, qu'il y alimente le feu (qui est entretenu au moyen de combustible que l'on jette par en haut, au milieu des objets portés au rouge), et que, dans la dernière moitié de la galerie, il passe à travers des briques non encore cuites, pour se dégager ensuite dans la cheminée, en traversant le conduit de fumée ouvert et la chambre à fumée, il est évident : 1° que l'air

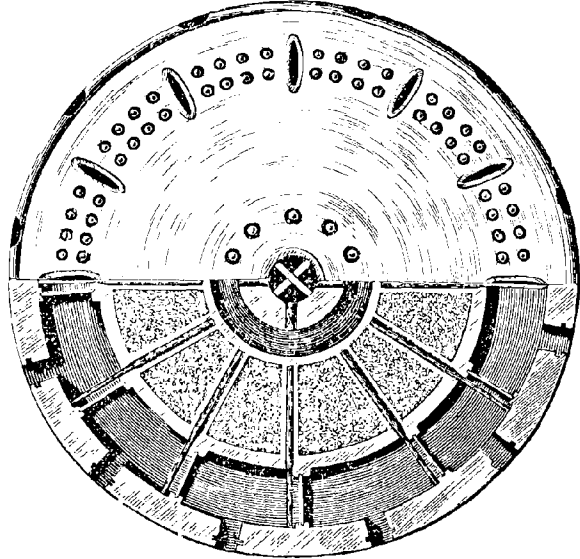


Fig. 668. — Four Hoffmann; plan supérieur et coupe horizontale.

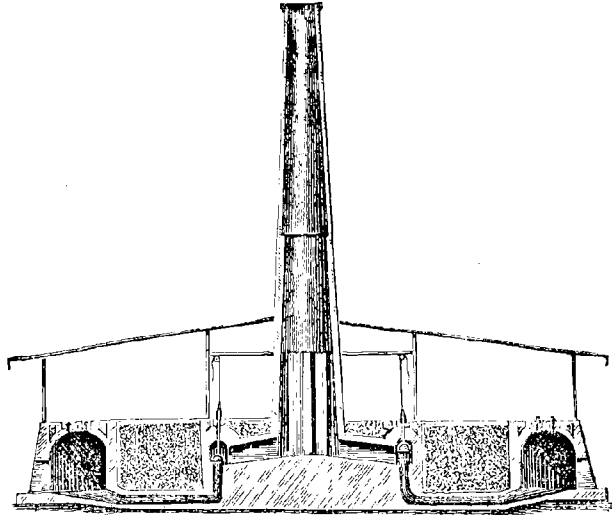


Fig. 669. — Four Hoffmann; coupe verticale.

laissée ouverte s'échauffe à un haut degré dans la première partie de son trajet dans le four, en refroidissant les objets déjà cuits, et par suite, 2° cet air est en état, dans la deuxième partie du four, qui est chargée avec du combustible, non seulement d'entretenir la combustion, mais encore de la favoriser et d'aug-

menter l'effet du feu; enfin, 3° les produits gazeux de la combustion en traversant la deuxième partie du four pour se rendre dans le conduit de fumée laissé ouvert, abandonnent une certaine quantité de chaleur aux objets non encore cuits et chauffent ceux-ci à une température telle qu'il ne faut que peu de temps et

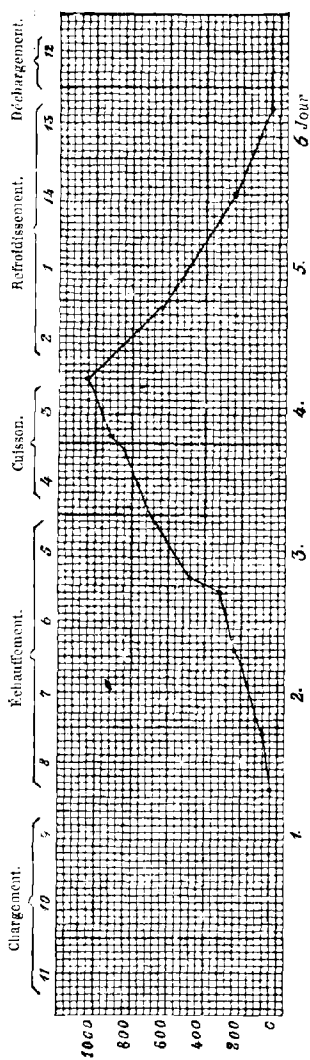


Fig. 670. — Marche de la température dans le four Hoffmann.

une quantité de combustible relativement faible pour les cuire complètement. Comme maintenant les objets placés immédiatement à côté de la porte laissée ouverte sont les plus refroidis, et par suite propres à être défournés, on peut les remplacer par des objets à cuire. Le four est ensuite fermé du côté de la porte de droite la plus voisine, derrière les objets fraîchement enfournés, au moyen de la paroi mobile. Cette porte est alors ouverte, tandis que celle qui l'était précédemment est fermée; de même, le conduit de fumée le plus voisin est ouvert et celui qui l'était auparavant est fermé, et en même temps on pousse le feu dans le compartiment nouvellement chargé. En continuant ainsi sans interruption, on fait le feu en suivant la circonférence du four, et en même temps on défourne et on enfourne circulairement et d'une manière continue.

D'après les expériences de F. FISCHER, la durée d'une cuite pour les 14 chambres d'un four annulaire n'a été que de 6 à 7 jours; le feu se propage donc rapidement. Pendant l'expérience, les ouvertures de chauffe de la chambre 14 étaient ouvertes pour que le refroidissement soit plus rapide, la chambre 3 était en plein feu et les gaz furent aspirés de 7 et de 8. La plus haute température était ici de 1057°, tandis que les gaz se dégageaient avec une température de 108° à 172°. Le diagramme ci-contre (fig. 670) permet de se rendre compte de la marche de la température. FISCHER a, en outre, montré que la teneur en acide carbonique des gaz pris au fond des chambres est beaucoup plus grande qu'au-dessous de la voûte, puisqu'on ne rencontre d'oxyde de carbone que lorsqu'on aspire les gaz

immédiatement après l'addition de charbon. Comme, par suite, c'est à peine si dans les fours annulaires il peut être question d'un chauffage réducteur, par lequel seraient détruites les vilaines couleurs produites par la houille sulfurifère, les briques de revêtement avec des couleurs pures sont généralement plus difficiles à obtenir dans un four annulaire que dans les autres fours. 1000 briques ont exigé 180 kg. de houille menue de Westphalie avec 10 p. 100 de cendres.



Le four circulaire peut être disposé pour une très grande exploitation ou pour une petite. Ainsi, les fours les plus petits construits jusqu'à ce jour produisent environ 2500 briques par jour, tandis que les plus grands en donnent 30 000 à 40 000 dans le même temps.

On compte par mètre cube utile de chambre de cuisson 300 briques du format allemand  $25 \times 12 \times 6,5$  cm.

Le four annulaire a subi de nombreuses modifications. Par exemple, pour faire passer les gaz en direction ascendante ou descendante à travers les différentes

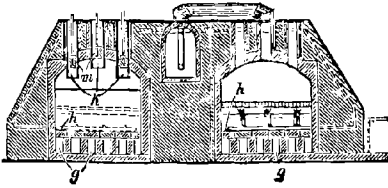


Fig. 671

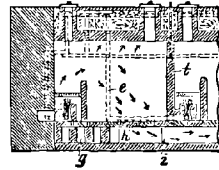


Fig. 672.

Four à chambres d'une fabrique allemande de produits réfractaires.

chambres, on se sert des canaux *g* (fig. 671 et 672), établis dans la direction du tirage et couverts entièrement ou partiellement par les plaques *h*. A l'extrémité de chaque chambre, ces canaux peuvent être fermés au moyen des registres *i*. Il y a, en outre, dans les cloisons de séparation *t* des différentes chambres, près de leur voûte, des canaux *k*, que l'on peut également fermer à l'aide des registres *m*.

D'après NEUDECKER (1897), les différents anneaux du four *a*, *b*, *c* (fig. 673), réunis en un système, sont séparés l'un de l'autre au moyen des cloisons *A* convenablement disposées. Suivant le mode de séparation ou de communication entre eux, ils peuvent fonctionner tous ou en partie indépendamment les uns des autres, ou bien on peut les réunir de façon qu'ils ne forment qu'une seule chambre de cuisson, dans laquelle le travail peut être effectué avec plusieurs feux.

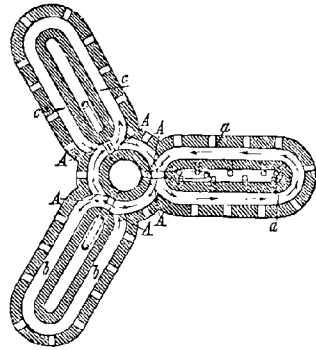


Fig. 673. — Four de Neudecker.

Nous devons aussi mentionner le four continu en forme de tunnel, imaginé par BOCK, lequel est analogue aux dispositifs de E. DAMOUR et de FAUGERON (voy. p. 114 et 115).

*Chauffage au gaz.* — L'introduction du chauffage au gaz pour la cuisson des briques, des tuiles, etc., doit être considérée comme un grand progrès. Dans le four de ESCHERICH (fig. 674 et 675), le gaz produit dans les générateurs *G* passe des canaux *v* dans les tuyaux *d*, faits avec des briques creuses, et il s'échappe par de nombreuses ouvertures latérales de 5 à 20 mm. de largeur, où il forme des flammes longues de 3 à 20 cm. perpendiculairement à la direction du courant d'air. Grâce à ce mode de distribution du gaz, les objets à cuire ne sont pas touchés par la flamme et la composition du gaz est la même dans toute la hauteur de la chambre

de combustion, de sorte que l'on peut obtenir assez facilement des couleurs pures. Si l'on veut travailler avec une flamme réductrice, il suffit de diminuer l'afflux de l'air en donnant une position convenable au registre de fumée. Comme l'entrée du gaz et la sortie de la fumée sont très éloignées l'une de l'autre, il serait possible de faire servir le canal annulaire R en même temps pour le gaz et la fumée; il suffirait pour cela, en donnant une position convenable à la valve de renversement placée

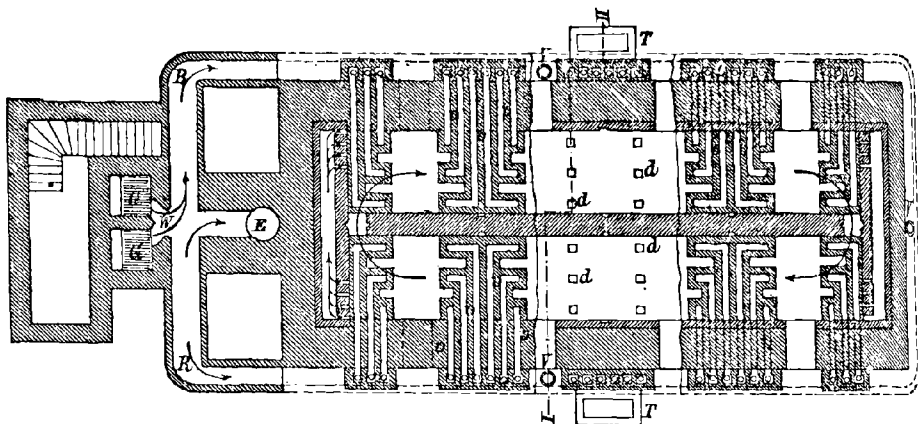


Fig. 674. — Four de Escherich avec chauffage au gaz.

en W, de faire communiquer ce canal, d'une part, avec les générateurs G et, d'autre part, avec la cheminée E. Le goudron séparé des gaz se rassemble dans le réservoir T. Par les nombreux canaux transversaux v, le canal annulaire est en

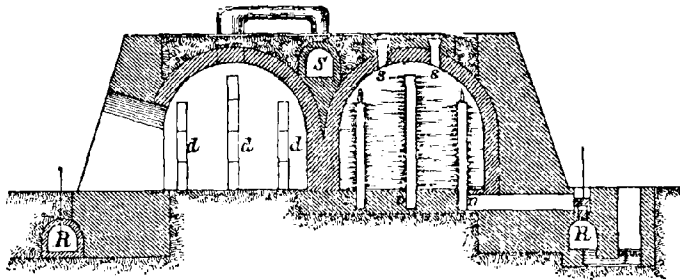


Fig. 675. — Four de Escherich (coupe suivant I-II de la figure 674).

communication avec toutes les chambres du four, et il peut lui-même, à l'aide des trois cloches V, être divisé en quatre sections, dont la première est en communication directe avec les chambres 1 à 4, la seconde avec les chambres 5 à 8 et la quatrième avec les chambres 13 à 16. En élevant ou abaissant les cloches, on peut établir et interrompre à volonté les communications entre les sections 1 et 2, 1 et 3, 4 et 3, etc.; on peut, en outre, par une position convenable de l'appareil à renversement et des cloches, mettre chaque section du canal annulaire en communication tantôt avec le générateur, tantôt avec la cheminée. Ces canaux et ces cloches, qui permettent l'introduction et la distribution des gaz dans les différentes chambres,

servent aussi pour l'élimination de la fumée; ce dispositif devient ainsi relativement peu coûteux. Enfin, il nous reste encore à mentionner le canal de fumée *S* et les regards *s*, établis entre les séries des tuyaux *d*. Un four semblable, construit à Kolbermoor pour la cuisson des briques, consomme 80 kg. de tourbe par m<sup>3</sup>; un autre four, installé à Hartmannsdorf, consomme 33 kg. de lignite par 100 kg. de chaux produite.

Afin d'obtenir une distribution uniforme de la température dans les chambres des fours à gaz à marche continue, MENDHEIM (de Munich) fait arriver le gaz des

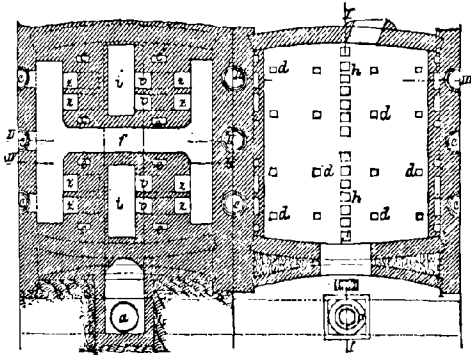


Fig. 676. — Four à gaz de Mendheim (section horizontale suivant VI de la figure 678).

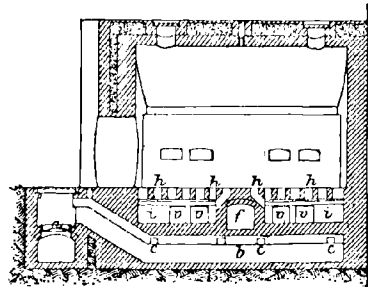


Fig. 677. — Four à gaz de Mendheim (section suivant II de la figure 676).

générateurs par les valves *a* (fig. 676 à 678), correspondant à chaque chambre, dans le canal *b* et de là sous la sole du four, par les canaux latéraux *c*. Ici, une partie du gaz pénètre, par les ouvertures *d*, dans la chambre remplie de briques à cuire, après

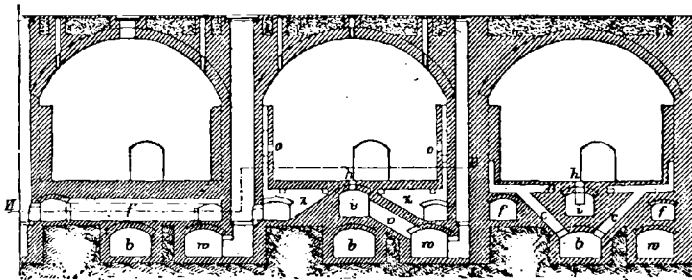


Fig. 678. — Four à gaz de Mendheim (sections suivant II, III et IV de la fig. 676).

que de l'air chauffé est également arrivé sous la sole par les canaux  $\tau$  et a donné naissance à une flamme qui traverse la charge de bas en haut; une autre partie du gaz passe au contraire derrière les ponts de chauffe qui se trouvent contre les murs de séparation des chambres. Ici, le gaz arrive en même temps que l'air chaud sortant également des canaux  $\tau$ ; passant ensuite par-dessus le pont de chauffe, ou en même temps par les ouvertures *o* pratiquées dans ce dernier, il pénètre dans le four à l'état de flamme et traverse la charge de haut en bas. De la chambre en activité, toutes les flammes sortent par les ouvertures *h*, qui sont pratiquées dans la sole sur

une ligne droite également distante des deux puits de chauffe, de sorte que les flammes qui sortent des puits, aussi bien que celles qui viennent de la sole, ces dernières après s'être élevées plus ou moins haut entre les briques, passent par *h* et les canaux *i*, *v*, *w* et les valves *e* dans le caual *f* de la chambre contiguë et ses embranchements *z*. La même voie est également suivie par les gaz de la fumée passant de la deuxième chambre dans la troisième, etc., ainsi que par l'air chaud, qui de la chambre éteinte arrive dans la chambre en activité pour alimenter la flamme. Ce four donne de bons résultats.

*Consommation de combustible pour la cuisson des briques.* — HECHT (1899) a fait à ce sujet un certain nombre d'observations d'après lesquelles il faut, pour la cuisson de 100 briques dans le four annulaire, 82 000 à 130 000 calories (température 950° environ) et dans le four à gaz de MENDHEIM, avec 1440° environ, 283 000 calories. Pour des briques, qui pèsent cuites 3 kg. et contiennent au moment de l'enfournement 10 p. 100 d'eau, il faut théoriquement pour :

	1000 briques normales.	1 m <sup>3</sup> de capacité de four avec 300 briques.
A 900°	832 410 calories	249 852 calories
" 1000	924 900 —	277 614 —
" 1100	1 017 390 —	305 375 —
" 1200	1 109 880 —	335 837 —
" 1300	1 202 370 —	366 898 —
" 1400	1 294 860 —	388 659 —

La composition des argiles exerce aussi une certaine influence sur la consommation du combustible.

**Briqueteries de campagne.** — Par opposition aux briqueteries fixes, on distingue les *briqueteries de campagne*, qui conviennent surtout dans les localités où, par suite de l'éloignement d'une briqueterie, on ne peut se procurer des briques qu'à grands frais. Les briques fabriquées dans ces briqueteries se nomment *briques de campagne*. On fait avec les briques à cuire un tas ou une meule, comme si on les plaçait dans un four, on ménage en outre plusieurs canaux pour le feu et l'on couvre la meule, contenant jusqu'à 50 000 briques, avec une couche mince d'argile. Les briques sont disposées de telle sorte qu'entre chaque couche se trouve une couche de houille en fragments. On allume la houille contenue dans les canaux, et le feu se propage peu à peu dans toute la meule.

Les **briques hollandaises** sont cuites très fortement et à demi vitrifiées; elles se distinguent des briques ordinaires par leur cassure vitreuse, leur couleur verdâtre, ou brun noirâtre et par la propriété qu'elles possèdent de ne pas absorber l'eau.

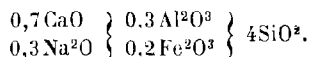
**Tuiles et carreaux.** — Il faut pour la fabrication des *tuiles* une argile de meilleure qualité et travaillée avec plus de soin que pour la confection des briques. En général, on les cuit en même temps que les briques et alors les tuiles doivent occuper la partie supérieure du four, parce que par suite de leur épaisseur moins grande, elles n'exigent pas pour être cuites une température aussi élevée que les briques. Si l'on veut communiquer aux tuiles une couleur tirant sur le gris, on chauffe, lorsque le four a atteint le maximum de température, avec des branches d'aune munies de leurs feuilles et telles qu'elles viennent d'être coupées, c'est-à-dire encore vertes et humides, et en même temps on a soin de fermer les ouvertures de

chauffe. La fumée produite forme sur la pâte poreuse des tuiles un dépôt de charbon, qui donne lieu à la coloration grise; le sesquioxyde de fer contenu dans la pâte est peut-être aussi transformé en une combinaison noire de protoxyde et de sesquioxyde. On peut aussi, pour obtenir le même effet, introduire dans le four du gaz d'éclairage.

Une *glazure de teinte brun noir*, qui était très facilement fusible et d'un beau brun foncé, offrait, d'après CRAMER (1891), la composition suivante :

Acide silicique.....	58,80
Alumine.....	8,15
Sesquioxyde de fer.....	7,98
Chaux.....	9,36
Alcalis.....	6,30
Perte au feu.....	8,39
	98,98

Si avec ces nombres on calcule la formule stœchiométrique de la glazure, on obtient :



Bussy (1891) recommande les glazures suivantes pour briques, tuiles ou carreaux.

	I	II	III	IV
Oxyde d'étain.....	33	34	34	34
Sable siliceux.....	33	34	—	34
Soude carbonatée.....	4	2	2	4
Salpêtre.....	6	6	6	6
Minium.....	20	20	20	28
Borax calciné.....	4	4	4	4
Feldspath.....	—	—	34	—

La fabrication des *carreaux* ressemble dans ce qu'elle a d'essentiel à la confection des tuiles; on leur donne une couleur grise agréable en les mettant en contact avec de la fumée de bois d'aune vert; les carreaux sont quadrangulaires ou hexagonaux et ils sont destinés au pavage du sol des cuisines, des vestibules, des caves, etc.

**Résistance des briques à la gelée.** - La résistance qu'offrent les briques à la gelée est très importante pour la détermination de leur valeur. Une argile a donné, par exemple, à différentes températures de cuisson :

Température de cuisson environ :	Porosité.	Résistance à la rupture.
700°	11,23 p. 100	16,5 kg. par cm <sup>2</sup>
800	10,56 —	22,4 —
850	10,22 —	25,2 —
900	9,53 —	30,5 —
960	8,16 —	44,2 —
1050	2,11 —	59,2 —

Dans des expériences directes, les briques de forme octogonale, cuites à 800-850°, résistèrent à la gelée, tandis que des briques de revêtement, faites avec la même matière et du même degré de cuisson, auraient été certainement détruites par la

gelée, si dans la maçonnerie elles avaient eu l'occasion d'absorber de l'eau et si celle-ci avait gelé. La résistance à la rupture et la porosité étaient égales dans les deux cas; la résistance à la gelée ne peut pas, par suite, être due à cette seule circonstance; mais la plus grande densité de la surface des briques faites à l'aide de machines a aussi de l'influence. Des briques dont la porosité de la pâte et la résistance à la rupture sont relativement très défavorables, peuvent, malgré cela, offrir une très longue résistance à l'action de la gelée, si en même temps la surface est aussi poreuse que possible, tandis que de pareilles briques seront très rapidement détruites par l'action de la gelée, si leur surface est dense ou vitrifiée.

**Briques creuses et tuyaux d'argile.** — L'emploi des *briques creuses* remonte aux temps les plus anciens. Les voûtes en poteries creuses ne sont en réalité qu'une maçonnerie en briques creuses, ayant pour but de rendre plus faible le poids du corps de mur à construire et par suite de diminuer la pression sur les parties du bâtiment qui ont à le supporter. Les poteries sont hautes de 21 à 24 cm., leur diamètre est de 9 à 12 cm., elles sont creuses dans le milieu et fortement cuites. A la place des poteries creuses, on fabrique maintenant, à l'aide de machines analogues à celles qui sont employées pour les tuyaux de drainage, des briques, qui, aux avantages du format ordinaire, réunissent ceux des poteries. Avec ces machines on obtient, au moyen de moules appropriés, des briques qui ont la forme quadrangulaire et le volume des briques ordinaires et qui, suivant leur longueur, sont traversées par des canaux.

Les *tuyaux d'argile* servent soit comme tuyaux de conduite pour l'eau, soit pour établir des canaux souterrains destinés à l'écoulement des eaux des pièces de terre humides; ces derniers se nomment *tuyaux de drainage*. La confection des tuyaux s'effectue de la manière suivante: Une bouillie d'argile contenue dans un réservoir est poussée à l'aide d'un piston à travers une ouverture circulaire, au centre de laquelle est fixé solidement un bouchon un peu plus petit, et la portion de matière argileuse qui a traversé l'ouverture annulaire prend la forme d'un tube. Le piston est mis en mouvement à l'aide d'une vis, d'un engrenage et d'une presse hydraulique ou de la vapeur.

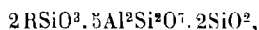
**Briques réfractaires.** — Les *briques réfractaires* sont employées à la place des briques ordinaires pour la construction des foyers, où ces dernières entreraient en fusion. On les prépare avec de l'argile réfractaire riche en silice et en alumine, mais pauvre en chaux, en oxyde de fer et en alcalis. Pour augmenter leur résistance au feu et empêcher qu'elles ne se rétractent et ne se fendillent lors de la cuisson, on mêle avec l'argile de l'argile déjà cuite (ciment), du sable, du charbon, du coke, etc. Dans la fabrication des briques réfractaires, il y a deux choses importantes à considérer, lesquelles ont de l'influence sur le ramollissement et la fusion d'une brique réfractaire exposée au feu: ce sont, d'abord un degré de chaleur élevé, et ensuite l'attaque simultanée par des agents, qui, comme les cendres entraînées, les vapeurs alcalines, les alcalis en fusion et les oxydes métalliques agissent comme fondants. En outre, les briques réfractaires doivent résister à de brusques variations de température et être suffisamment solides pour supporter une forte pression.

L'influence des scories, etc. sur la résistance au feu de l'argile mérite d'attirer particulièrement l'attention. Les scories basiques attaquent les briques de quartz, qui

résistent au contraire aux scories acides. Du coke brûlé dans des générateurs a donné par exemple 11,9 p. 100 de cendre de la composition suivante :

	CENDRE		SCORIE
	Soluble dans l'eau.	En totalité.	
Acide silicique $\text{SiO}_2$ .....	—	47,91	62,95
Alumine $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	—	30,17	25,23
Peroxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	—	12,16	—
Protoxyde de fer $\text{FeO}$ .....	—	—	3,12
Sesquioxyde de manganèse $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ....	—	0,38	—
Protoxyde de manganèse $\text{MnO}$ .....	—	—	0,28
Chaux $\text{CaO}$ .....	0,24	1,41	0,46
Magnésie $\text{MgO}$ .....	0,41	1,22	0,92
Soude $\text{Na}_2\text{O}$ .....	0,20	2,60	0,82
Potasse $\text{K}_2\text{O}$ .....	0,26	3,34	3,51
Acide sulfurique $\text{SO}_3$ .....	0,84	0,82	—
Acide phosphorique $\text{P}_2\text{O}_5$ .....	—	—	0,55
Fer.....	—	—	0,09
Sulfure de fer $\text{FeS}$ .....	—	—	0 04
	1,95	100,01	99,97

L'extrait aqueux représente un mélange basique de sulfates; le silicate qui reste correspond à la formule :



tandis que l'analyse de la scorie noirâtre difficilement fusible conduit à la formule  $2\text{RSiO}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{SiO}_2$ . La scorie ne contenait pas de globules de fer métallique disséminés dans sa masse. Par conséquent, dans le générateur une partie du fer de la cendre est réduite à l'état métallique, les sulfates de calcium et de magnésium sont volatilisés ou entraînés sous forme de poussière, les alcalis sont scorifiés. Les briques contenant 88,9 p. 100 d'acide silicique ne furent que peu attaquées par cette scorie acide.

Les oxydes du fer sont l'ennemi le plus dangereux des *briques basiques*; c'est pour cela que, lorsqu'on emploie des bases terreuses pour fabriquer des briques réfractaires, il faut faire attention à ce qu'elles soient autant que possible exemptes d'oxydes du fer, parce que ces derniers diminuent beaucoup la résistance au feu, sans qu'en même temps les briques se conservent mieux dans l'air sec. L'acide silicique, l'acide phosphorique et les oxydes du manganèse n'agissent pas sur les briques basiques d'une manière aussi fâcheuse que le fer.

Avec la pâte des briques réfractaires, on fait non seulement des briques, mais encore des revêtements pour fours circulaires, des plaques, des cazettes pour la porcelaine et le grès, des mouffes pour la cuisson des couleurs sur porcelaine, des vases et appareils pour fabriques de produits chimiques, des cornues à gaz, etc.

Les *briques de Dina* ou *briques de quartz* (*Dina bricks*), que l'on tire de l'Angleterre (la matière employée pour leur fabrication provient des rochers de Dina dans la vallée de Neath, dans le Glamorganshire), mais que l'on prépare aussi d'excellente qualité en Allemagne, se composent de sable quartzueux presque pur et de 1 pour 100 de chaux environ. Elles supportent sans fondre les plus hautes tempé-

ratures qui se présentent dans les opérations métallurgiques, et en outre elles ne se rétractent pas fortement; aussi constituent-elles une matière inappréciable pour les fours à acier, les fours de ressuage, pour toutes sortes de fours à réverbère, fours de verrerie, fours à porcelaine, etc. Le *ganister* est analogue; c'est une roche siliceuse dense qui, après avoir été moulue et mélangée avec de l'argile, est employée pour le garnissage des convertisseurs Bessemer, des fours à puddler, etc.

WASUM a montré que l'on prépare de bonnes briques sans l'emploi d'une matière agglutinante, avec la *dolomite* comme avec la pierre calcaire et la *magnésie* calcinée au rouge blanc, tandis qu'avec la magnésite cela n'est pas possible. On obtient de plus beaux produits en ajoutant de l'argile jusqu'à 5 pour 100, sans que pour cela leur résistance au feu soit beaucoup diminuée. Mais la température à laquelle les briques sont cuites exerce une très grande influence sur leur résistance aux différents agents, laquelle est d'autant plus grande que la température de cuisson a été plus élevée. Il est très important que les fours destinés à la cuisson de ces briques soient construits de façon qu'il y regne partout une température uniforme. Les briques de dolomite, de pierre calcaire et de magnésite, si elles ne contiennent pas une trop grande quantité de substances qui favorisent la fusibilité, se rétractent de 24 p. 100 environ lorsqu'elles sont cuites au rouge le plus intense; des briques faites avec de la magnésite fortement cuite ne se rétractent que de 4 p. 100 environ. Toutes les substances qui diminuent la résistance au feu des briques basiques augmentent leur retrait. Les briques de chaux et de dolomite sont attaquées avec la même force par les *scories* qui se forment dans les opérations métallurgiques, tandis que les briques de magnésite offrent contre l'action des scories une résistance beaucoup plus grande que les deux autres. La meilleure matière pour les briques basiques est la *magnésie* calcinée au rouge blanc le plus intense. Les briques fabriquées avec cette matière, comparées aux briques de chaux et de dolomite, se distinguent par une grande inaltérabilité à l'air sec comme à l'air humide, par une résistance plus grande à l'action des scories aux températures élevées et par le faible retrait qu'elles subissent à la cuisson.

**Briques résistant aux alcalis et aux sulfures alcalins en fusion.** — En Norvège, dans le sud du Tyrol et dans l'Amérique du Nord, on rencontre une roche qui porte le nom de *pierre ollaire* (*ollite*, *pierre à pots*); cette roche est assez molle pour qu'on puisse y tailler facilement des vases, qui acquièrent par une simple cuisson une solidité suffisante. C'est un mélange de *talc*, de *chlorite* et de *dolomite*; les briques découpées dans la pierre ollaire se sont montrées excellentes pour le revêtement de fours dans lesquels on fond des alcalis et des sulfures alcalins. Un échantillon de pierre ollaire de Norvège offrait, d'après HEMPEL et JEZERSKI (1876), la composition suivante :

Acide silicique.....	44,3	p. 100
Chaux.....	3,4	—
Sesquioxyde de fer.....	4,2	—
Protoxyde de fer.....	7,6	—
Alumine.....	4,3	—
Magnésie.....	20,7	—
Soude.....	4,7	—
Chlore.....	0,2	—
Eau.....	10,6	—



Un petit fragment de *Pierre ollaire cuite* perdit en une heure, dans du carbonate de soude fondu, 0,4 p. 100, dans du sulfure de sodium seulement 0,02 p. 100. — Pour préparer une composition se comportant de la même manière, on mélangea avec de la *magnésie* de Stassfurt ou avec de la dolomite de l'argile limoneuse ayant la composition suivante :

Acide silicique.....	72,82	p. 100
Sesquioxyde de fer.....	4,04	—
Alumine.....	10,48	—
Chaux.....	0,62	—
Magnésie.....	0,31	—
Soude.....	5,66	—
Acide carbonique.....	0,09	—
Eau.....	5,03	—

Des expériences ont montré qu'un mélange de 100 parties de magnésie et de 135 parties d'argile limoneuse résistait mieux aux alcalis que la pierre ollaire, mais était moins réfractaire; en outre, qu'une brique faite avec un mélange de 236 parties de dolomite et de 325 parties d'argile sèche ou 305,6 d'argile humide venant d'être extraite était extrêmement résistante aux alcalis en fusion, de sorte qu'elle pouvait sous ce rapport remplacer parfaitement la pierre ollaire naturelle, à laquelle elle est cependant de beaucoup supérieure relativement à la résistance au feu.

**Creusets.** — On exige des *creusets* qu'ils résistent à une haute température sans fondre ou se ramollir, qu'ils supportent de brusques changements de température et qu'ils résistent à l'action de la cendre et dans certaines circonstances aussi à l'action de substances qui agissent comme fondants, la litharge par exemple. Ils sont le plus souvent en argile et graphite, quelquefois en charbon, en stéatite, en alumine, etc. Les *creusets de Hesse* ou de *Grossalmerode* sont faits avec 1 partie d'argile (contenant 71 de silice, 25 d'alumine et 4 de sesquioxyde de fer) et 1/3 ou 1/2 partie de sable quartzeux. Ils sont réfractaires, ils supportent sans se fendre de brusques changements de température; mais ils sont trop poreux pour certains usages; à cause de leur grande richesse en silice, ils sont percés par les alcalis, l'oxyde de plomb, etc. Les *creusets de ciment* se composent d'argile mélangée avec du sable quartzeux, du ciment et des corps analogues. Les *creusets de graphite*, creusets d'Ips ou de Passau, sont fabriqués à Nuremberg, à Hafnerzell et à Oberzell près Passau, ainsi qu'à Achenrain dans le Tyrol; on emploie dans ce but 1 partie d'argile réfractaire et 3 ou 4 parties de graphite. Dans les fabriques de Nuremberg et de Dresde, on emploie du graphite de Ceylan et de l'argile réfractaire, dans les fabriques américaines le graphite de la mine de Ticonderoga (N. Y.). Les creusets de graphite supportent les variations de température les plus brusques et ils ne se rétractent que très rarement. Au Stourbridge, on fait des creusets avec 2 parties d'argile et 1 partie de coke. Ces creusets, qui dans leur pâte contiennent du charbon, agissent comme réducteurs sur les oxydes que l'on y traite, ils sont pour cette raison surtout employés pour la fusion des métaux. Depuis quelque temps, on emploie aussi fréquemment pour la fusion des métaux (comme pour la fusion et l'affinage du platine d'après la méthode de DEVILLE) des *creusets de chaux* et de *craie* ou encore des *creusets de magnésie*.

## GYPSE ET PLÂTRE

**Gypse ou pierre à plâtre.** — Le *gypse*, ou sulfate de calcium hydraté,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*pierre à plâtre*, chaux sulfatée), est un des minéraux les plus répandus et il forme, soit seul, soit avec l'*anhydrite*,  $\text{CaSO}_4$ , des couches et des amas et même quelquefois des masses entières de terrains.

Le gypse cristallisé se dissout dans 443 parties d'eau à 14°; sa solubilité est augmentée par la présence du sel ammoniac.

D'après LE CHATELIER (1892), le gypse perd à 128° 1,5 molécule de ses deux molécules d'eau d'hydratation et il se forme alors une combinaison  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , qui n'abandonne son eau qu'à 163°. Si l'on chauffe une solution concentrée de gypse à 130-150°, il se sépare des cristaux de la composition  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Cette combinaison forme aussi la partie essentielle des incrustations des chaudières à vapeur alimentées avec de l'eau de mer. De même, le gypse cuit du commerce, le plâtre, n'est pas exempt d'eau, c'est un hydrate avec  $0,5\text{H}_2\text{O}$ . La décomposition commence dès la température 110°, mais elle ne se produit avec vivacité qu'à 120-130°.

**Plâtre.** — Le gypse privé de la majeure partie de son eau porte le nom de *plâtre*; il a la propriété de reprendre l'eau qu'il a perdue par la cuisson et de se solidifier. C'est sur cette propriété que repose l'emploi du plâtre pour le moulage et comme mortier. Le plâtre chauffé au-dessus de 206° est *trop cuit*, c'est-à-dire qu'il a perdu la propriété de former une pâte qui durcit immédiatement; mais il reprend avec le temps cette propriété et donne avec l'eau une masse durcissant lentement.

*Fours à plâtre.* — Pour transformer le gypse en plâtre, on le cuit dans des fours spéciaux. Il est à remarquer que généralement dans cette opération, on ne peut pas, comme dans la cuisson de la chaux, disposer par couches alternatives la pierre à plâtre à cuire et le combustible, parce que autrement le plâtre serait réduit à sa surface en sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4 + 4\text{C} = \text{CaS} + 4\text{CO}$ ).

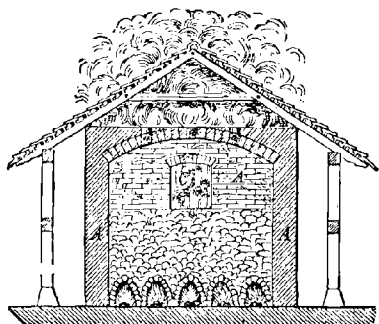


Fig. 679. — Four à plâtre ordinaire.

La figure 679 montre une forme de four à plâtre très simple, mais très employée; ce four se compose de quatre murs épais A, qui supérieurement soutiennent une voûte percée de plusieurs trous a, a. Dans deux murs opposés se trouvent les embrasures de chauffe servant pour l'entretien du feu. Dans le four lui-même, on construit de petites voûtes avec les pierres à plâtre les plus grosses, on met par-dessus le reste des pierres et on entretient dans les embrasures un petit feu de bois de bouleau; b est une ouverture pour charger et décharger le four; elle est fermée pendant la cuisson.

Dans la *four à cuve* de RIVA, l'air de combustion est soufflé dans des chambres de chauffe, formant au-dessus de la cuve du four des compartiments juxtaposés et

superposés, ainsi que dans des canaux *f* (fig. 680) et des fentes latérales *g*, d'où il passe dans la cuve; celle-ci communique inférieurement avec un tuyau incliné *k*, qui sert pour l'extraction du gypse cuit.

On emploie aussi des fours dans lesquels le gypse à cuire est introduit chargé sur des wagonnets roulant sur des rails, que l'on retire à l'autre extrémité du four une fois la cuisson achevée (*fours-tunnels*, voy. p. 114).

Aussitôt que le plâtre est retiré du four, on le pulvérise. En petit, on l'écrase avec des maillets de bois et ensuite on le tamise. En grand, l'opération s'effectue dans un moulin à pilons, ou dans un moulin à cylindres, ou bien dans un moulin ordinaire avec meules horizontales. Après la pulvérisation ou le tamisage, on tasse le plâtre dans des tonneaux secs et on le conserve à l'abri de l'humidité. Les sortes de plâtre fines (pour stuc, statuettes) sont d'abord moulées et ensuite chauffées dans de grandes capsules en fer ouvertes, munies d'un agitateur. L'eau se dégage en produisant dans la poudre de plâtre une vive agitation.

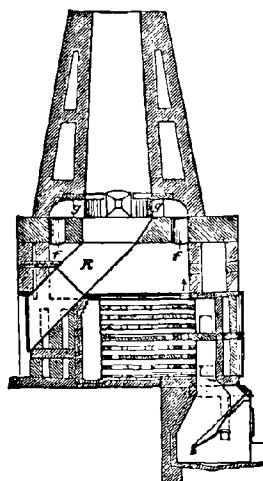


Fig. 680. — Four à plâtre de Riva.

**Usage du gypse et du plâtre.** — Le gypse sert quelquefois en morceaux comme *Pierre à bâtir*; cependant, comme il n'est que *difficilement soluble* dans l'eau, mais *pas insoluble*, avec le temps il se dissout sous l'influence de la pluie. Le gypse compact à grains fins, nommé *albâtre*, est employé pour confectionner des objets sculptés, des objets tournés et polis et des motifs d'ornements pour la décoration des édifices. Le gypse brut moulu sert comme *engrais*, principalement pour les prairies et le trèfle.

Dans l'emploi du plâtre pour *mouler* et pour *prendre des empreintes*, dans le but d'imiter et de multiplier des objets, on se sert d'une bouillie claire composée de 1 partie de plâtre et de 2 parties à 2 parties et demie d'eau; bien que le gypse ne perde par la cuisson que 20 p. 100 d'eau environ, le plâtre peut cependant durcir avec 2,5 p. 100 d'eau, parce que le reste de l'eau est emprisonné entre les cristaux de gypse qui prennent naissance ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Le durcissement du plâtre bien cuit a lieu en 1 ou 2 minutes et avec un léger échauffement. On se sert souvent de moules de plâtre comme modèles pour le moulage du zinc et du bronze ou pour la reproduction des objets par la galvanoplastie, ainsi que dans la fabrication de la porcelaine et de la faïence, etc. Le plâtre est aussi employé pour recouvrir le fond de tonneaux contenant de l'huile, ainsi qu'en chirurgie, pour la confection des bandages inamovibles dans le traitement des fractures.

Pour retarder le durcissement du plâtre, on y ajoute de la gélatine qui, outre une dureté plus grande, lui communique un certain degré de transparence et un aspect analogue à celui du marbre. Le plâtre, ainsi mélangé, est surtout employé pour le stuc. Pour avoir du stuc coloré, on gâche le plâtre avec des couleurs, comme du colcothar, du noir de fumée, de l'indigo, du minium, etc.; pour imiter avec le stuc des marbres diversement colorés, on fait des galettes de stuc de couleurs différentes, on les place les unes sur les autres, et l'on coupe ensuite la pile

par tranches, que l'on applique sur la surface que doit recouvrir l'enduit. KUHLMANN recommande l'emploi d'une solution de manganate de potassium, avec laquelle on gâche le gypse, pour obtenir des pierres artificielles d'une très belle couleur. Un mélange de plâtre fin et de gypse spathique pulvérisé donne avec une solution de colle-forte un produit très employé sous le nom de *scaliogla* (de scaglia, écaille) pour l'ornementation. Le plâtre cru sert notamment sous le nom d'*annaline*, de *lenzine* pour la falsification de l'outremer et, dans la fabrication du papier, comme succédané minéral du chiffon (comme remplissage); on s'en sert aussi dans l'apprêt des tissus.

**Durcissement du plâtre.** — Pour obtenir le plâtre durci dit *plâtre aluné* ou *stuc français*, on plonge les objets en plâtre dans une dissolution de 600 gr. d'alun dans 3 litres d'eau, et on les y laisse 15 ou 30 minutes; ou bien on gâche le plâtre pulvérisé avec une solution d'alun et, après la dessiccation, on lui fait subir une nouvelle cuisson. Le produit n'acquiert toute sa dureté que lorsque, au lieu d'eau, on emploie une solution d'alun pour le gâcher. Le *ciment de Paros* est du plâtre durci par le *borax*; dans ce but, on imbibé complètement les morceaux de plâtre avec une dissolution de 1 partie de borax dans 9 parties d'eau, on les chauffe au rouge pendant six heures et on les pulvérise.

Le durcissement du plâtre avec une *solution de verre soluble* est d'une exécution difficile. On obtient de meilleurs résultats avec l'*acide hydrofluosilicique*. Le durcissement est retardé, si l'on a ajouté à la poudre du plâtre 2 ou 4 p. 100 de poudre de racine de guimauve et si l'on réduit le mélange en pâte avec 40 p. 100 d'eau.

Des objets en plâtre complètement achevés et secs, imbibés avec de la *stéarine* ou de la *paraffine*, qu'il est convenable de dissoudre préalablement dans l'éther de pétrole, acquièrent un certain degré de transparence et se laissent bien polir par frottement, de manière à ressembler à l'écume de mer imprégnée de cire. Pour donner à la pâte un aspect chaud, on communique à la paraffine ou à l'acide stéarique une coloration jaune rougeâtre faible, en y ajoutant un peu de gomme-gutte et de sang-dragon.

Le *plâtre-ciment* ou *mortier séléniteux* de SCOTT se prépare en faisant agir des vapeurs de soufre en combustion sur de la chaux chauffée au rouge. Au contact de l'eau, il se prend en une masse dure comme de la pierre. D'après SCOTT, on prépare beaucoup plus facilement le ciment de SCOTT en chauffant au rouge blanc, c'est-à-dire jusqu'à fusion commençante, un mélange de chaux caustique et de plâtre.

Les objets en plâtre moulé peuvent être lavés sans être endommagés, si on les a préalablement imprégnés d'eau de baryte; il se forme alors du sulfate de baryum et de la chaux caustique, et cette dernière se transforme promptement au contact de l'air en carbonate calcaire; après dessiccation, les objets ainsi traités sont encore recouverts d'une solution alcoolique de savon. LEUCHS emploie dans le même but de l'eau de chaux et de baryte et FLSINGER d'abord de l'eau de baryte, puis une solution saturée d'acide borique. DENNSTEDT imprègne les objets en plâtre avec de l'acide silicique dissous, puis avec de l'eau de baryte; WACHSMUTH d'abord avec de la baryte, puis avec de l'acide oxalique; SCHLEISNER avec du triborate d'ammonium<sup>1</sup>.

1. CIMENT DE MAGNÉSIE. — SOREL (1867) a trouvé que la *magnésie* calcinée fournit avec des solutions de chlorure de magnésium une masse blanche durcissant énormément, qui peut prendre plus de 20 parties de sable et peut aussi, à l'état liquide, être appliquée au pinceau pour durcir les murs. La magnésie doit être employée sous la forme dense, telle

## CHAUX

**État naturel de la chaux.** — Le *carbonate de calcium*,  $\text{CaCO}_3$ , employé pour la fabrication de la *chaux* (oxyde de calcium,  $\text{CaO}$ ), forme la masse principale de la coquille des mollusques et se trouve en très grande abondance dans le règne minéral sous forme de *chaux carbonatée primitive*, de marbre, de *chaux carbonatée cristallisée*, d'arragonite, de craie et de pierre calcaire.

Parmi ces minéraux, on emploie dans l'industrie à l'état naturel : le *marbre* pour la confection d'objets sculptés et pour préparer de l'*acide carbonique*; le *spath d'Islande*, qui est une variété de la chaux carbonatée cristallisée, dans la fabrication de certains instruments d'optique; la *craie* comme substance colorante et pour écrire, la *pierre calcaire*, dans la fabrication de la soude et du verre, en métallurgie, dans la préparation des mortiers hydrauliques, dans la construction et le pavage. Le *calcaire lithographique* est un calcaire schisteux et blanc jaunâtre; il se rencontre en Bavière à Solenhofen et à Pappenheim, et en France à Châteauroux (Indre), à Pielle, à Marchamp, à Belley (Ain), aux environs de Dijon et de Périgueux, à Avèze (Gard), etc., et comme son nom l'indique il est employé dans la lithographie. La *craie* ou carbonate de calcium terreux forme des dépôts puissants et étendus dans l'Allemagne du Nord, en Angleterre, en Danemark et en France.

Si l'on chauffe le carbonate de calcium au contact de l'air, si on le calcine, on en chasse l'acide carbonique et il reste de la *chaux caustique* ( $\text{CaO}$ ).

**Cuisson de la pierre à chaux.** — La cuisson ou calcination de la pierre calcaire, en vue de la fabrication de la chaux, est effectuée dans des fours construits spécialement pour cet usage (*fours à chaux*). On établit les fours à chaux ordinaires (fig. 681) sur le versant d'un coteau ou, plus convenablement, sur le versant de la carrière elle-même. On construit dans le four avec les pierres les plus grosses une voûte ogivale de 1,30 m. à 1,60 m. de haut; cette voûte sert de foyer, sur lequel on verse par le gueulard les autres pierres, avec lesquelles on remplit la cuve. On élève peu à peu la température du four en brûlant dans le foyer un combustible facilement inflammable et l'on entretient un feu dégageant une fumée épaisse. En produisant cette *fumigation* on a pour but d'élever graduellement la température des pierres, ce qui empêche que les grosses pierres formant la voûte ne viennent à éclater et que toute la masse des pierres remplissant la cuve ne tombe sur le feu. On augmente peu à peu le feu, les pierres noircies par la suie deviennent de plus en plus blanches et les flammes qui sortent du gueulard sont claires et dépourvues de suie. Aussitôt que la pierre

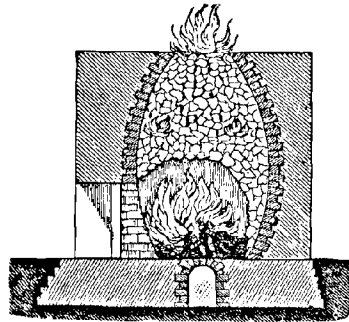


Fig. 681. — Four à chaux ordinaire.

qu'on l'obtient par calcination à haute température. L'emploi du ciment de SOREL n'a pas donné de bons résultats. D'après WEBER (1891), un mélange de magnésic avec de l'acide silicique précipité serait plus convenable.

apparaît au-dessous de la couverture sous forme d'une masse rouge blanc et poreuse, on considère la cuisson comme terminée; on retire alors la chaux du four et l'on commence une nouvelle cuite. Une cuite dure en général de 36 à 48 heures.

Dans les *fours à chaux à cuisson continue*, on introduit par le gueulard des couches alternatives de pierres calcaires et de combustible (tourbe, lignite, houille) et par en bas on défourne de temps en temps la chaux calcinée, ou bien le foyer est à une certaine hauteur au-dessus et en dehors de la sole d'une cuve, de telle sorte que la pierre calcaire contenue dans le four n'est pas en contact avec le combustible, mais seulement chauffée par la flamme de celui-ci. Aussitôt que la chaux est extraite par l'ouverture située au niveau de la sole du four, la chaux qui se trouve au-dessus du foyer s'abaisse, et par le gueulard on introduit de nouvelles pierres à chaux. La chaleur est par conséquent mieux utilisée que dans le four précédent.

[Parmi les dispositifs à cuisson continue employés en France, nous citerons ceux de CHANARD et de SIMONNEAU. Le *four* CHANARD est à deux foyers et disposé pour être chauffé au bois. La cuve communique avec les deux foyers à grille établis latéralement sur une espèce de grillage en briques réfractaires, placées de champ. Les portes du foyer ne s'ouvrent que pour le chargement du combustible et l'air nécessaire à la combustion passe par les cendriers. La colonne de calcaire remplissant la cuve repose inférieurement sur des barreaux en fer, que l'on enlève pour retirer la chaux cuite, par une ouverture voûtée ménagée en arrière des foyers. Toutes les parties exposées au feu sont revêtues d'une garniture en briques réfractaires. Pour mettre le four en activité, on commence par le remplir de calcaire jusqu'à la hauteur des foyers, on allume du feu par l'ouverture d'extraction, et l'on achève de remplir la cuve, lorsque la première charge est déjà presque cuite. — Le *four* SIMONNEAU peut être chauffé avec toute espèce de combustible. La cuve a la forme d'un ellipsoïde très allongé et tronqué en haut et en bas; supérieurement elle est ouverte et a un diamètre de 3 m. et inférieurement elle est fermée par une grille, et son diamètre n'est que de 80 cm. Au milieu de cette grille se trouve une ouverture pour le défournement, que l'on ferme au moyen d'un registre. A 3 m. au-dessus de la grille, viennent aboutir dans la cuve, sur un même plan horizontal, quatre conduits ou *chauffes*, disposés deux à deux de chaque côté du four. Chacun de ces conduits, au milieu de sa longueur, est muni d'une grille à barreaux mobiles, destinée à recevoir le combustible. Leurs extrémités extérieures aboutissent dans des espaces voûtés en communication avec des hangars. Tous les conduits qui mènent au four sont munis de registres en tôle, de façon à pouvoir régler l'entrée de l'air. Lorsqu'on veut brûler des combustibles à longue flamme (bruyères, branchages, bourrée, etc.), on commence par fermer le registre de l'ouverture de défournement et celui du cendrier de la grille inférieure, puis on remplit la cuve jusqu'au gueulard avec le calcaire; on allume le combustible sur les grilles des quatre chauffes. Lorsqu'on juge qu'il y a une quantité suffisante de chaux cuite pour remplir la cuvette, c'est-à-dire l'espace compris entre les orifices des chauffes et la grille inférieure, on retire le calcaire du bas par la porte de défournement, jusqu'à ce que la chaux arrive sur la grille, puis on introduit une nouvelle charge de calcaire par le gueulard. Lorsque la chaux est refroidie, on l'enlève. Pour chauffer à la houille, on remplit la cuvette de calcaire, on pose par-dessus celui-ci

une couche de menus branchages (de 50 cm. d'épaisseur), au-dessus de laquelle on dépose 7 hectolitres de houille, puis 5 m<sup>3</sup> de calcaire et ainsi de suite jusqu'au gueulard.]

Le *four annulaire* (voy. p. 121) est aussi fréquemment employé pour la cuisson de la chaux. Il exige, pour 100 parties de cette dernière, 20 parties environ de charbon <sup>1</sup>.

D'après ECKARDT (1895), les formes suivantes de fours annulaires ont donné de

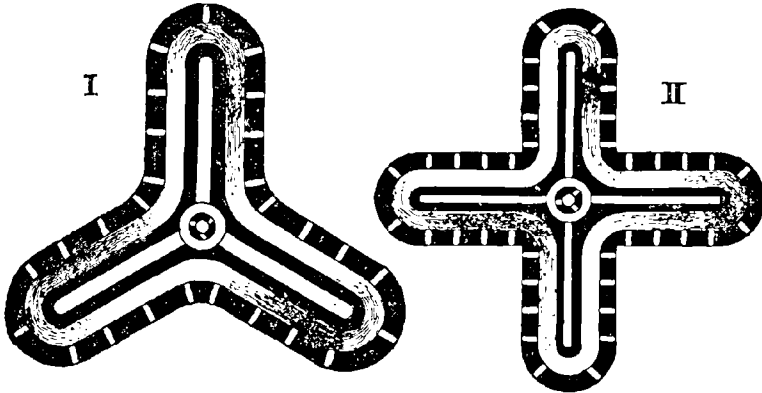


Fig. 682. Fours à chaux d'Eckardt. Fig. 683.

bons résultats. La figure 682 représente un four à trois branches, qui peut être disposé pour 2, 3 ou même 4 fournées de 60 à 150 ou 200 tonnes ou même de moins de 60 tonnes par jour; la figure 683 montre un autre dispositif avec quatre branches, qui convient pour 3 et 4 fournées de 90 à 200 tonnes de chaux également par jour. Le four à étages de DIETZSCH (voy. *Ciments*) donne aussi de bons résultats.

Le *four à chaux de SOLVAY* est muni d'un dispositif mécanique pour le déchargement. Un cône M (fig. 684 et 685) faisant saillie à l'intérieur de la cuve dirige latéralement la chaux cuite qui descend sans interruption; là, la chaux est poussée par les litaux N du disque D, reposant sur les poulies G, sur un disque P tournant en même temps que D et duquel un râteau L fait tomber la chaux en V ou dans le wagonnet W.

A la place du cône M et du disque tournant D, on peut aussi employer un dispositif analogue à une vis sans fin. Un espace clos de tous côtés ménagé au-dessous de la cuve du four reçoit cet appareil de déchargement. L'air nécessaire pour la combustion est refoulé par le tube T.

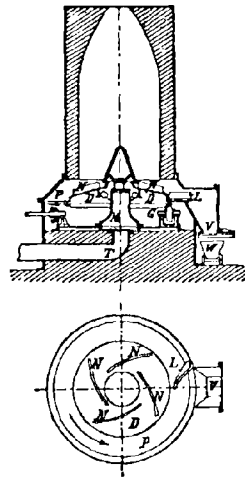


Fig. 684 et 685.  
Four à chaux de Solvay

1. Pour cuire 100 kg. de chaux dans le four annulaire d'HOFFMANN, il faut 40 à 16 kg. de houille. Les plus grands fours annulaires fournissent par jour 60 à 70 tonnes de chaux.

Le chauffage au gaz pour la cuisson de la chaux est actuellement en usage à

Rüdersdorf, à Hartmannshof en Bavière et dans d'autres localités.

Le four à cuve avec chauffage au gaz de STEINMANN (1891), pour la cuisson continue de la chaux et du ciment, est muni de deux générateurs *d* (fig. 686), d'un conduit annulaire *e* et de soupapes *g* pour le gaz. Le calcaire est chargé par *a* et la chaux cuite est retirée par *i*. En *h* se trouvent des regards.

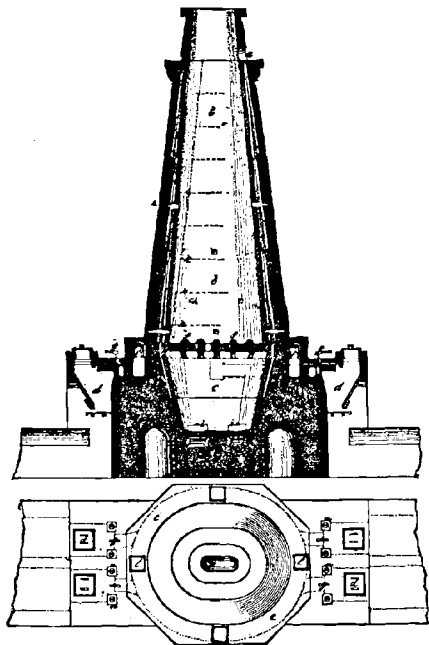


Fig. 686. — Four à chaux de Steinmann.

Dans le four à chaux de NEUMANN (1896), la cuve ressemble à un cylindre garni intérieurement de briques réfractaires et terminé supérieurement par un tronc de cône. Une enveloppe en fer empêche la pénétration de l'air extérieur par les fissures et les lézardes. Les gaz arrivent dans la cuve par plusieurs canaux qui les refroidissent uniformément, tandis que l'air nécessaire pour leur combustion entre par les orifices et les rosaces des portes pour l'extraction de la chaux; la chaux est ainsi refroidie et l'air réchauffé (voy. les figures 687 et 688). L'air nécessaire pour la formation du gaz arrive au-dessous de la grille et son afflux est réglé au moyen d'un registre établi dans la porte du cendrier.

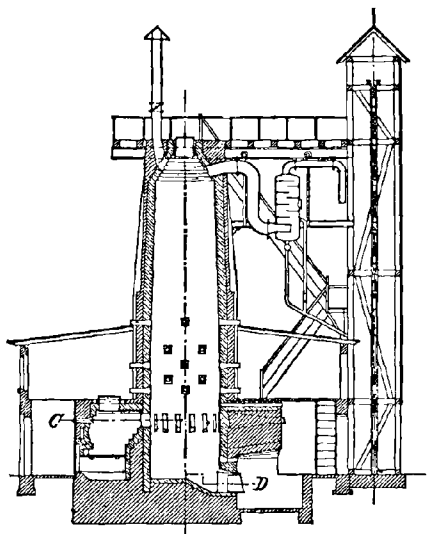


Fig. 687. — Four à chaux de Neumann; coupe verticale suivant AB (fig. 688).

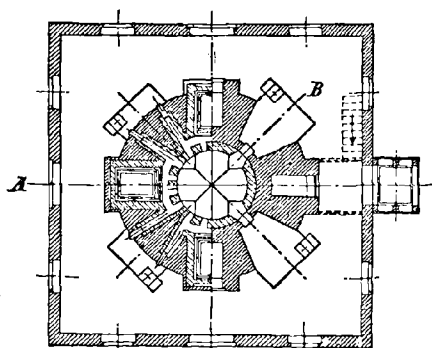


Fig. 688. — Four à chaux de Neumann; coupe horizontale suivant CD (fig. 687).

Une cuvette en fer reçoit la cendre. Des regards convenablement placés servent pour observer la marche de la cuisson. Les gaz sont lavés lorsqu'ils doivent être employés



dans les sucreries. Le four est fermé par un couvercle ou à l'aide d'une trémie, dont le fond est formé par un cône en tôle, que l'on fait mouvoir au moyen d'une grue et d'une chaîne, de façon que le chargement puisse être fait dans l'espace de quelques secondes et qu'il ne puisse pas être aspiré d'air. Lors de l'allumage, on établit le tirage au moyen d'une cheminée munie d'un registre.

La température de cuisson du carbonate de chaux s'élève, d'après HERZFELD (1897), à 900-950°; le marbre ne serait pas décomposé à 900° dans un courant d'acide carbonique, mais à 1030° il est complètement cuit<sup>1</sup>. La décomposition de l'hydrate de chaux commence à 470-500°. — Lorsqu'on éteint la chaux, il est mis en liberté, lors de la formation de 1 kg. d'hydrate de chaux, 150 calories, de sorte que la plus haute élévation de température qui se produit lors de l'extinction de la chaux est égale 468°. — La chaux vive se prend dès la température de 1600 à 1650° en masses vitreuses. Celles-ci ne s'éteignent que lentement dans l'eau bouillante, dans l'eau froide seulement après un séjour prolongé. Les morceaux ne sont également attaqués que lentement par l'acide chlorhydrique. La chaux fondue, qui est privée de pores, par lesquels l'eau peut pénétrer dans la masse, s'éteint donc très difficilement. Pratiquement, elle peut être considérée comme de la chaux trop cuite. — Dans la vapeur d'eau surchauffée, le carbonate de chaux est complètement cuit dès la température de 790°. Tandis que dans un courant d'air il n'en cuirait que 30 p. 100 à la même température. Les carbonates alcalins, calcinés dans la vapeur d'eau à 850°, perdent aussi une partie de leur acide carbonique et forment 15 à 22 p. 100 d'hydrate alcalin. — L'addition de coke n'a aucune influence sur la température de cuisson.

**Propriétés et usages de la chaux.** — Si le calcaire employé pour la fabrication de la chaux était assez pur, la chaux obtenue s'échauffe beaucoup lorsqu'on l'éteint et forme avec l'eau une pâte bien homogène et bien liée; on donne à cette chaux le nom de *chaux grasse*. Mais à mesure que le calcaire se rapproche par sa composition de la *dolomite* ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3^2]$ ) et qu'il devient magnésien, la chaux qu'il fournit donne avec l'eau une pâte plus courte et mal liée; on nomme *chaux maigre* une chaux de ce genre. Une teneur en magnésie de 10 p. 100 suffit pour rendre la chaux maigre, et lorsqu'elle s'élève à 25 ou 30 p. 100, la chaux ne peut déjà plus être employée. Si le calcaire a été cuit à une trop haute température, la chaux s'éteint très lentement ou pas du tout (voy. plus haut), et il en est de même lorsqu'elle renferme de l'acide silicique.

Si l'on arrose de la chaux avec le tiers environ de son poids d'eau, elle s'échauffe et se transforme en une poussière complètement blanche (hydrate de calcium,

1. D'après H. LE CHÂTELIER, la tension de dissociation du carbonate de calcium s'élève aux chiffres suivants :

Température.	Pression.
547°	27 millimètres.
625	56 —
740	255 —
810	678 —
812	767 —
865	1333 —

Suivant CLASSEN et d'autres, la température des fours à chaux s'élève à 1200-1300°.

$\text{Ca}[\text{OH}]^2$ ). Mais pour la préparation du mortier on emploie beaucoup plus d'eau. La transformation par l'eau de la chaux en une masse pâteuse se nomme l'*extinction de la chaux*. Lorsque la chaux a été éteinte avec trois fois son poids d'eau, on l'étend avec une quantité d'eau à peu près égale, et on la fait couler dans la *fosse à chaux*, où la pâte de chaux devient plus grasse avec le temps, parce que les parties non désagrégées qui se trouvent toujours dans la chaux fraîchement éteinte se décomposent peu à peu au contact de l'eau.

L'hydrate de calcium finement divisé dans l'eau constitue la *chaux en pâte*, qui, étendue avec de l'eau, donne le *lait de chaux*. Ce dernier fournit par filtration l'*eau de chaux*.

*Table de solubilité de la chaux dans l'eau :*

	1 partie de chaux exige :
A 15°	776 parties d'eau
» 20	813 —
» 30	885 —
» 40	962 —
» 50	1044 —
» 60	1158 —
» 70	1330 —

La chaux est employée pour la préparation de la potasse et de la soude caustiques avec les carbonates alcalins. La chaux éteinte sert pour la préparation de l'ammoniac avec le sel ammoniac, pour la régénération de l'ammoniac des lessives de chlorure d'ammonium dans la fabrication de la soude à l'ammoniac, pour la fabrication du chlorure de chaux; pour l'extraction du sucre de betteraves, dans le traitement des mélasses, dans la tannerie pour l'épilage et la préparation préliminaire des peaux, dans le blanchiment pour le coulage des tissus de coton, pour la fabrication de l'alun et du sulfate d'aluminium avec la cryolithe, pour polir, et dans l'extraction des métaux comme substance scorifiante. L'usage le plus important de la chaux est son application à la préparation des *mortiers*.

## MORTIERS ET CIMENTS

**Classification.** — Les matières employées pour la préparation des mortiers et des ciments, dont on se sert pour relier ensemble et recouvrir les pierres des ouvrages en maçonnerie ou en briques, doivent être suffisamment divisées par l'action de l'eau (chaux) ou pulvérisées mécaniquement (plâtre, ciments). Mélangées avec de l'eau, ces matières se solidifient soit à l'air seulement, soit dans l'eau et à l'air. On peut, par suite, les classer, ainsi que les mortiers et les ciments, qu'elles servent à préparer, de la manière suivante :

A. *Matières qui ne se solidifient qu'à l'air :*

1. *Plâtre*; il se solidifie en se combinant avec de l'eau :  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (voy. p. 135).

2. *Chaux*; humectée avec de l'eau, elle se transforme en hydrate de chaux (voy. plus haut), qui, mélangé avec du sable, se solidifie par absorption d'acide carbonique (*mortier aérien*).

B. *Matières qui se solidifient à l'air et dans l'eau (mortiers hydrauliques et ciments proprement dits) :*

3. *Chaux hydrauliques* ; on les obtient en cuisant des calcaires contenant plus ou moins d'argile et d'acide silicique ; humectées avec de l'eau, elles s'éteignent en se transformant complètement ou partiellement en poussière.

4. *Ciments romains* ; ils sont obtenus par *cuisson* de marnes calcaires riches en argile *au-dessous du point de vitrification* ; ils doivent être réduits en poudre par division mécanique.

5. *Ciments de Portland* ; on les prépare en *cuisant jusqu'à vitrification commençante* des marnes calcaires ou des mélanges artificiels d'argile et de chaux et réduisant le produit en une poudre fine par division mécanique ; ils contiennent pour 1 partie des éléments dits *facteurs de l'hydraulicité* ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 1,8 à 2,2 parties de chaux et ils ont en général un poids spécifique supérieur à 3. On ne peut ajouter à ces ciments plus de 2 p. 100 de leur poids de matières étrangères, sans altérer leurs propriétés techniques importantes, et par suite sans changer leur nom.

6. *Matières pouzzolaniques* ; ce sont des substances naturelles ou artificielles qui, mélangées avec de la chaux grasse, donnent des mortiers durcissant sous l'eau ; par exemple, les pouzzolanes proprement dites, la pouzzolane de Santorin, les scories des hauts fourneaux, les argiles cuites, etc., ainsi que le trass, produit aux dépens d'un tuf volcanique particulier.

7. *Ciments de pouzzolanes* ; on les obtient en mélangeant aussi intimement que possible de l'hydrate de chaux pulvérulent avec des matières pouzzolaniques, réduites en poudre fine.

8. *Ciments mixtes*, obtenus en mélangeant des ciments tout préparés avec certaines matières convenablement choisies.

**Mortier aérien.** — Lorsqu'on abandonne à elle-même au contact de l'air de la chaux éteinte, elle se dessèche peu à peu en perdant de l'eau et absorbant de l'acide carbonique et en même temps elle se rétracte fortement et se fendille beaucoup. Si l'on rend l'accès de l'air difficile et si en même temps on exerce une certaine pression, l'hydrate de calcium acquiert après la dessiccation la dureté du marbre. Pour les constructions, on mélange la chaux éteinte réduite en bouillie avec du sable et des corps analogues, qui forment avec elle un conglomerat solide et aussi, suivant les circonstances, une combinaison chimique, formant un tout avec les pierres de la construction. — On prépare ordinairement le mortier aérien avec de la chaux éteinte d'avance, qui est mélangée intimement avec le sable et que l'on additionne d'eau, si cela paraît nécessaire ; le mélange doit être tel que dans le mortier produit on ne puisse observer aucun noyau calcaire ; on préfère le sable anguleux au sable rond. Dans la pratique, on prend par mètre cube de chaux (grasse) en consistance pâteuse 3 ou 4 m<sup>3</sup> de sable.

Le *durcissement du mortier* s'effectue si lentement qu'après plusieurs siècles il n'a pas encore atteint son maximum. Les recherches de PETZOLDT, de SCHRÖTTER, etc., ont montré que le durcissement du mortier est fréquemment accompagné d'une augmentation de la silice soluble. D'après MOTHES, il se forme d'abord du carbonate et ensuite, suivant les circonstances, du silicate de chaux. Suivant DONATH, la formation du silicate de chaux est douteuse. [La transformation du quartz en silice soluble n'a cependant qu'une valeur secondaire pour le durcissement du mortier, car on peu

obtenir des mortiers d'une grande dureté en remplaçant le sable quartzeux par des calcaires ou de la craie broyés et réduits en poudre.

Les causes de la prise et du durcissement du mortier de chaux grasse sont en réalité : d'abord la dessiccation de la masse et ensuite l'absorption de l'acide carbonique et la transformation de l'hydrate de chaux en carbonate. Dès qu'un mortier frais est exposé à l'air, il commence donc par perdre une partie de son eau et c'est ce commencement de dessiccation qui détermine la prise. L'absorption de l'acide carbonique est insignifiante à l'origine; elle ne se produit réellement qu'après la prise et contribue au durcissement en se propageant peu à peu de la surface à l'intérieur de la masse, mais toujours avec lenteur, car il n'est pas rare de trouver encore de la chaux caustique dans le mortier aérien provenant de l'intérieur de vieux murs.

**Chaux et mortiers hydrauliques.** — Les calcaires à chaux hydraulique non calcinés sont des mélanges de carbonate de calcium avec de la silice ou un silicate, qui le plus souvent est du silicate d'aluminium. D'après les différentes expériences, faites par de nombreux chimistes, c'est seulement la silice soluble qui transforme la chaux en chaux hydraulique et les éléments tels que l'alumine et l'oxyde de fer, qui se rencontrent dans la chaux hydraulique, n'exercent de l'influence sur le durcissement de celle-ci que lorsqu'ils se sont combinés chimiquement avec la silice par suite d'un chauffage assez intense pour faire fondre ces corps. La chaux hydraulique forme le terme de passage de la chaux au ciment romain.

[VICAT divise les chaux hydrauliques en trois classe : 1° les *chaux moyennement hydrauliques* qui sont prises après 15 ou 20 jours d'immersion dans l'eau, mais n'atteignent jamais une grande dureté; 2° les *chaux hydrauliques* qui sont prises du sixième au huitième jour; elles continuent à durcir jusqu'au douzième mois, mais après le sixième mois d'immersion elles présentent déjà une résistance remarquable; 3° les *chaux éminemment hydrauliques*, qui sont prises du deuxième au quatrième jour; après six mois, elles ont acquis la dureté de la pierre; 4° les *chaux limites*, qui sont prises au bout d'un temps variable, mais inférieur à seize heures. Comme le moment de la prise n'est pas toujours facile à constater exactement, il vaut mieux prendre pour base de la classification des chaux hydrauliques la composition chimique ou plutôt le rapport entre le poids des substances hydraulisantes (silice et alumine) et celui de la chaux caustique, rapport qui a été désigné sous le nom d'*indice d'hydraulicité*. D'après cela, les divisions sont établies comme il suit :

	INDICE D'HYDRAULICITÉ	RAPPORT DE L'ARGILE AU CARBONATE DE CALCIUM DANS LE CALCAIRE
Chaux faiblement hydrauliques.....	0,10 à 0,16	0,05 à 0,09
— moyennement hydrauliques.....	0,16 à 0,31	0,09 à 0,17
— simplement hydrauliques.....	0,31 à 0,42	0,17 à 0,22
— éminemment hydrauliques.....	0,42 à 0,50	0,22 à 0,27
— limites.....	0,50 à 0,65	0,27 à 0,36

Les calcaires à chaux limites, pour donner un produit susceptible d'être employé dans les constructions, doivent être calcinés à une température assez élevée pour

produire un commencement de vitrification; la chaux limite obtenue est alors éminemment hydraulique, et constitue ce qu'on appelle le *ciment de Portland* ou *ciment à prise lente*. — Lorsque le rapport de l'argile au carbonate de calcium dans le calcaire dépasse 0,36, tout en restant inférieur à  $\frac{2}{3}$ , les produits correspondants de la cuisson ont des indices d'hydraulicité compris entre 0,65 et 1,20 et constituent les *ciments à prise rapide* ou *ciments romains*. — Quand l'indice d'hydraulicité dépasse 1,20, les ciments acquièrent moins de dureté en se solidifiant et sont pour cette raison désignés sous le nom de *ciments maigres*. — Les ciments se distinguent des chaux en ce qu'ils ne s'éteignent pas; pour les réduire en poudre, il faut, comme cela est nécessaire pour le plâtre, les broyer après la cuisson. La poudre obtenue, simplement gâchée avec de l'eau, durcit très rapidement dans l'air ou dans l'eau. — Quand les matières soumises à la cuisson donnent des produits dans lesquels la proportion de l'argile est plus de trois fois supérieure à celle de la chaux, ceux-ci ne peuvent plus former une pâte avec l'eau, et ils constituent ce qu'on a désigné sous le nom de *pouzzolanes artificielles*, lesquelles, de même que la pouzzolane naturelle, donnent avec la chaux grasse des mortiers hydrauliques.

La chaux hydraulique, obtenue en calcinant des calcaires argileux dans des fours analogues à ceux décrits précédemment (voy. *Chaux*), est désignée sous le nom de *chaux hydraulique naturelle*, pour la distinguer de celle que l'on prépare artificiellement, en combinant de l'argile à de la chaux grasse, d'après les indications de VICAT. Voici comment s'effectue la fabrication de la *chaux hydraulique artificielle*, que l'on distingue en chaux de *première cuisson* et en chaux de *seconde cuisson*. La première est un peu plus économique, la seconde paraît un peu meilleure. On prépare, dans les environs de Paris, la chaux de première cuisson en mélangeant de la craie avec 14,3 p. 100 d'argile de Vanves. Les matières sont délayées dans l'eau et triturées avec soin au moyen de meules verticales tournant dans une auge circulaire. La bouillie claire ainsi obtenue est abandonnée à elle-même dans des bassins en maçonnerie, et lorsqu'elle a pris une consistance suffisante, on la moule en briquettes, que l'on cuit avec précaution. La chaux hydraulique ainsi préparée se compose de 74,6 de chaux, de 23,8 d'argile et 1,6 d'oxyde de fer, composition qui correspond à un indice d'hydraulicité égal à 0,31. Lorsqu'on n'a pas de calcaire facile à pulvériser comme la craie, on suit la méthode par seconde cuisson, et dans ce but on mélange l'argile à la chaux grasse cuite et éteinte, comme précédemment on façonne le mélange en briquettes et l'on fait cuire. Les marnes, qui sont des mélanges d'argile et de carbonate de calcium en proportions très différentes, peuvent aussi être employées très avantageusement pour la fabrication de la chaux hydraulique artificielle; il suffit d'y ajouter tantôt de l'argile, mais plus souvent du calcaire, pour obtenir un mélange formé de 20 parties d'argile pour 140 de calcaire.]

HAUENSCHILD a décrit récemment l'usine du Teil, qui produit annuellement 9 millions de sacs de *chaux hydraulique naturelle*, du poids de 50 kg. Le calcaire employé fait partie des marnes néocomiennes; il est désigné sous le nom de *calcaire à criocères* et il contient 48 à 44 p. 100 de chaux et 14 à 18 p. 100 de silice, avec très peu d'alumine et 1 p. 100 au plus d'oxyde de fer. La cuisson a lieu dans des fours établis contre le versant d'un coteau (fig. 689). On charge toujours en une seule fois dans le four un petit wagonnet de 1,3 m<sup>3</sup> de capacité, contenant par conséquent 1050 kg. de calcaire, et avec cela 120 kg. d'un charbon anthracitique

maigre; on ajoute une pareille charge à peu près toutes les heures. Un four

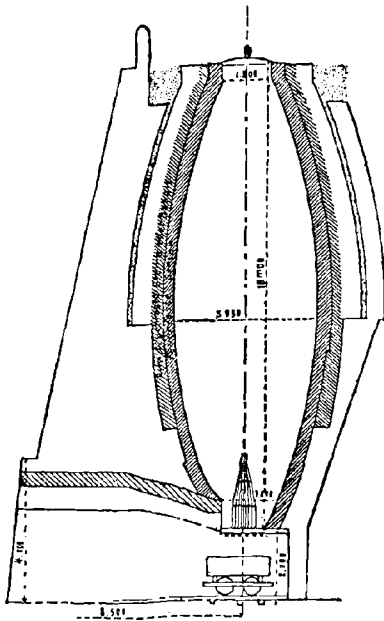


Fig. 689. — Four pour la préparation de la chaux hydraulique naturelle.

fournit par jour 18 tonnes et souvent 20 tonnes et plus. La chaux est tirée 14 à 16 fois par jour et dans ce but un wagonnet est simplement poussé sous le four et les barreaux de la grille sont enlevés. Un cône à claire-voie établi au-dessus de la grille fait arriver l'air destiné à alimenter la combustion, autant que possible au centre du four. Les pierres cuisent très bien; ce qui le prouve c'est que celles de ces pierres qui ne s'éteignent pas (12 à 14 p. 100) donnent un excellent ciment de Portland. On obtient trois produits. La chaux retirée du four est étalée sur une plate-forme sur une épaisseur de 15 cm. et mouillée à l'aide de grosses pommes d'arrosoir d'une façon tout à fait uniforme. Elle est aussitôt mise en tas de 2 m. de hauteur et on la laisse ainsi 8 à 15 jours, après quoi elle est tamisée et mise en sacs. Ainsi préparée la chaux hydraulique offre la composition suivante :

Acide silicique.....	23,6 p. 100
Alumine.....	1,4 —
Oxyde de fer.....	0,8 —
Chaux.....	64,7 —
Magnésie.....	1,4 —
Acide sulfurique.....	0,5 —
Eau.....	7,6 —

La *chaux du Teil*, à cause de sa faible teneur en fer, est presque complètement blanche; elle prend très lentement.

On prépare le *mortier hydraulique* : 1° en mélangeant de la chaux hydraulique avec de l'eau et du sable, ou 2° en mélangeant de la chaux grasse ou faiblement hydraulique et des matières pouzzolaniques.

**Ciment romain.** — On prépare le ciment romain (*ciment à prise rapide*) en calcinant des rognons argilo-calcaires, comme ceux qui se rencontrent dans la couche d'argile située au-dessous de la craie sur les bords de la Tamise, dans les îles de Sheppy, de Wight, etc. [La calcination a lieu dans un four ordinaire, comme ceux dont on se sert généralement pour la cuisson de la chaux, et à une température inférieure à celle de la vitrification. Au sortir du four, le ciment est finement pulvérisé sous une meule. La poudre brun-rouge, qui absorbe facilement l'eau et l'acide carbonique de l'air, est, après avoir été tamisée, emballée dans des tonneaux. Ce ciment peut être employé comme mortier hydraulique sans addition d'aucune matière, et il prend plus rapidement que le ciment de Portland, mais n'en acquiert pas la solidité.]

MICHAELIS, analysant différentes espèces de ciments romains, a obtenu les résultats suivants :

	1	2	3	4
Chaux.....	58,38	55,50	47,83	58,88
Magnésie.....	5,00	1,73	24,26	2,25
Acide silicique.....	28,83	25,00	5,80	23,66
Alumine.....	6,40	6,06	1,50	7,24
Oxyde de fer.....	4,80	6,63	20,80	7,97

Les résultats sont calculés sur le ciment à l'état décarbonaté et anhydre. 1. Ciment romain fabriqué avec un calcaire du Krienberg, près de Rüdersdorf, appartenant à la couche supérieure du calcaire coquillier. — 2. Ciment romain préparé avec des rognons calcaires de l'île de Sheppy; brun jaunâtre, compact et tenace. — 3. Ciment romain obtenu avec le calcaire qui couvre le dépôt de minerai de plomb près de Tarnowitz. — 4. Préparé avec des calcaires gras et maigres de Hausbergen.

[Les galets que l'on trouve dans les bancs d'argile composant les falaises de Boulogne donnent un ciment à prise rapide tout à fait semblable au ciment préparé en Angleterre. A Pouilly (Côte-d'Or) et à Vassy (Yonne), on a trouvé des amas considérables de calcaires, qui fournissent un ciment supérieur à certains égards au ciment anglais.]

**Ciment de Portland.** — Le *ciment de Portland* (ainsi nommé à cause de sa ressemblance avec la pierre à bâtir de Portland sous le rapport de la couleur et de la solidité) a été préparé pour la première fois, en 1824, par JOSEPH ASPDIN, de Leeds<sup>1</sup>. C'est le meilleur de tous les mortiers; il se distingue du ciment romain en ce que le mélange qui doit lui donner naissance est cuit jusqu'à ce qu'il se produise un commencement de vitrification.

Pour le préparer, on réduit en poudre fine le mélange de pierre calcaire et d'argile avec la roche naturelle correspondante, on façonne la poudre en briquettes, on dessèche celles-ci et on les cuit. La cuisson a lieu dans des fours à cuve, dans des *fours annulaires* ou dans des *fours à étages*. [Les fours à cuve se composent de deux troncs de cône accolés par leur grande base, comme sont, par exemple, les fours employés Wouldham-Valley en Angleterre; dans d'autres dispositifs, la cuve proprement dite est formée d'une partie cylindro-conique, surmontée par un dôme ovoïde, qui forme au-dessus des matériaux une chambre de combustion destinée à assurer une élévation de température convenable. A la naissance de ce dôme se trouve une grande ouverture pour l'introduction des charges, qui se composent de couches alternatives de coke non sulfureux et de briquettes concassées.] Dans le four de DIETZEL, établi à Malstatt (fig. 690), les briquettes à cuire sont déversées en A par la trémie E; elles arrivent peu à peu dans le canal voûté B, d'où, après avoir subi en A un échauffement préalable, on les fait tomber, à l'aide d'un outil en forme de pelle introduit par F, dans la cuve C, où a lieu la cuisson. Les briquettes qui par hasard se sont soudées par fusion avec les parois de C sont détachées par les ouvertures G et elles tombent en D. 100 parties de ciment n'exigent

1. Le ciment de Portland a été préparé pour la première fois en Allemagne en 1850 par GIEROW, de Stettin, et ensuite par BLEIBTREV, en 1852, dans l'île de Wollin (près Stettin). Les 70 fabriques qui existent actuellement en Allemagne fournissent environ 20 millions de barils (de 180 kg.) ou presque 3 500 000 tonnes de ciment.

dans ce four que 9 à 19 parties de charbon, tandis que pour la même quantité de ciment il faut 16 à 23 parties de coke dans le four annulaire et 20 à 28 parties dans les fours à cuve.

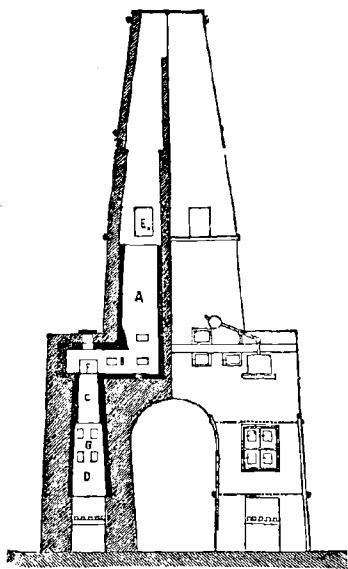


Fig. 690. — Four à ciment de Dietzsch.

Ces indications différentes s'expliquent en partie par la différence de nature du combustible employé, ainsi que par les soins plus ou moins grands apportés à la surveillance de la cuisson. Si, par exemple, MEYER a trouvé dans les gaz de la combustion du four annulaire seulement 3,2 à 7,6 p. 100 d'acide carbonique, dans les gaz du four à étages 2 à 11,9 p. 100, et encore faut-il considérer qu'une grande partie de ce gaz provient de la décomposition du calcaire contenu dans la matière brute, cela témoigne d'un énorme gaspillage de combustible. Si l'on avait introduit seulement moitié plus d'air atmosphérique, on aurait eu une température beaucoup plus grande — en outre, la cuisson eût par conséquent été plus rapide — et l'on n'aurait pas perdu autant de chaleur par la cheminée. Mais ces indications semblent aussi trouver partiellement leur explication dans la nature de la masse soumise à la cuisson; DIETZSCH a trouvé que dans son four deux masses exigèrent de 15,9 à 19 kg. de charbon, tandis qu'une troisième n'en exigea que 9 kg. Comme les réactions chimiques qui se produisent pendant la cuisson (décomposition de  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CaO} + \text{CO}_2$ , formation de silicates et d'aluminates) laissent inexplicée une différence aussi grande, il est alors probable qu'une masse a besoin d'une plus haute température que l'autre et que pour atteindre cette température — notamment si l'afflux de l'air est insuffisant — il faut une quantité de charbon incomparablement plus grande. — Il faut faire attention à la teneur en cendre du coke, qui doit être aussi faible que possible (voy. t. I, p. 70).

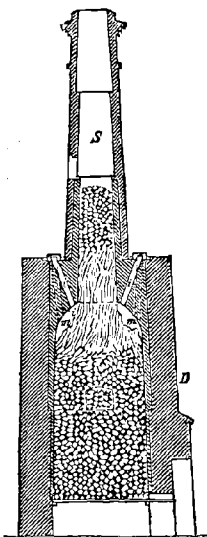


Fig. 691. — Four à ciment de Schöfer.

Les bons résultats fournis par le four de DIETZSCH ont donné lieu à la construction d'un certain nombre de fours analogues.

Dans le dispositif de SCHÖFER, le four est construit de façon que la partie inférieure D (fig. 691), plus large que la supérieure, se relie à la cuve S au moyen de la voûte m. Le combustible est chargé par les canaux obliques  $\hat{z}$ ,  $\hat{z}$ , ménagés dans la voûte m. Les matières à cuire sont introduites par la cuve S. Un four de 2,3 m. de diamètre fournit par jour 50 barils de ciment. La consommation de charbon s'élève à 25 kg. pour la cuisson de 1 baril de ciment du poids de 170 kg.

KAWALEWSKI et DU PASQUIER recommandent pour la cuisson du ciment deux fours



à cuve, se composant chacun, comme le montre la figure 692, d'un réchauffeur E, E', d'un laboratoire B, B', avec voûte D et ouvertures P, P', d, d', et d'un refroidisseur A, A'; ces deux fours sont reliés entre eux de façon que les gaz se dégagent d'un four lors du changement de combustible passent avant de se rendre dans la cheminée commune F, par le laboratoire de l'autre

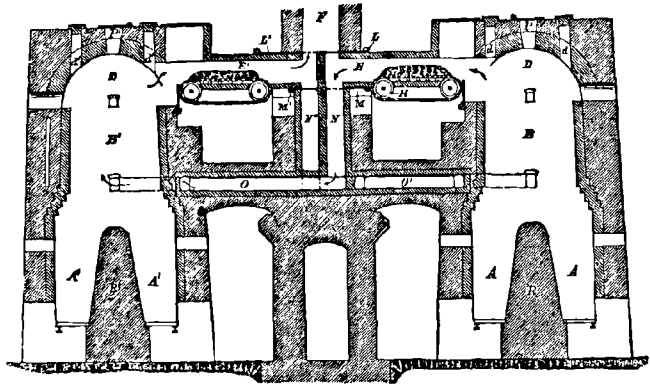


Fig. 692. — Four à ciment Kawalowski et Du Pasquier.

en traversant les canaux N, O ou N', O', qui peuvent être fermés à l'aide des registres L, M ou L', M'. On a consommé pour 100 kg. de ciment 18 kg. de charbon.

Dans le four à cuve de CRAMER (1899), la zone où a lieu la cuisson est munie de pièces saillantes *a* (fig. 693), entre lesquelles montent les gaz produits dans les générateurs *b* et amenés par les canaux *c*. Ces derniers reçoivent en outre de l'air secondaire chaud, des corps réfractaires ouverts vers l'intérieur du four étant en communication par les canaux *d* avec l'espace creux *f* entourant le refroidisseur *k*. Le ciment cuit qui se trouve dans ce dernier chauffe l'air pénétrant de l'extérieur, par les tubes *g*, dans l'espace *f* et passant ensuite dans les canaux *d*. Un deuxième réchauffeur d'air *h*, dans lequel l'air pénètre par les orifices *i*, alimente directement d'air chaud les gazogènes *b*, au moyen des canaux *l* et des corps *n*.

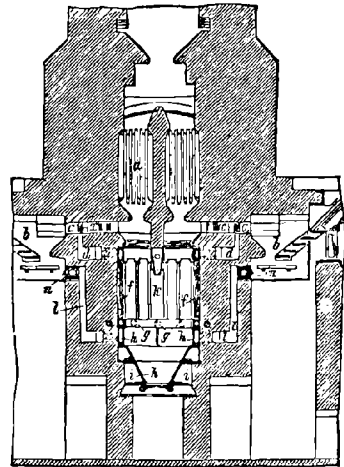


Fig. 693. — Four à ciment de Cramer.

En Amérique, on emploie pour la fabrication du ciment de Portland des *fours tubu-*

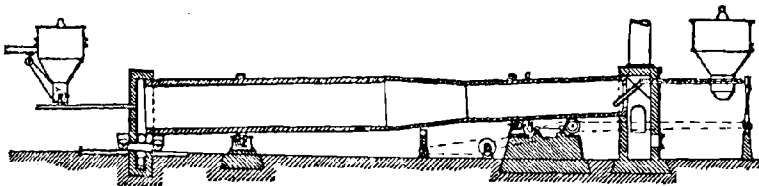


Fig. 694. — Four rotatif américain pour la fabrication du ciment.

*laires rotatifs*, qui offrent une grande importance, parce que, d'après LEWIS (1899), ils permettent une grande production. Tandis que les fours à cuve fournissent par jour

40 à 80 barils, les fours rotatifs en donnent 120 à 180; mais ils exigent 30 à 40 p. 100 de charbon, les fours à cuve 12 à 10 p. 100 seulement. La main-d'œuvre s'élève par baril de ciment à 13-20 centimes avec les fours rotatifs (en Amérique) et à 63-75,5 centimes avec les fours à cuve continus (en Allemagne); pour la même quantité de ciment, on dépense en combustible 57,5 à 67,5 centimes avec les fours rotatifs, et 26,3 à 31,5 centimes avec les fours à cuve continus. Les fours rotatifs, qui étaient en 1899 en activité pouvaient produire annuellement environ 3 millions de barils. La fabrique produisant le plus de ciment dans cette même année était celle de l'Atlas Cement Company, qui avait en activité à Stigh Valley 29 fours rotatifs.

[Comme le montre la figure 694, les fours rotatifs consistent en cylindres réfractaires inclinés de 18 m. de longueur et d'un diamètre de 1,5 m. à la partie supérieure et de 2 m. à la partie inférieure; ils tournent autour de leur axe avec une vitesse de 9 à 32 tours à la minute. Ces fours sont ordinairement disposés en batteries successives, de dimensions et de vitesses variables, et ils sont tous chauffés, à la partie inférieure au moyen d'injection de charbon pulvérisé. La matière à cuire, chargée à la partie supérieure du premier four, descend peu à peu en subissant une cuisson réglée par l'inclinaison du four et sa vitesse de rotation, elle passe successivement dans les autres cylindres et sortant du dernier elle tombe dans des wagonnets qui la transportent aux ateliers de pulvérisation.

La cuisson du ciment en fours rotatifs est actuellement (1902) très répandue en Amérique. De pareils fours ont également été établis récemment en Angleterre dans une usine près Stroode, sur la Medway, qui emploie des cylindres de 29 à 30 m. de longueur et de 2 m. de diamètre, au sortir desquels le ciment cuit est déversé dans une tour de refroidissement.]

Le ciment cuit au rouge blanc est moulu et tamisé, puis emballé dans des barils (poids brut 180 kg., poids net 170 kg.) ou des sacs.

La composition du ciment de Portland est indiquée par les analyses suivantes dues à BÖHME :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Peroxyde de fer..	2,90	2,71	2,67	3,22	2,85	3,30	2,47	9,10	3,44	2,98
Alumine.....	6,96	8,29	6,91	6,73	7,45	6,60	5,43	3,90	5,56	6,75
Chaux.....	62,57	61,51	61,99	63,27	58,22	64,70	62,68	56,66	63,59	64,98
Magnésie.....	1,21	0,47	1,09	2,02	2,79	1,10	1,10	1,01	1,30	1,94
Soude.....	0,24	1,58	0,36	0,36	0,30	0,49	0,90	1,20	0,45	
Potasse.....	1,53	0,71	0,55	1,22	3,35	0,50	0,36	0,94	0,70	0,21
Acide sulfurique..	2,19	—	1,13	1,08	1,22	0,80	1,03	1,00	1,13	0,19
Acide silicique....	22,75	23,69	22,60	21,18	20,58	21,90	23,29	22,44	22,59	19,83
Sulfate de calcium.	—	1,17	—	—	—	—	—	—	—	—
Argile et sable....	—	—	—	—	1,10	—	1,17	—	0,62	—
Acide carbonique..	—	0,27	—	0,23	—	0,20	—	—	—	—
Eau.....	—	0,39	1,48	0,77	2,67	0,60	1,42	1,36	—	1,02
Résidu non désagrégé.....	—	0,44	—	—	—	—	—	2,60	—	1,31

GLASENAPP (1897) donne les analyses suivantes de *ciments de Portland russes* :

	SCHMID	PORT KAUDA	LIPHARD	GLUCHONERSK	WYROKA
Chaux.....	62,1	62,82	62,50	62,00	64,85
Magnésie.....	2,1	2,09	1,75	1,04	1,21
Potasse et soude.....	1,3	0,92	0,50	1,60	0,52
Acide silicique.....	22,0	22,42	22,10	22,07	21,31
Alumine.....	6,5	6,28	6,25	6,59	8,05
Oxyde de fer.....	3,2	3,62	3,70	3,41	3,67
Acide sulfurique.....	1,1	1,29	1,20	1,35	0,16
Perte par calcination..	1,7	—	2,00	—	—

[Gâché avec de l'eau, le ciment de Portland commence à se solidifier au bout de quelques minutes seulement; au bout de quelques jours, il possède déjà une assez grande dureté, qui après quelques mois a atteint un degré tel que frappé avec un corps dur il résonne comme l'argile cuite. Comme le plâtre, on peut sans addition de sable le couler dans des moules et il convient par suite pour confectionner des ornements architecturaux.] Pour employer le ciment de Portland, on le mélange avec du sable pur et de l'eau, ou simplement avec de l'eau, et on le met en œuvre rapidement.

**Béton.** — [Le mortier employé en France sous le nom de *béton* se compose de pierres cassées et de mortier hydraulique, que l'on mélange soit à bras, soit au moyen de machines; le mélange est coulé au fond de l'eau au moyen d'une trémie ou mieux de caisses, que l'on ouvre ou que l'on fait basculer lorsqu'elles sont arrivées près du fond de l'eau. Le béton est principalement employé pour les fondations hydrauliques. Le *concrete* des Anglais est analogue au béton.]

**Durcissement du ciment.** — Suivant FUCHS, le durcissement du ciment est dû à la formation de *silicate de calcium*. D'après WINKLER, pendant le durcissement, de la chaux est continuellement séparée par l'action de l'eau, jusqu'à ce qu'il se produise comme résultat final les combinaisons  $\text{Ca}^2\text{Si}^2\text{O}^9$  et  $\text{CaAl}^2\text{O}^4$ . La dernière combinaison est décomposée par l'acide carbonique, mais on doit admettre qu'elle existe dans le ciment de Portland durci, tant que celui-ci renferme encore de l'hydrate de chaux. — FEICHTINGER pense que le durcissement de tous les mortiers hydrauliques repose sur la formation d'une combinaison chimique entre le calcium et l'acide silicique et entre le calcium et les silicates formés. Les ciments de Portland contiennent des silicates ou de l'acide silicique libre, ainsi que de la chaux libre. [Suivant VICAT, il se produit pendant la calcination du calcaire argileux un silicate double d'aluminium et de calcium, qui en s'hydratant lentement sous l'influence de l'eau donne naissance à une masse très dure et compacte, si le mortier est resté à l'état mou pendant le temps nécessaire à l'hydratation.

[D'après RIVOT et CHATONEY, la calcination d'un calcaire argileux donne naissance à de l'aluminate de calcium et à du silicate de calcium; ces deux sels mis en contact avec l'eau produisent deux hydrates, qui deviennent la cause de la prise des ciments. D'après ces deux théories, l'hydraulicité des ciments serait donc due à un simple phénomène d'hydratation rappelant la prise du plâtre. Suivant FRÉMY,

le durcissement des ciments dépend uniquement de l'action de la chaux caustique sur les silicates.]

OSTWALD a trouvé composés de la manière suivante trois ciments de Riga (I à III) et deux ciments de Stettin (IV et V) :

	I	II	III	IV	V
Chaux.....	72,10	65,42	61,92	65,05	60,52
Magnésie.....	3,27	3,89	4,03	3,04	3,02
Alumine.....	6,66	7,52	7,97	8,09	7,57
Peroxyde de fer.....	1,99	2,15	2,71	3,25	4,48
Acide silicique.....	10,38	14,76	16,75	17,04	20,72
Alcalis.....	0,85	0,86	1,25	0,92	1,02
Acide sulfurique (SO <sup>3</sup> )....	0,42	0,52	0,42	0,30	0,37
Acide carbonique.....	1,64	2,19	2,42	0,83	0,52
Carbone.....	0,36	0,50	0,47	0,67	0,53
Eau.....	2,56	2,32	2,24	1,06	1,22

et il a déterminé la chaleur dégagée pendant leur prise et leur durcissement :

Temps.	I	II	III	IV	V
2 heures.....	20,53	20,07	9,94	34,01	7,53
6 — .....	37,05	29,57	12,23	35,46	10,09
1 jour.....	41,35	39,78	15,32	38,39	18,79
4 jours.....	46,16	—	29,72	—	—
5 — .....	47,17	—	32,10	—	—
6 — .....	57,96	44,34	33,56	—	—
7 — .....	65,63	51,55	40,26	—	—

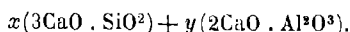
Le dégagement de la chaleur est donc au commencement très rapide; au bout de 6 heures, plus de la moitié de la chaleur totale est devenue libre. Plus tard, le dégagement de la chaleur devient de plus en plus lent, jusqu'à ce que, au bout de 30 jours, il soit devenu pour ainsi dire insensible. L'énorme augmentation de la chaleur dégagée les cinquième, sixième et septième jours mérite d'attirer l'attention. Après cette période, le processus chimique du durcissement entre évidemment dans une nouvelle phase, laquelle est accompagnée d'une recrudescence dans le dégagement de la chaleur. Plus la prise d'un ciment est rapide, plus est grande la quantité de chaleur dégagée. D'après BERTHELOT, 1 gr. de chaux en s'éteignant dégage 268 calories. Si maintenant, d'après les analyses, on calcule combien il y a de chaux libre dans les ciments, en combinant l'acide carbonique présent d'abord aux alcalis, puis à la chaux et supposant l'eau également combinée à de la chaux sous forme d'hydrate, on peut déterminer quelle quantité de chaleur devrait se dégager par l'action de l'eau, si la chaux était libre et s'hydratait. Dans le tableau suivant, ce calcul est effectué.

	I	II	III	IV	V
Chaleur d'hydratation de la chaux. .	168,8	150,0	136,6	162,4	155,4
Chaleur de solidification du ciment.	70,2	66,2	45,4	52,8	42,3

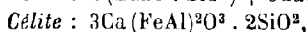
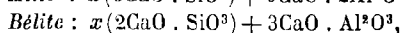
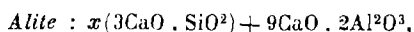
L'examen des essais IV et V n'a pas été poussé jusqu'à la fin, cependant ils ont évidemment déjà abandonné la majeure partie de leur chaleur de solidification. Dans tous les cas, celle-ci est beaucoup plus petite que serait la chaleur d'hydratation de la chaux considérée comme non combinée. D'où il suit, d'après Biscoar, que l'hypo-

thèse, d'après laquelle il n'y aurait aucune action chimique réciproque entre la chaux et l'argile pendant la préparation du ciment de Portland, n'est pas soutenable. Il y a au contraire une réaction extrêmement énergique, dans laquelle une certaine quantité de chaleur devient libre.

D'après ZULKOWSKY (1898), le ciment de Portland est un mélange d'un hydraulite avec de la chaux caustique. Suivant NEWBERRY (1898), le ciment de Portland aurait la formule suivante :

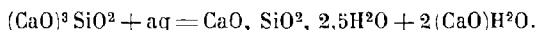


D'après ТӖРНЕВОМ (1897), le ciment solidifié se compose essentiellement de quatre minéraux, auxquels il a donné les noms suivants :

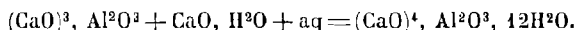


et d'un résidu vitreux. Lors de la solidification du ciment, l'alite est le seul élément actif. L'alite elle-même n'est attaquée que superficiellement, parce que par l'action de l'eau sur la substance de l'alite il se forme une matière gélatineuse, qui enveloppe les grains de l'alite et (si elle atteint une certaine épaisseur) la protège contre toute décomposition ultérieure. Cela explique pourquoi il est si important de pousser aussi loin que possible la pulvérisation du ciment. Les grains d'alite de plus de 0,02 mm. de diamètre ne seraient en général jamais décomposés complètement. Les grains plus gros n'agissent, par conséquent, en partie que comme remplissage; et le plus souvent les grains des autres minéraux du ciment n'agissent que de cette façon. Ce n'est que lorsqu'ils sont exposés à l'attaque d'une eau chargée d'acide carbonique qu'ils subissent une décomposition et qu'il y a formation nouvelle de substances contribuant à la prise du ciment. — Il semble donc exister surtout deux nouvelles formations qui produisent le *durcissement du ciment*. L'une semble être une masse amorphe, qui cependant peut avec le temps devenir un peu cristalline, et correspond probablement à la formule  $2(\text{Ca} \cdot \text{SiO}^2) \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ . Cette masse reste à la place du minéral décomposé. La seconde formation nouvelle, probablement de l'hydrate de chaux, cristallise immédiatement, en donnant naissance à des écailles incolores, et elle doit être un peu soluble dans l'eau, parce qu'elle remplit toujours les lacunes qui existent dans la masse du ciment.

D'après LE CHATELIER, le *durcissement du ciment* repose essentiellement sur la transformation au contact de l'eau d'un silicate de calcium basique en le silicate hydraté  $\text{CaO}, \text{SiO}^2, 2,5 \text{H}^2\text{O}$  et hydrate de calcium :



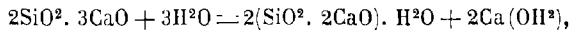
Il semble aussi se former (mais cela n'a qu'une importance secondaire) un aluminat de calcium basique, dont la rapide hydratation exerce probablement une influence sur la rapidité de la prise pour différents ciments :



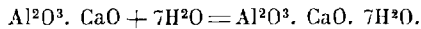
Évidemment, le fer ne joue aucun rôle dans le durcissement du ciment de Port-

land. ERDMENGER, MICHAELIS (1896) et SCHOTT (1899) attribuent une grande importance à la chaux libre.

REBUFFAT (1899) distingue : 1° Les ciments à structure simplement compacte (non cristalline) provenant d'un mélange d'oxyde de calcium (qui peut aussi manquer), d'orthosilicate de calcium et d'aluminate de calcium ; ce sont les chaux hydrauliques et les ciments à prise rapide. 2° Les ciments à structure cristalline, résultant d'une association cristalline de  $\text{SiO}^2$ .  $2\text{CaO}$  avec  $\text{CaO}$  et un aluminate de calcium en proportions variables ; ce sont les ciments de Portland. La prise de ces ciments est due à l'hydratation de l'ortho-silicate de calcium, conformément à la réaction exprimée par la formule suivante :



réaction accompagnée de l'hydratation de l'aluminate, qui avec le ciment de Portland de composition ordinaire est en majeure partie de l'aluminate monocalcique et qui s'hydrate par absorption de  $7\text{H}^2\text{O}$ .



D'après LIAMIN (1897), un mortier de ciment de Portland durci contenait jusqu'à 34 p. 100 d'hydrate de chaux libre. On prit quelques échantillons sur des blocs de béton parfaitement conservés, qui avaient été faits avec du mortier de ciment de Portland et qui se trouvaient dans la mer Noire, dans le port de Poti. Ces échantillons furent soumis à l'analyse ; ils présentaient à la surface une croûte mince, ayant à peu près 3 mm. d'épaisseur, mais très solide. Dans cette croûte de 3 mm., la quantité de l'acide carbonique s'élevait à 20 p. 100 ; à mesure qu'on approchait du milieu des échantillons, la teneur en acide carbonique diminuait rapidement, de sorte qu'à 6 mm. de la surface elle n'était que de 5 à 6 p. 100 et à 2 cm., de distance on ne trouvait que des traces d'acide carbonique. L'hydrate devenu libre, qui n'existait pas à la surface, était au contraire en grande quantité dans le milieu de la masse principale (il y en avait jusqu'à 36 p. 100).

**Essai des ciments.** — Lorsqu'on essaie un ciment il ne faut pas oublier que, depuis quelque temps, les ciments (sur la recommandation de W. MICHAËLIS) sont malheureusement fréquemment mélangés avec de la poudre de scories (voy. p. 158). D'après FRESÉNUS, un ciment non falsifié doit offrir les caractères suivants : 1° il doit avoir un poids spécifique de 3,125 au moins, en tout cas pas plus petit que 3,1 ; 2° il ne doit pas perdre plus de 0,34 à 2,59 p. 100 à la calcination ; 3° l'alcalinité de la solution aqueuse de 0,5 gr. de ciment doit correspondre à 4 à 6,35  $\text{cm}^3$  d'acide normal décime ; 4° en traitant directement 1 gr. de poudre de ciment, on doit employer de 18,80 à 21,67  $\text{cm}^3$  d'acide normal, dans tous les cas pas beaucoup moins ; 5° 1 gr. de ciment doit employer une quantité de solution de caméléon correspondant à 0,79-2,80 mgr. de permanganate de potassium, mais jamais beaucoup plus ; 6° 3 gr. de ciment ne doivent pas avoir absorbé plus de 0 à 1,8 mgr. d'acide carbonique.

Conservé dans l'air humide, le ciment s'altère et n'acquiert pas une grande dureté. Lorsqu'on se sert du ciment en le mélangeant avec du sable, il faut faire attention à ce que ce dernier soit aussi pur que possible ; l'argile, les substances humiques, etc., diminuent beaucoup la compacité du ciment. Celle-ci est également amoindrie par

trop ou trop peu d'eau, mais surtout si le ciment mélangé avec de l'eau et de la chaux n'a pas été travaillé rapidement, de façon qu'il se soit déjà produit une prise partielle. Lorsque le ciment travaillé est pris, il faut le préserver de la dessiccation pendant quelques jours.

Lorsqu'on doit exécuter des travaux en ciment par un *froid intense*, cela est possible sans qu'il en résulte de graves inconvénients, si l'on a soin de faire le mortier en ajoutant aussi peu d'eau que possible.

Le *gonflement* ou la *poussée du ciment* est occasionné par une teneur élevée en chaux, quelquefois par du plâtre, mais surtout par la *magnésie*; le ciment ne devrait pas contenir plus de 5 p. 100 de magnésie. Le chlorure de magnésium a une action nuisible. Des solutions concentrées de chlorure de calcium produisent la poussée; d'après CANDLER les solutions faibles de chlorure de calcium (jusqu'à 0,5 p. 100) retardent la prise du ciment, les solutions plus concentrées l'accélèrent. Les solutions faibles de chlorure de calcium augmentent la résistance du mortier de ciment. Une petite quantité de sucre semble agir favorablement.

Des additions de *matières colorantes* diminuent quelquefois considérablement la résistance du ciment. L'addition de 17 p. 100 d'une couleur rouge, qui contenait 22 p. 100 d'acide sulfurique, altéra complètement le ciment.

Il a été fait sur l'*influence de l'eau de mer sur le ciment de Portland et le béton* de nombreuses observations et expériences, qui ont montré qu'il est surtout important de préparer le mortier ou le béton aussi ferme que possible, afin que l'eau de la mer, c'est-à-dire les chlorures qu'elle tient en dissolution, ne puisse pas le pénétrer.

Il est aussi à remarquer que l'eau chargée d'acide carbonique exerce une action nuisible sur le crépi de ciment.

Les huiles agissent sur le mortier de ciment d'autant plus défavorablement que celui-ci est plus poreux, que par conséquent les huiles peuvent pénétrer plus facilement dans le mortier; en employant un mortier imperméable (1 de ciment et 1 de sable), qui durcit bien en ayant soin de le maintenir humide, on peut faire des travaux en ciment résistant parfaitement aux huiles, comme par exemple, des réservoirs à huile, des massifs pour machines, qui sont exposés à l'influence des huiles de graissage.

DYCKERHOFF (1889) a examiné des *bétons de ciment de Portland* exposés à l'air libre au point de vue de leur résistance à la pression, et il a obtenu les résultats suivants :

COMPOSITION DU BÉTON EN VOLUMES		SEPT MOIS	UN AN	DIX ANS
1 de ciment,	6 de gravier, 10 de calcaire cassé.	171,0	165,3	233,0
1 —	7 — 11 —	83,0	103,2	158,0
1 —	} 8 — 13 —	91,2	120,0	217,0
+ 1 de chaux en pâte				

Ces nombres démontrent l'importante augmentation de la résistance du béton de ciment de Portland, qui a été exposé pendant dix ans aux influences atmosphériques. Le ciment employé pour la confection des bétons offrait une résistance à l'arrachement de 18 kg.

**Matières pouzzolaniques.** — [Comme on l'a déjà dit (p. 143), ce sont des substances naturelles ou artificielles, qui mélangées avec de la chaux donnent des mortiers hydrauliques. Le trass, la pouzzolane proprement dite, la pouzzolane de Santorin constituent des *pouzzolanes naturelles*; ce sont des produits d'origine volcanique. L'argile cuite, le schiste calciné, les sables et les arènes torrifiées, les cendres de houille, les scories de forges et les laitiers des hauts fourneaux sont des *pouzzolanes artificielles*.]

Le *trass* est une espèce de tuf trachytique, qui se rencontre en grandes quantités dans les vallées de Brohl et de Nette, près d'Andernach (cercle de Coblentz). Le trass se compose essentiellement de pierre ponce brisée et pulvérisée, provenant des nombreux cônes volcaniques des hords du Rhin. Depuis le troisième siècle, on emploie le trass pour la préparation du mortier hydraulique et l'on en faisait des pierres de taille, que l'on peut encore voir dans les murs des vieilles forteresses, des églises, des châteaux et des tours.

Des trass et des pierres ponces de la vallée de Brohl, desséchés à 110-120°, contenaient :

	TRASS DE MONTAGNE	TRASS BLEU	TRASS MOULU DE TRASSKNUPPEN	TRASS MOULU DE TUFFSTEIN	PIERRE PONGE
Acide silicique.....	58,25	55,59	56,85	55,56	57,21
Alumine.....	23,19	24,18	23,89	22,60	23,78
Protoxyde de fer.....	0,53	0,87	0,40	0,59	0,22
Sesquioxyde de fer.....	0,17	0,67	0,74	1,21	0,50
Protoxyde de manganèse.	0,47	0,59	0,50	0,50	0,42
Chaux.....	3,51	3,57	3,87	3,89	1,88
Magnésie.....	1,30	1,78	1,28	1,77	0,50
Potasse.....	4,80	2,71	2,05	3,04	3,69
Soude.....	4,87	2,97	2,48	3,68	4,87
Acide sulfurique.....	0,37	0,19	0,11	0,24	0,27
Eau.....	2,91	6,80	7,49	7,61	6,56

La *pouzzolane* est un corps voisin du trass, qui se rencontre à Pouzzoles (le Puteoli des anciens), près de Naples; elle se trouve en outre en amas d'une assez grande

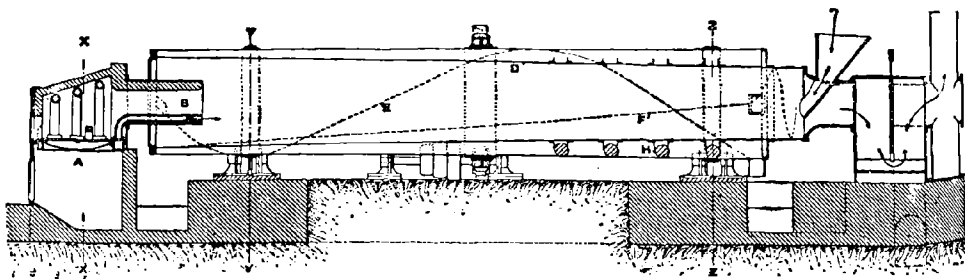


Fig. 695. — Appareil de Ruello pour la dessiccation des laitiers granulés; coupe longitudinale.

étendue sur le versant sud-ouest de la chaîne des Apennins, dans les environs de



Rome, jusque vers les marais Pontins et Viterbe [on la rencontre aussi dans d'autres contrées volcaniques, comme en Auvergne et dans les Ardennes]. Elle forme une masse poreuse, grise ou brun jaunâtre, mate et à cassure finement granuleuse ou terreuse. La pouzzolane d'Italie se compose, d'après BERTHIER, pour 100 parties, de : 44,5 d'acide silicique, 15 d'alumine, 8,8 de chaux, 4,7 de magnésie, 12 d'oxyde de fer titanifère, 5,5 de potasse et de soude et 9,2 d'eau [celle des Ardennes contient, d'après SAUVAGE, 56 pour 100 de silice soluble, 7 d'alumine, 17 de sable quartzueux fin, 12 de chlorite et 8 d'eau]. A cause de sa faible teneur en chaux, elle doit, pour donner un mortier hydraulique, être mélangée avec de la chaux.

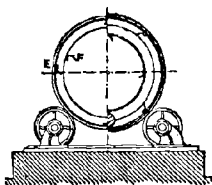


Fig. 696. — Appareil de Ruelle; coupe transversale suivant XX (fig. 695).

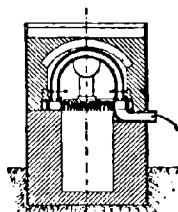


Fig. 697. — Appareil de Ruelle; coupe transversale suivant II (fig. 695).

Lors de la construction du phare d'Eddystone, on employa parties égales de pouzzolane pulvérisée et de chaux éteinte en poussière.

La *pouzzolane de Santorin* (ou *santorin*) est un ciment naturel, qui provient des îles grecques *Santorin*, *Therasia* et *Asprosini*; elle est fréquemment employée sur la côte de Dalmatie et à Venise pour les constructions sous l'eau; elle a la même origine volcanique et le même aspect extérieur que le trass, mais s'en distingue parce qu'elle se désagrège beaucoup moins au contact des acides.

**Ciment de pouzzolane.** — Sous le nom de ciment de pouzzolane ou *ciment Victoria*, on trouve dans le commerce des mélanges intimes de scories pulvérisées aussi finement que possible et de chaux éteinte en poudre, mélanges qui avec une humidité suffisante ne prennent, il est vrai, que lentement, mais deviennent assez durs, de sorte qu'on peut les employer à un assez grand nombre d'usages. Dans ce but, le laitier s'écoulant du haut fourneau est granulé au moyen de jets d'eau projetés violemment. Pour dessécher les grains obtenus on peut employer avec avantage l'appareil de RUELLE. Comme le montrent les figures 695 à 697, des tubes en fer recourbés sont adaptés dans le foyer A; de l'air refoulé dans ces tubes y est chauffé et poussé, suivant la direction des flèches, par B (fig. 695) dans le cylindre exsiccateur D. Ce dernier se compose de deux tambours légèrement coniques, de 10 m. environ de longueur. Le cône intérieur est plus large du côté du foyer. Il est muni intérieurement de quatre hélices F, en forme de gouttières, qui sont disposées de façon à soulever d'abord la masse et la laisser ensuite retomber. Ces hélices ont une marche lente au moment de l'entrée des scories dans le tambour et une marche rapide au moment de leur sortie. Elles ont aussi pour but d'amener les matières au contact des gaz du foyer et de l'air chaud, de la manière la plus convenable. A l'extrémité du cône intérieur, se trouvent des ouvertures, par lesquelles les matières desséchées tombent dans le tambour extérieur. Ces dernières circulent dans l'intervalle des deux tambours dans la direction de la trémie de chargement, tout en abandonnant la

majeure partie de leur chaleur au tambour intérieur. Le mouvement est communiqué au moyen d'engrenages. Le tambour extérieur se rétrécit du côté du foyer. Il est muni de deux cercles, qui de leur côté reposent sur quatre galets. En outre, il est entouré dans le milieu de sa longueur par une grande roue dentée, qui est actionnée par un engrenage hélicoïdal. Cet appareil exsiccateur donne en 24 heures 25 tonnes de scories sèches, avec une consommation de charbon de 6 kg. par 100 kg. de masse sèche et une dépense en main-d'œuvre de 7 centimes  $1/2$  à 8 centimes  $1/4$ .

Les *gelées* détruisant les constructions fraîchement faites avec le ciment de scories, ces travaux ne doivent pas être exécutés lorsque la température est au-dessous de zéro. En outre, ce ciment doit surtout être employé pour les travaux sous l'eau ou dans une atmosphère humide. Son mode de durcissement diffère de celui des ciments dont la chaux s'est combinée chimiquement pendant la cuisson avec les facteurs de l'hydraulicité, en ce sens que l'action de la chaux sur la poudre de scorie se produit graduellement et à l'état dissous; car dès qu'on absorbe l'excès d'eau d'un mortier de ciment de scories, il perd la propriété de durcir fortement. Le durcissement énergique qu'atteint le ciment de scories est donc le résultat d'un processus lent et continu, qui est lié à une absorption d'eau. C'est pour cela que lorsqu'on emploie ce ciment dans les constructions aériennes, il faut surtout avoir soin de maintenir celles-ci humides aussi uniformément que possible pendant les 15 premiers jours.

Une autre propriété fâcheuse du ciment de scories est sa tendance à se fendiller en se desséchant, inconvénient qu'on ne peut atténuer que par un traitement approprié, et surtout en pulvérisant grossièrement les scories (pour les enduits) et ajoutant des matières amaigrissantes convenablement choisies. Pour plusieurs raisons, le ciment de scories pur ne peut pas opposer une grande résistance aux actions mécaniques extérieures. C'est aussi pour cela qu'il ne pourra avoir aucune importance pour les constructions aériennes qui sont soumises à une *usure*. La faible dureté que prend le ciment de scories aussitôt après son application constitue encore un obstacle à la généralisation de son emploi. Toutes les pouzzolanes artificielles ou naturelles partagent avec les laitiers des hauts fournaux la propriété de durcir fortement au bout de quelque temps.

**Ciments mixtes.** — Depuis quelques années, un certain nombre de fabricants et de marchands — mais très peu avec succès — ajoutent au ciment fait des laitiers de hauts fourneaux pulvérisés, évidemment dans l'intention d'améliorer le produit. Mais en général un bon ciment de Portland ne peut pas être *amélioré* par un pareil mélange. L'addition de scories au ciment de Portland, de même que l'éclaircissement de sa couleur avec du spath pesant ou du gypse, sont par conséquent une tromperie du marchand et doivent être rejetés, quand bien même ces mélanges sont expressément indiqués au moment de l'achat.

## CHAPITRE VI

### PRÉPARATIONS ORGANIQUES

---

#### DISTILLATION DU BOIS

[**Généralités.** — La carbonisation ou la distillation du bois en vase clos consiste, comme on le sait, à soumettre le bois dans des cornues en fer à l'action de la chaleur et à recueillir les produits condensables qui se dégagent et constituent l'*acide pyroligneux brut*, désigné aussi simplement sous le nom de *pyroligneux*. L'opération terminée, le résidu — le *charbon de bois* — est retiré des cornues et vendu pour les usages domestiques.

Dans les meilleures conditions, 100 kg. de bois fournissent 55 kg. environ de pyroligneux et 25-27 kg. de charbon. De ces 55 kg. de pyroligneux, dans lesquels il y a, indépendamment de l'acide acétique, de l'alcool acétylique, etc., 3 kg. de goudron, on peut retirer dans la pratique 6 kg. d'acide acétique et 1,7 litre d'alcool méthylique (méthylène). Ces rendements varient naturellement avec l'espèce des bois (voy. t. I, p. 24).]

**Appareils distillatoires.** — On se sert généralement pour la distillation du bois de *cornues horizontales*, en fer, ayant environ 1 m. de diamètre, 3 m. de longueur et 2,3 m<sup>3</sup> de capacité. La cornue *a* (fig. 698 à 701), en fer doux épais de 10 à 12 mm., n'est plus maintenant employée que soudée. Le couvercle en fonte *c*, mobile sur des charnières, ferme la cornue, et il peut être à volonté appliqué plus ou moins fortement sur la plaque annulaire *b*, fixée elle-même solidement dans la maçonnerie du four. Un carneau circulaire de faible largeur entoure la cornue, qui doit être légèrement inclinée en avant. Les gaz sortant du foyer *d* passent d'abord dans le rampant *e*, de sorte qu'on n'a pas à redouter l'action directe de la flamme. En *f*, ils pénètrent sous la cornue, entourent sa partie inférieure et reviennent en avant, y étant forcés par les deux languettes latérales *g* et la cloison postérieure *h*. Les gaz montent par les ouvertures *i* et, en chauffant la partie supérieure de la cornue, ils se rendent, par le rampant *l*, dans le canal de fumée commun *k*. En *l* est établi le registre *m*, qui sert à régler le tirage. Les deux tubes *n*, qui sont alimentés par la conduite principale *o*, amènent aux foyers les produits de la distillation non liquéfiés dans les caisses de condensation. Ces gaz sont presque suffisants pour entretenir la distillation, de sorte qu'on n'a besoin d'autre combus-

tible que pour mettre l'opération en train; 30-50 kg. de houille suffisent pour une charge. L'espace  $p$ , qui est revêtu de tôle mince et muni de portes et d'ouvertures

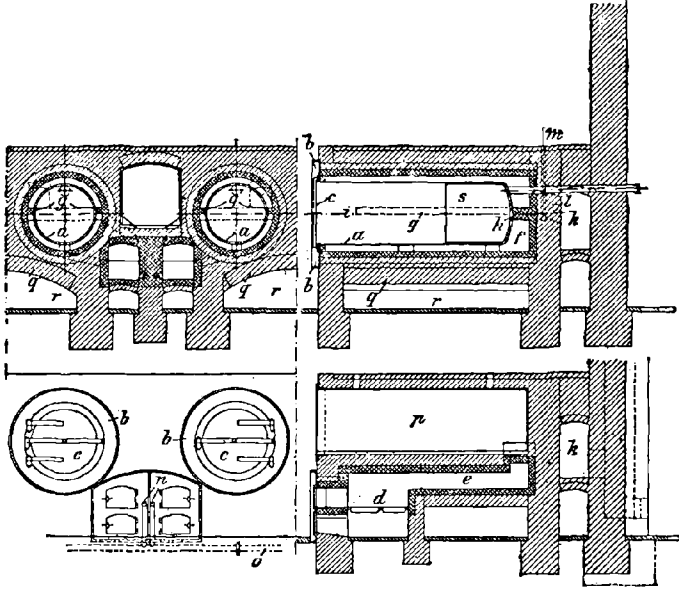


Fig. 698 à 701. — Appareil à cornues horizontales pour la distillation du bois.

supérieures, sert pour la dessiccation du bois, et il en est de même de l'espace  $r$ , fermé supérieurement par la voûte  $g$ . Ce dispositif de dessiccation a l'avantage d'être simple et peu coûteux, mais il occasionne des frais de main-d'œuvre. L'emploi du panier  $s$  permet d'effectuer rapidement la vidange. Si on lui donne la même longueur

que la cornue, on peut remplir d'avance un panier de réserve et le mettre immédiatement à la place de celui qu'on vient de retirer; de cette façon le chargement est très rapide et la cornue ne se refroidit pas. Avant d'être soumise à la distillation, le bois est généralement conservé en dépôt pendant un à deux ans, afin de diminuer sa teneur en eau.

Une opération dure de 12 à 16 heures; lorsqu'elle est terminée, on ouvre la cornue, puis on en retire rapidement le charbon, qui est au rouge faible, et on le

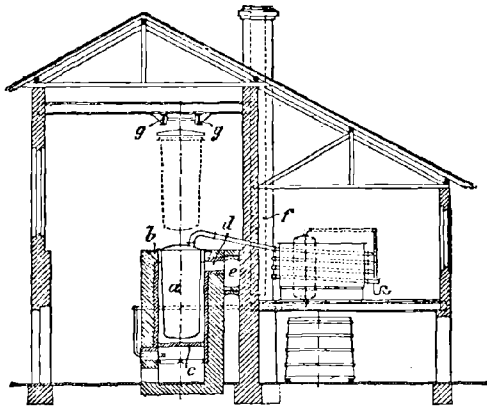


Fig. 702. — Atelier de distillation du bois avec cornues verticales; coupe transversale.

met dans des caisses en tôle, que l'on ferme ensuite hermétiquement. Ces caisses ou étouffoirs, qui reçoivent chacune la charge d'une cornue, sont faites avec de la

tôle épaisse de 1 à 4 mm. et on les laisse refroidir pendant 36 heures environ, ou pendant un temps plus long, ce qui est mieux, car le charbon rapidement refroidi s'enflamme spontanément avec une grande facilité.

Un atelier de carbonisation du bois avec ses cornues verticales, pouvant traiter

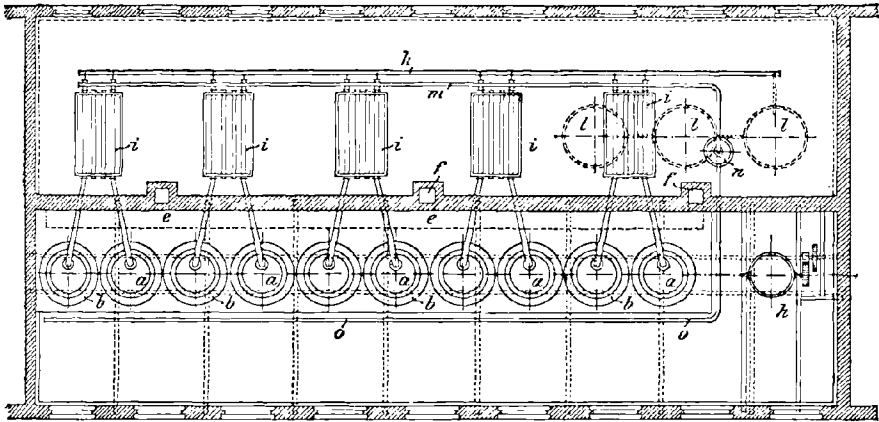


Fig. 703. — Atelier de distillation du bois avec cornues verticales; plan.

annuellement 10 000 m<sup>3</sup>, est représenté par les figures 702 et 703. Les cornues *a* reposent sur d'épais anneaux en fonte *b*. Une voûte *c* protège le fond des cornues contre l'action directe de la flamme et laisse passer par un certain nombre de trous les gaz du foyer, qui, après avoir enveloppé la cornue, se rendent par le rampant *d* dans le canal collecteur *e*, d'où ils montent dans la cheminée *f*. Pour vider une cornue, il est convenable de l'amener, à l'aide de la grue mobile sur la charpente *g-g*, vers la machine à décharger *h*. La cornue est fixée dans celle-ci et renversée après enlèvement de son couvercle.

Le charbon tombe de lui-même dans l'étouffoir. On peut ensuite remettre le couvercle en place et ramener la cornue à sa place au moyen de la grue. L'appareillage de l'atelier est du reste le même que lorsqu'on se sert de cornues horizontales.

Le produit liquide de la condensation coule des caisses condensatrices *i*, par la gouttière *k*, dans les cuves de dépôt *l*, tandis que les gaz non condensables se rendent par la conduite *m* au réfrigérant *n*, pour y être débarrassés des particules d'acide brut qu'ils ont pu entraîner. De là, les gaz se rendent dans les foyers par le tube *o*.

La figure 704 représente une cornue verticale qui n'a pas besoin d'être retirée du four. Le chauffage a lieu au moyen d'un foyer *b* et du canal annulaire *c*, d'où les

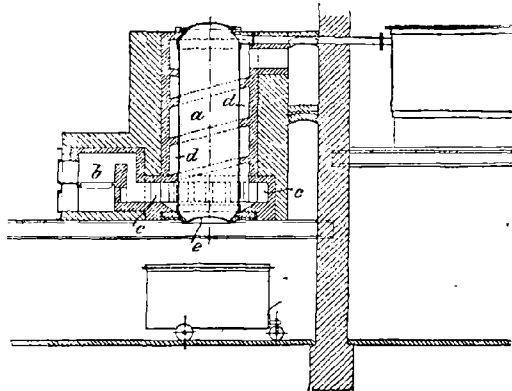


Fig. 704. — Cornue verticale fixe pour la distillation du bois.

gaz chauds montent dans le carneau hélicoïdal *d* entourant la cornue et sont ensuite conduits au dehors. La plaque *e* qui ferme inférieurement la cornue doit être faite avec un soin particulier, afin qu'elle soit d'un maniement facile, qu'elle soit simple et remplisse bien le but. Lors de la vidange, cette plaque est enlevée, et le charbon tombe spontanément dans l'étouffoir.

Les *déchets de bois*, sciure de bois, etc., sont d'abord desséchés et ensuite carbonisés comme il vient d'être dit, ce qui peut aussi être effectué dans des cornues inclinées.

Des récipients de dimensions plus grandes que celles des cornues qui viennent

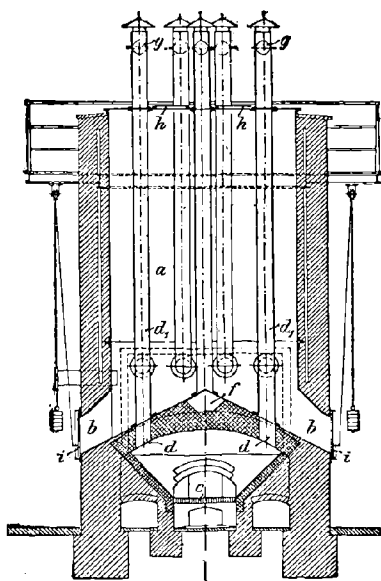


Fig. 705. — Four-meule;  
coupe verticale antéro-postérieure.

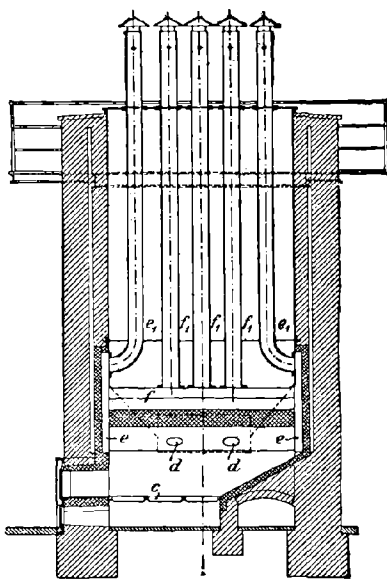


Fig. 706. — Four-meule;  
coupe verticale et transversale.

d'être décrites ne sont pas employés fréquemment, parce que ces appareils, que l'on désigne sous le nom de *fours-meules*, ne peuvent pas fournir un aussi bon travail. Un four-meule (fig. 705 et 706) consiste en un récipient de section carrée de 3 m. de côté, avec 4,7 m. de hauteur. Ce récipient est traversé par un certain nombre de tubes, à l'aide desquels est amenée la chaleur nécessaire pour la décomposition du bois. *a* est le récipient, dont la partie supérieure est en tôle de 6 mm. environ d'épaisseur, tandis que la partie inférieure et le couvercle sont faits avec de la tôle de 10 mm. On peut donner au fond de *a* une certaine inclinaison du côté des ouvertures de vidange *b*. De la grille *c*, la flamme passe, d'une part, par les orifices *d*, dans les tubes de chauffe *d*<sub>1</sub> et, d'autre part, elle enveloppe la partie inférieure du récipient en circulant dans les carneaux *e* et *f*, et elle traverse ensuite les tubes *e*<sub>1</sub> et *f*<sub>1</sub>. Ces tubes de chauffe communiquent avec des tubes abducteurs, dans lesquels se trouvent des soupapes *g*, à l'aide desquelles on peut régler le feu et par suite diriger la marche de la carbonisation. Des ouvertures *h*, ménagées dans le couvercle, servent pour charger le bois. Les fours-meules

ont l'avantage de permettre de carboniser n'importe quelle matière, tandis que les cornues ne conviennent pas, par exemple, pour le bois de racine.

**Réfrigérants.** — Pour refroidir les produits de la distillation, on se sert fréquemment de réfrigérants tubulaires (fig. 707 à 709), dont les tubes sont établis dans une caisse en tôle épaisse de 4 à 5 mm. Les tubes traversent de chaque côté les parois de la caisse et sont réunis entre eux au moyen de pièces recourbées, de façon qu'ils puissent être facilement nettoyés quand on le juge convenable. Toutes les parties qui doivent être en contact avec des liquides nettement acides ou leurs vapeurs sont faites en cuivre. Les vapeurs dégagées dans la cornue passent, par un tube *a* de 100 à 125 mm. de diamètre, dans le réfrigérant et arrivent au tube de sortie *b*. Là, les gaz incondensables, se séparent de l'acide brut; les premiers se dégagent par *c*, les seconds s'écoulent, par un tube recourbé avec fermeture hydraulique *d*, dans la gouttière *e*. Les gaz, après avoir traversé une caisse à eau avec soupape de sûreté, afin d'éviter les explosions, sont conduits dans le foyer. On

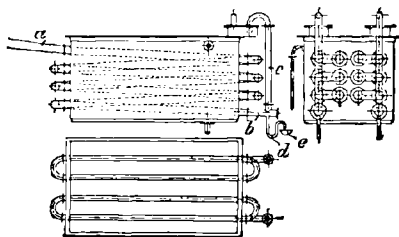


Fig. 707 à 709. — Réfrigérant.

compte par cornue environ 7 m<sup>2</sup> de surface réfrigérante. Le distillatum recueilli par la gouttière *e* est envoyé dans les bacs de dépôt, où doit s'effectuer la séparation partielle du goudron d'avec l'acide brut (vinaigre de bois ou acide pyroligneux brut).

[En France, la distillation des bois est effectuée dans des cornues en tôle de fer ou d'acier d'une capacité de 7 à 10 m<sup>3</sup> suivant les usines, et disposées dans les fours soit horizontalement, soit verticalement. Ces cornues sont mises en communication par leur partie supérieure à l'aide d'un col de cygne avec l'appareil condenseur. La température à laquelle les cornues sont chauffées varie de 800° à 1 500°. Afin d'éviter une perte de vapeur d'acide acétique ou d'alcool méthylique, par suite d'une condensation imparfaite ou d'un entraînement de ces produits par les gaz incondensables, certaines usines font passer les gaz, avant leur envoi dans les foyers, dans une colonne renfermant du carbonate de sodium. Ce dernier, sous l'action des vapeurs entraînées, se liquéfie en produisant un refroidissement assez intense pour amener la condensation des dernières traces d'acide acétique ou d'alcool méthylique.

La figure 710, empruntée à E. BARILLOT<sup>1</sup>, représente une batterie de cornues verticales, avec leur réfrigérant et le dispositif nécessaire pour les introduire dans les fours et les en retirer une fois la distillation achevée.

Voici, d'après E. BARILLOT, comment la distillation est généralement conduite dans les usines françaises : Nous admettrons que chaque cornue chargée de 1 200 à 1 600 kg. de bois fournit en moyenne 700 litres de pyroligneux. Mais sur ces 700 litres, il y a 10 p. 100 d'humidité, qu'il est inutile de recueillir, soit  $7 \times 16 = 112$  litres. On fait donc fumer les cornues, jusqu'à ce que cette humidité soit partie, ce que l'on constate lorsque la fumée devient bleue. On met alors le tube

1. *La distillation des bois*, MASSON ET C<sup>ie</sup>, Paris.

de dégagement, ou le lute bien sur la cornue et le condensateur. Il reste donc encore 580 litres de pyroligneux à recueillir, pour la distillation desquels, dans la marche en 24 heures, il reste 17 heures, déduction faite du temps nécessaire pour la manutention du bois, pour le fumage, etc. Pendant chaque heure il y aura, par suite, une distillation de 32 litres de pyroligneux. Le feu doit être réglé de façon que les jets soient très réguliers. Tant que le distillatum ne vient pas clair, on le reçoit dans les fûts pour *brun*. Lorsqu'il vient clair, on le dirige dans la cuve à *gris direct*, et quand il recommence à brunir il est reçu dans des fûts pour brun. On obtient ainsi : 150 (têtes) + 30 (queues) = 200 litres de pyroligneux pour *brun* à 19 p. 100 d'acide, soit  $200 \times 0,19 = 39$  kg. d'acide pour brun et 200 litres de pyroligneux pour

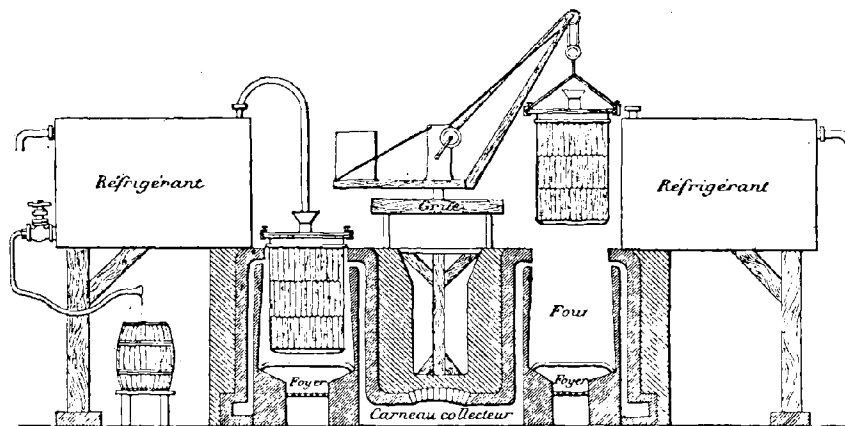


Fig. 710. — Batterie de cornues verticales dans une usine française.

gris à 10 p. 100 d'acide, soit  $300 \times 0,13 = 39$  kg. d'acide pour gris. La production en acétate de chaux brun sera donc  $\frac{39 \times 1,316}{0,69} = 74$  kg. à 69 p. 100, et celle en acétate gris direct sera  $\frac{39 \times 1,316}{0,80} = 64$  kg. à 80 p. 100.]

**Distillation de l'acide pyroligneux brut.** — Le *vinaigre de bois brut*, le *pyroligneux*, contient, indépendamment d'autres acides organiques et des éthers, environ 10 p. 100 d'*acide acétique*, 1 p. 100 d'*alcool méthylique* et 0,1 p. 100 d'*acétone*. Dépouillé autant que possible du goudron, le pyroligneux est retiré suivant les besoins des grands bacs de dépôt pour alimenter les vases à distillation composant le système dit à trois chaudières. L'esprit de bois ne fait que traverser les chaudières, il est liquéfié par le réfrigérant et de là il s'écoule directement dans l'appareil rectificateur ou un bac d'attente. Le goudron, au contraire, reste dans la première chaudière, et dans la seconde, préalablement chargée de chaux, l'acide acétique est combiné avec celle-ci et transformé en acétate, qui, après saturation suffisante de la chaux contenue dans la chaudière, est traité pour acide acétique.

La figure 711 montre un atelier de distillation du pyroligneux. La chaudière *a*, 2 m. de diamètre et 2,30 m. de hauteur, est munie d'un serpentin de vapeur



à plusieurs circonvolutions et à parois épaisses et en outre, au-dessous de ce dernier, d'un barboteur pour chauffage direct à la vapeur; elle est remplie avec l'acide brut du bac de dépôt. La chaudière *b*, de 1,7 m. de diamètre avec 1,9 m. de

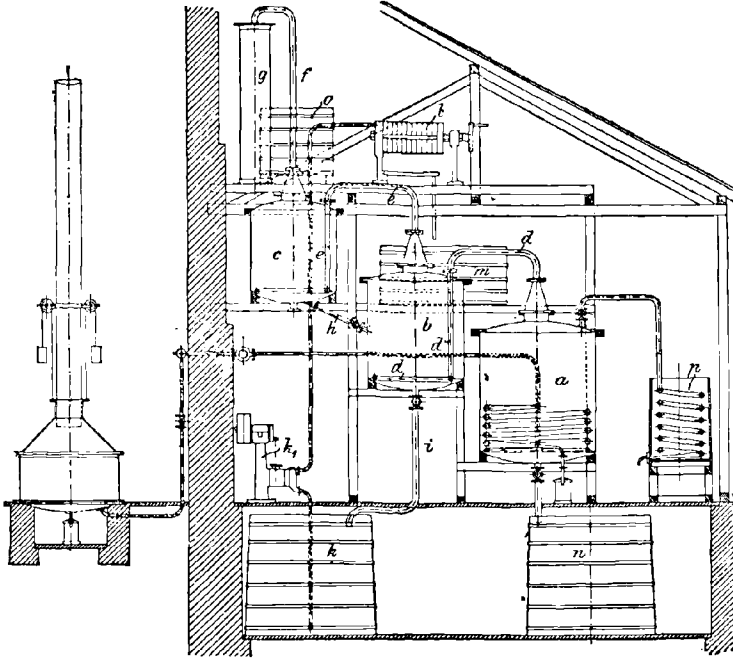


Fig. 711. — Coupe verticale d'un atelier de distillation du vinaigre de bois brut.

hauteur, et la troisième chaudière *c*, de 1,4 m. de diamètre avec 1,6 m. de hauteur, sont remplies avec un *lait de chaux* et de l'eau, qui reçoivent les vapeurs sortant de la chaudière *a* par le tube *d*. De *b*, les vapeurs montent en *c* par le tube *e*, tandis qu'en *c* il ne se dégage par *f* que des vapeurs aqueuses mélangées de vapeur d'esprit de bois. Celles-ci sont liquéfiées dans le réfrigérant *g*. Le tube *h* sert pour la vidange de *c* dans *b*; *b* est vidée par *i*. Une pompe *k*<sub>1</sub> aspire le contenu du bac collecteur *k* et le refoule dans un filtre-pressé *l*. Le liquide filtré se rassemble dans la cuve *m*, d'où il peut être envoyé aux chaudières évaporatoires. Le bac *n* sert pour recueillir le résidu goudronneux et le récipient *o* reçoit le lait de chaux. Le réfrigérant tubulaire *p* sert pour l'extraction directe de l'acide acétique brut, afin de pouvoir le cas échéant réacidifier le liquide des chaudières à chaux, s'il n'est pas saturé.

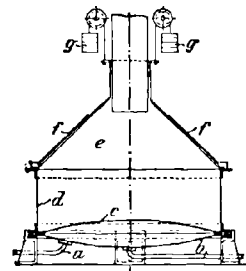


Fig. 712. — Chaudière à chaux.

Les *chaudières à chaux* (fig. 712) sont des chaudières en fer plates, avec fond lenticulaire, dans lequel on introduit la vapeur pour le chauffage. La vapeur entre par *a* et sort par *b*. Le fond *c* et la paroi *d* peuvent être garnis de tôle de

cuivre. Un dôme *e*, qui est muni de couvercles *f* et de contre-poids *g*, empêche les vapeurs aqueuses de se répandre dans l'atelier. Pour le chargement et la vidange, le dôme peut être enlevé sans difficulté.

Les frais d'établissement d'une usine pour le traitement annuel de 30 000 m<sup>3</sup> de bois reviennent, d'après BÜHLER (1900), en comptant les matériaux au prix moyen, à environ 350 000-375 000 francs, dont 118 750 francs pour les bâtiments et 243 750 francs pour les appareils et les machines. Avec le bois de hêtre, on obtient ordinairement 7 à 8 p. 100 d'acétate de chaux, 1 p. 100 d'alcool méthylique, 24 p. 100 de charbon de bois, 8 p. 100 de goudron. Le reste est formé de produits gazeiformes, abstraction faite de 40 p. 100 d'eau. Le poids de 30 000 m<sup>3</sup> de bois, à l'état absolument sec (auxquels se rapportent les nombres indiqués pour le rendement), peut être considéré comme égal à  $30\,000 \times 350 = 10,5$  millions kg. D'après cela :

8 p. 100 d'acétate de chaux gris.....	=	840 000 kg.
1 — d'alcool méthylique.....	=	105 000 —
24 — de charbon de bois.....	=	2 520 000 —
8 — de goudron.....	=	840 000 —

Avec un prix marchand de 17 fr. 50 les 100 kg. d'acétate de chaux gris, de 125 francs pour l'alcool méthylique et de 5 francs pour le charbon de bois, les recettes s'élèvent à 403 750 francs. — Il n'a pas été possible jusqu'ici d'utiliser le

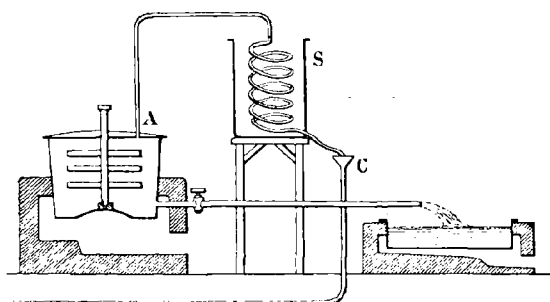


Fig. 713. — Appareil pour la fabrication de l'acétate de chaux brun.

goudron avantageusement. La plupart des usines l'emploient comme combustible, mais quelques-unes en extraient la créosote, le gaiacol, etc., qui actuellement sont très employés comme médicaments. De petites quantités sont employées pour l'imprégnation du bois.

[Suivant E. BARILLOT, le pyroligneux divisé, comme

il a été dit précédemment (voy. p. 164), se rend dans deux cuves placées en terre (la cuve à pyroligneux gris et la cuve à pyroligneux brun), desquelles ils sont envoyés, au moyen d'une pompe, dans des appareils distillatoires munis d'agitateurs. Ces appareils sont remplis aux deux tiers avec le produit à traiter.

Pour préparer l'acétate brun, on ajoute au pyroligneux (brun ou gris), chargé dans l'alambic A (fig. 713) une quantité de chaux calculée d'après le volume et le titre acide et on met l'agitateur en mouvement. Lorsque le liquide est bien saturé, on distille en envoyant le liquide condensé à la cuve à flegmes de tête. Lorsque le distillat devient laiteux, on le dirige vers la cuve à flegmes de queues. Lorsque le liquide condensé ne renferme plus de méthylène, on envoie le contenu de l'alambic encore chaud dans un bac (voy. la figure), où on le concentre à feu nu, et à mesure qu'il se forme des croûtes, on les enlève, à l'aide d'une pelle, on les fait

égoutter, on les sèche et on les fritte sur le séchoir. — Les flegmes obtenus (méthylène brut) sont soumises à la rectification (voy. Alcool méthylique).

Pour préparer l'acétate de chaux gris, on distille le pyroligneux brut dans un alambic muni d'un serpentín de vapeur et on obtient ainsi un liquide très clair contenant de l'acide acétique et de l'alcool méthylique. On sature ce liquide par la chaux, puis on le distille dans un alambic ordinaire, en recueillant les flegmes méthyliques. Le résidu est retiré de l'alambic, concentré jusqu'à cristallisation et les cristaux essorés sur des claies sont séchés et frittés. — On se sert aussi depuis quelque temps, dans quelques usines françaises, pour la préparation de l'acétate

gris, d'un appareil formé de deux alambics communiquant entre eux (fig. 714). Le pyroligneux à traiter est chargé dans le premier alambic; celui-ci est à double fond chauffé à la vapeur et est mis en communication avec le second au moyen d'un tuyau, qui se termine par un gros serpentín percé de trous dans le second alambic. Ce dernier est pourvu d'un agitateur mécanique en cuivre et il est relié à un déflegmateur, communiquant avec le réfrigérant. C'est dans le second alambic que l'on met la quantité de lait de chaux nécessaire pour la saturation de

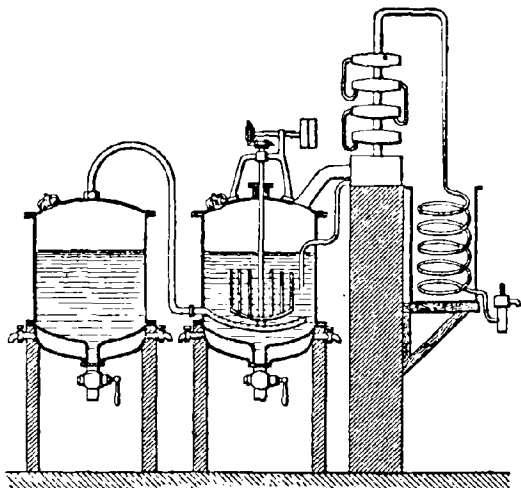


Fig. 714. — Appareil à deux alambics pour la fabrication de l'acétate de chaux gris.

l'acide acétique. En chauffant le premier alambic, le pyroligneux distille dans le second, où l'acide acétique distillé se combine avec la chaux, tandis que les vapeurs méthyliques passent dans le déflegmateur et s'écoulent, après condensation, à un degré assez élevé (70° à 80°). Lorsque la saturation est complète, on chasse le reste de l'alcool en faisant bouillir quelques instants le contenu du second alambic et finalement on envoie ce contenu dans le bac d'évaporation.

L'industrie de la distillation des bois offre en France, suivant R. DUCHEMIN (1902), une importance beaucoup plus grande qu'on ne le croit généralement <sup>1</sup>. Elle est pratiquée dans une quarantaine de départements et la valeur annuelle des produits livrés directement ou indirectement par cette industrie dépasse 15 millions de francs. Le tableau schématique suivant, emprunté à R. DUCHEMIN, permettra de se rendre compte de l'importance et de la variété des produits fournis par la distillation du bois :

1. [On distille en France deux fois plus de bois qu'en Allemagne, et ce dernier pays est obligé d'importer (d'Amérique) la majeure partie du méthylène qui lui est nécessaire pour la fabrication des couleurs d'aniline. (E. DUCHEMIN.)]

Bois.	Acide pyroli- gneux brut	Acide acétique brut.	Pyrolignite de chaux brun.	} Acide acétique industriel.											
			— — gris.		} Acétone. } Chloroforme. Iodoforme.										
			Acétate de chaux blanc.												
			Pyrolignite de soude.												
			— fritté.												
			Acétate de soude en cristaux.	} Acétate de cuivre (verdet neutre).											
			— — en neige.		} Acide acétique bon goût pour conserves.										
			— — fondu.												
			Pyrolignite de plomb.												
			Acétate de plomb.												
Pyrolignite de fer.															
Acétate d'alumine.															
Bois.	Acide pyroli- gneux brut	Méthylène brut.	Méthylène ordinaire pour la fabrication de certains vernis	} Formaldéhyde.											
			Méthylène pour la dénaturation.												
			Méthylène pour la fabrication des cou- leurs d'aniline.												
			Bois.	Acide pyroli- gneux brut	Goudron de bois.	Carbonate de créosote.	}								
						Phosote (phosphate de créosote).									
						Taphosote (tannophosphate de créosote).									
						Créosoforme (combinaison de créosote et de formaldéhyde).									
						Tannocréosoforme.									
						Bois.	Acide pyroli- gneux brut	Gaïacol.	Gaïacol liquide.	} Carbonate de gaïacol. Phosphate de gaïacol. Gaïaforme. Tannogaïaforme.					
									Gaïacol cristallisé naturel.						
Bois.	Acide pyroli- gneux brut	Brai.													
									Bois.	Charbon de bois.	Braisette.				
			Bois.	Charbon de bois.	Poussier.							Noir de fumée.			
												Bois.	Charbon de bois.	Poussier.	Briquettes.

On voit, d'après ce tableau, qu'indépendamment de l'acide acétique et du méthylène, les usines de distillation du bois fabriquent un grand nombre d'autres produits.]

### ALCOOLS ET PRODUITS DÉRIVÉS

**Alcool méthylique**,  $\text{CH}^3.\text{OH}$ . — L'esprit de bois rectifié <sup>1</sup> provenant de la distillation du bois (p. 161) contient 92-99,5 p. 100 d'alcool méthylique; il renferme en outre des quantités, variables avec la teneur en ce dernier, de matières empyreu-  
matiques et d'acétone, qui lui communiquent au bout de quelque temps une colo-  
ration brunâtre. Pour le débarrasser de l'acétone, on le mélange avec du chlore et  
on le soumet à plusieurs rectifications. L'esprit de bois qui est employé en Alle-  
magne pour la dénaturation de l'alcool doit contenir au moins 25 p. 100 d'acétone,  
tandis que l'alcool méthylique qui doit être employé dans la fabrication des couleurs  
d'aniline doit autant que possible être exempt d'acétone; il doit, dans tous les cas,  
ne pas en contenir plus de 0,3 p. 100; il ne renferme généralement que 0,1 p. 100  
d'acétone.

1. Glock (1900) veut préparer l'alcool méthylique par oxydation du méthane (?).

Poids spécifiques des mélanges d'alcool et d'eau en poids pour 100,  
rapportés à l'eau à 15°.

ALCOOL EN POIDS P. 100	0°	+ 10°	- 20°	ALCOOL EN POIDS P. 100	0°	+ 10	+ 20°
0	1,99 972	1,99 958	0,99 912	50	0,93 009	0,92 254	0,91 474
1	0,99 875	0,99 866	0,99 723	51	0,92 795	0,92 035	0,91 251
2	0,99 690	0,99 682	0,99 542	52	0,92 578	0,91 815	0,91 026
3	0,99 513	0,99 506	0,99 367	53	0,92 359	0,91 593	0,90 800
4	0,99 350	0,99 340	0,99 198	54	0,92 138	0,91 370	0,90 572
5	0,99 196	0,99 180	0,99 034	55	0,91 916	0,91 145	0,90 344
6	0,99 053	0,99 026	0,98 875	56	0,91 693	0,90 919	0,90 115
7	0,98 919	0,98 881	0,98 720	57	0,91 468	0,90 692	0,89 885
8	0,98 791	0,98 741	0,98 570	58	0,91 244	0,90 464	0,89 655
9	0,98 671	0,98 607	0,98 424	59	0,91 020	0,90 236	0,89 424
10	0,98 559	0,98 478	0,98 283	60	0,90 794	0,90 007	0,89 192
11	0,98 451	0,98 355	0,98 145	61	0,90 568	0,89 777	0,88 960
12	0,98 351	0,98 236	0,98 010	62	0,90 342	0,89 547	0,88 727
13	0,98 256	0,98 121	0,97 878	63	0,90 115	0,89 316	0,88 493
14	0,98 165	0,98 008	0,97 747	64	0,89 887	0,89 085	0,88 258
15	0,98 076	0,97 897	0,97 618	65	0,89 659	0,88 853	0,88 023
16	0,97 984	0,97 786	0,97 488	66	0,89 429	0,88 620	0,87 787
17	0,97 897	0,97 676	0,97 359	67	0,89 199	0,88 387	0,87 551
18	0,97 811	0,97 567	0,97 228	68	0,88 968	0,88 154	0,87 314
19	0,97 725	0,97 457	0,97 096	69	0,88 736	0,87 920	0,87 076
20	0,97 638	0,97 346	0,96 962	70	0,88 503	0,87 684	0,86 839
21	0,97 548	0,97 232	0,96 826	71	0,88 270	0,87 448	0,86 600
22	0,97 455	0,97 116	0,96 687	72	0,88 036	0,87 212	0,86 359
23	0,97 367	0,96 997	0,96 546	73	0,87 801	0,86 974	0,86 119
24	0,97 261	0,96 875	0,96 402	74	0,87 564	0,86 736	0,85 879
25	0,97 158	0,96 749	0,96 255	75	0,87 326	0,86 497	0,85 637
26	0,97 051	0,96 619	0,96 104	76	0,87 087	0,86 257	0,85 394
27	0,96 939	0,96 485	0,95 949	77	0,86 848	0,86 016	0,85 150
28	0,96 822	0,96 346	0,95 790	78	0,86 607	0,85 773	0,84 905
29	0,96 699	0,96 202	0,95 629	79	0,86 364	0,85 530	0,84 659
30	0,96 572	0,96 055	0,95 464	80	0,86 120	0,85 285	0,84 413
31	0,96 438	0,95 902	0,95 295	81	0,85 875	0,85 040	0,84 165
32	0,96 299	0,95 744	0,95 122	82	0,85 628	0,84 792	0,83 917
33	0,96 154	0,95 582	0,94 945	83	0,85 381	0,84 543	0,83 667
34	0,96 003	0,95 415	0,94 764	84	0,85 132	0,84 292	0,83 417
35	0,95 848	0,95 244	0,94 579	85	0,84 879	0,84 039	0,83 165
36	0,95 688	0,95 068	0,94 390	86	0,84 626	0,83 785	0,82 910
37	0,95 522	0,94 886	0,94 199	87	0,84 369	0,83 528	0,82 653
38	0,95 353	0,94 702	0,94 003	88	0,84 110	0,83 268	0,82 394
39	0,95 178	0,94 515	0,93 805	89	0,83 847	0,83 004	0,82 132
40	0,94 998	0,94 323	0,93 606	90	0,83 580	0,82 737	0,81 867
41	0,94 816	0,94 129	0,93 402	91	0,83 310	0,82 467	0,81 600
42	0,94 630	0,93 931	0,93 195	92	0,83 035	0,82 193	0,81 328
43	0,94 438	0,93 729	0,92 987	93	0,82 756	0,81 916	0,81 054
44	0,94 243	0,93 525	0,92 776	94	0,82 472	0,81 635	0,80 776
45	0,94 044	0,93 318	0,92 564	95	0,82 185	0,81 349	0,80 493
46	0,93 842	0,93 109	0,92 350	96	0,81 895	0,81 058	0,80 206
47	0,93 638	0,92 898	0,92 134	97	0,81 595	0,80 762	0,79 915
48	0,93 430	0,92 686	0,91 915	98	0,81 290	0,80 460	0,79 619
49	0,93 221	0,92 471	0,91 695	99	0,80 982	0,80 153	0,79 316
				100	0,80 667	0,79 840	0,79 007

L'alcool méthylique entre en ébullition à 65°,5-66°; son pouvoir colorifique est  $\text{CH}^{\circ}\text{O} = 170\ 600$  cal., ou pour 1 kg. = 5331 cal. La puissance calorifique de l'alcool éthylique  $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{O} = 325\ 700$  cal., d'après BERTHELOT (1892).

L'alcool méthylique est employé comme combustible dans les lampes à alcool, on s'en sert également dans la préparation de certains vernis, dans la fabrication de certaines couleurs de goudron, pour dénaturer l'alcool éthylique (voy. p. 171), etc.

Dans le traitement des vinasses, pour sels potassiques d'après la méthode de C. VINCENT, on obtient de grandes quantités d'alcool méthylique (voy. t. I, p. 626).

**Alcool éthylique,  $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{OH}$ .** — Il sera question de la fabrication de l'alcool dans le chapitre relatif aux industries de la fermentation<sup>1</sup>. L'alcool pur entre en ébullition à 78°. Pour préparer l'alcool absolu, on distille l'alcool sur de la chaux caustique.

Pour la *détermination de la richesse des alcools*, on se sert maintenant en Allemagne d'alcoomètres gradués *en poids*. La table de la page 169 indique les poids spécifiques, rapportés à l'eau à 15° prise comme unité (1 litre d'eau à 15° pèse 999,5 gr.), qui correspondent aux richesses centésimales en alcool.

[En France, le seul alcoomètre officiellement reconnu est celui de GAY-LUSSAC, qui indique les richesses alcooliques centésimales *en volume* et est gradué pour la température normale de 15°.]

Si l'on mélange 50 kg. d'eau avec 50 kg. d'alcool, on obtient un esprit à 50 p. 100 en poids. Mais 50 kg. d'alcool font 63,125 litres; en outre, on trouve que lorsqu'on mélange de l'alcool et de l'eau il se produit une contraction. Dans le tableau suivant, on a indiqué pour un certain nombre de quantités en litres d'alcool pur les quantités d'eau, qui, mélangées avec les premières, donneraient 100 litres d'esprit. Les nombres de la troisième colonne, qui représentent l'excès de la somme des deux premières colonnes au-dessus de 100 litres, donnent la contraction. La force de l'esprit obtenu en volumes p. 100 est indiquée par la quantité des litres d'alcool pur.

ALCOOL	EAU	CONTRACTION	ALCOOL	EAU	CONTRACTION
Litres.	Litres.		Litres.	Litres.	
5	95,31	0,31	55	48,72	3,72
10	90,71	0,71	60	43,66	3,66
15	86,19	1,19	65	38,56	3,56
20	81,71	1,71	70	33,38	3,38
25	77,23	2,23	75	28,14	3,14
30	72,71	2,71	80	22,82	2,82
35	68,11	3,11	85	17,42	2,42
40	63,41	3,41	90	11,88	1,88
45	58,59	3,59	95	6,15	1,15
50	53,70	3,70	100	0,00	0,00

Si donc on veut préparer 100 litres d'eau-de-vie à 50 p. 100, il faut mélanger 50 litres d'alcool avec 53,7 litres d'eau.

1. La préparation de l'alcool avec le carbure de calcium est sans avenir.

Le mélange de 63,125 litres d'alcool avec 50 litres d'eau ne donne pas, par conséquent, 113,125, mais seulement environ 108,84 litres d'esprit. Mais ces 108,84 litres contiennent 63,125 litres d'alcool ; la force du mélange s'élève donc à  $\frac{63,125}{108,84} \times 100$ , c'est-à-dire à 58 vol. p. 100 et ceux-ci correspondent à 50 p. 100 en poids.

50 litres d'alcool mélangés avec 53,7 litres d'eau donnent 100 litres d'esprit à 50 vol. p. 100. 53,7 litres d'eau pèsent 53,7 kg., 50 litres d'alcool 40 kg., la richesse en poids p. 100 est par suite  $40 : (40 + 53,7) \times 100$ , c'est-à-dire approximativement égale à 42,7.

*Dénaturation de l'alcool.* — Pour les usages techniques, pour le nettoyage, le chauffage, ou pour les usages médicaux, l'alcool est exempt d'impôts, mais il ne peut être livré au commerce qu'après avoir été dénaturé, c'est-à-dire additionné par hectolitre de 25 litres d'un mélange de 4 parties d'esprit de bois et de 1 partie de bases pyridiques.

Il peut être permis aux industriels d'effectuer la dénaturation de l'alcool dont ils ont besoin, non pas avec le dénaturant général, mais avec des bases pyridiques dans la proportion de 0,5 litre par hectolitre d'alcool pur.

Pour la fabrication du vinaigre, l'eau-de-vie peut être dénaturée au moyen d'une addition de bases pyridiques dans la proportion qui vient d'être indiquée ou bien avec 100 p. 100 d'eau et 100 p. 100 de vinaigre à 6 p. 100 d'acide acétique (hydrate d'acide acétique), ou avec 100 p. 100 d'eau et 50 p. 100 de vinaigre à 12 p. 100. A la place de l'eau, on peut aussi employer de la bière ou de l'eau de levure.

Jusqu'à nouvel ordre, peuvent en outre être permises les substances suivantes pour la dénaturation de l'alcool qui doit être employé à la préparation :

a) Des vernis de toutes sortes, s'ils sont destinés à être employés dans la fabrique même : 0,5 p. 100 d'essence de térébenthine ;

b) Du fulminate de mercure : 0,5 p. 100 d'essence de térébenthine ou 0,025 p. 100 d'huile animale ;

c) Des couleurs d'aniline : 0,025 p. 100 d'huile animale ;

d) De produits chimiques, tels que :

1. Les alcaloïdes : 0,5 p. 100 d'essence de térébenthine ou 0,025 p. 100 d'huile animale ;

2. Les substances extractives employées comme médicaments, comme la résine de jalap et la scammonée : 0,5 p. 100 d'essence de térébenthine ;

3. Le chloroforme, l'iodoforme, l'éther, l'antipyrine par l'éther acétique, l'hydrate de chloral : 0,025 d'huile animale ;

4. Le collodion, le tanin, l'acide salicylique et les salicylates : 10 p. 100 d'éther ordinaire ;

5. Le blanc de plomb et les acétates (acétate de plomb neutre) : 0,025 p. 100 d'huile animale.

La dénaturation de l'alcool par les différents moyens qui viennent d'être indiqués, ne doit être effectuée que pour l'usage prévu et dans l'usine de l'industriel qui doit employer l'alcool.

La vente de l'alcool ainsi dénaturé à une autre personne n'est pas permise.

[L'agent de dénaturation employé en *France* est le *méthylène* (esprit de bois), qui doit marquer 90° alcoométriques et contenir 25 p. 100 d'acétone et 5 p. 100 au plus des impuretés pyrogénées qui lui communiquent l'odeur vive et caractéristique des produits bruts de la distillation du bois. La dénaturation est effectuée au moyen d'un mélange de 11,11 litres de méthylène type (méthylène régie) et de 535,55 cm<sup>3</sup>. de benzine lourde (bouillant à 150-200°), que l'on incorpore par 100 litres d'alcool pur (à 100°) contenu dans le volume d'alcool à dénaturer. On peut dénaturer de cette façon l'alcool destiné au chauffage, à l'éclairage et à la force motrice.

L'alcool (à 90° et au-dessus) destiné à la préparation des vernis, à la fabrication des couleurs, des tanins ou des alcaloïdes, des savons transparents reçoit une addition de 10 p. 100 en volume de méthylène type.

Les alcools destinés aux autres usages (fabrication de différents produits) sont dénaturés de différentes manières; voici quelques exemples :

Éclaircissage ou achèvement des vernis : Méthylène type 10 p. 100 et 4 p. 100 au moins de résine ou de gomme-résine. — Ethers simples ou composés : 10 p. 100 en volume de résidu d'éther (dit n° 3); puis ajouter au mélange 10 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B. ou 20 p. 100 d'acide à 54° B. et porter le tout à la température de 80°. — Ether bromhydrique : mélanger 7,5 litres d'esprit à 96° avec 8,5 litres d'acide sulfurique à 66° et 15 gr. de brome. — Ether iodhydrique : mélanger 6 litres d'esprit à 96°, 4 kg. d'iode et 800 parties de phosphore amorphe. — Ether azotique : mélanger 1 partie en poids d'acide azotique à 36° et 4 parties d'alcool à 96°. — Ether chlorhydrique : mélanger à l'alcool à 96° un tiers de son poids d'acide chlorhydrique à 21°. — Aldéhyde : 10 p. 100 d'acide sulfurique à 66° ou 20 p. 100 à 54°, en ayant soin que la température du mélange soit portée à 80°, puis verser le mélange sur du bichromate de potassium, après que l'élévation de la température a cessé complètement. — Fulminate de mercure : 10 p. 100 en volume de méthylène type, ou addition de la totalité du résidu infecté provenant d'une opération précédente. — Chloral et hydrate de chloral : faire passer à travers l'alcool un courant de gaz chlore; chaque litre d'alcool à 95° devra donner au moins 780 gr. d'hydrate de chloral. — Chloroforme : 1/9 de méthylène type avec 10 p. 100 de résidu de fabrication du chloral.]

**Chloroforme**, CHCl<sub>3</sub>. — Le chloroforme est un liquide incolore, bouillant à 61°. On le prépare en distillant de l'alcool avec du chlorure de chaux. Les vases en fer employés pour cela sont munis d'un agitateur, d'un tube de vapeur, d'un tube à eau et d'un trou d'homme pour le chargement du chlorure de chaux. On travaille dans les conditions les plus convenables en prenant pour 4 parties de chlorure de chaux à 103-108°, 3 parties d'alcool à 96° environ et 13 parties d'eau, de façon à avoir pour 4 parties de masse solide 16 parties de liquide. Pour arriver à une production journalière de 125 kg. de chloroforme, on emploie quatre appareils qui doivent recevoir chacun une charge de 400 kg. de chlorure de chaux, 300 kg. d'alcool et 13 hectolitres d'eau. On verse d'abord l'alcool, puis une quantité d'eau suffisante pour que le volume du liquide s'élève à 10 hectolitres, et on ajoute ensuite (en faisant mouvoir l'agitateur) les 400 kg. de chlorure de chaux. Cela fait, on ferme hermétiquement l'appareil et l'on chauffe à l'aide de vapeur. Dès que le thermomètre marque 40°, on arrête la vapeur. On fait de nouveau mouvoir l'agitateur, jusqu'à



ce que le thermomètre soit monté à 45°, puis on l'arrête. La température s'élève maintenant peu à peu; à 60° environ, la réaction a atteint son maximum. Entre le récipient et le réfrigérant, le tube abducteur en métal aboutissant à ce dernier est interrompu et remplacé dans une certaine étendue par un tube de verre. Dès que la réaction est en marche, on voit, comme projetée dans ce tube, une fine pluie de chloroforme, d'alcool et d'eau. Comme l'air, qui maintenant sort des appareils, est saturé de vapeur de chloroforme, on le fait passer à travers un flacon laveur rempli d'eau, avant de le laisser se dégager dans l'air. Ce vif bouillonnement dure environ une minute, et le chloroforme commence alors à couler. Dès qu'il a distillé de chaque appareil 30 kg. environ, on remet l'agitateur en marche. Lorsque le distillatum ne laisse plus déposer de chloroforme sous forme d'une couche lourde, on change les récipients qui

servent à recueillir le distillatum. Le distillatum qui suit est composé d'alcool saturé de chloroforme; on le recueille tant qu'il se sépare du chloroforme après agitation avec de l'eau. Dès qu'après cette agitation le distillatum reste clair, on interrompt la communication avec le récipient à chloroforme et l'on reçoit le distillatum dans des vases à pression (monte-jus). On fait maintenant mouvoir l'agitateur, afin d'éviter le dépôt des substances solides. La distillation est continuée jusqu'à ce que le distilla-

tum, qui est de l'alcool plus ou moins dilué, ne marque plus que 3-3°,5 G. L. Par une ouverture qui se trouve près du fond de l'appareil, on fait ensuite écouler la bouillie de chaux formant le résidu. Dans chaque monte-jus se trouvent 5 à 6 hectolitres d'un alcool très étendu qui rentre dans la fabrication, après avoir été amené au degré voulu avec d'autre alcool. — Il faut pour produire 100 kg. de chloroforme environ 1300 kg. de chlorure de chaux et 100 kg. d'alcool.

[Le chloroforme peut aussi être préparé avec l'acétone de la même façon qu'avec l'alcool. Le rendement est plus élevé : 100 kg. d'acétone donnent 175 kg. de chloroforme. Depuis quelque temps, ce procédé est de plus en plus employé, parce que le chloroforme ainsi préparé est plus pur que celui qui est obtenu au moyen de l'alcool. E. BARILLOR fait agir le chlorure de chaux sur l'acétone dans une cuve en fonte A (fig. 715) placée dans un bain-marie B et munie d'un agitateur mécanique. La cuve A est en communication avec un double réfrigérant en étain, l'un ascendant, l'autre descendant. On laisse fonctionner le premier réfrigérant jusqu'à ce que l'acétone soit entièrement convertie en chloroforme; on évacue alors l'eau de la bêche du réfrigérant ascendant par le robinet R et le chloroforme brut distille dans le second réfrigérant.

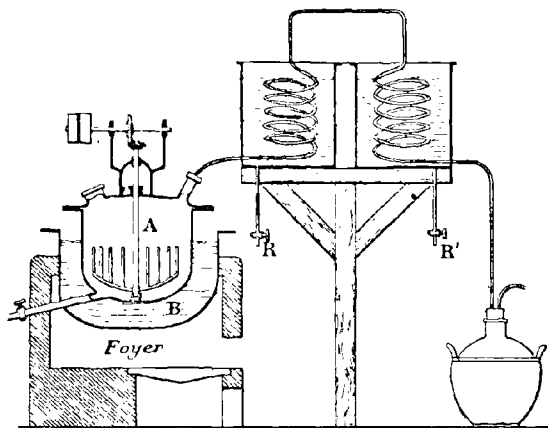


Fig. 715. — Appareil de Barillot pour la préparation du chloroforme avec l'acétone.

Le produit brut ainsi obtenu est d'abord séché sur du chlorure de calcium, il est ensuite traité par l'acide sulfurique concentré pur, puis il est lavé successivement avec de l'eau et une solution alcaline, et enfin rectifié après une nouvelle dessiccation sur le chlorure de calcium.]

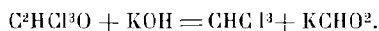
Le *chloroforme Pictet* est produit par congélation du chloroforme officinal à une température de  $-70^{\circ}$  à  $-80^{\circ}$ ; le chloroforme pur se sépare alors en longs cristaux, tandis qu'il reste dans l'eau mère les petites quantités de matières étrangères organiques qui ne manqueraient jamais même dans le chloroforme le plus pur qui se rencontre actuellement dans le commerce. Il ne présente aucun avantage.

On peut purifier le chloroforme en préparant avec le chloroforme brut la combinaison salicylide-chloroforme  $(C^{14}H^6O^1 + CHCl^3)^2$ , et décomposant celle-ci par distillation en salicylide et chloroforme pur.

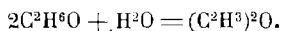
[**Iodoforme.** — Autrefois préparé en faisant agir de l'iode sur l'alcool en présence d'alcalis ou au moyen d'un iodure, d'un hypochlorite et de l'alcool, l'*iodoforme*,  $CHI^3$ , est maintenant obtenu à l'aide de l'acétone. D'après E. BABILLOT, de l'iode dissous dans l'iodure de sodium est ajouté à de l'acétone très pure étendue et mélangée avec une solution très diluée de soude caustique. L'iodoforme ainsi produit se précipite; on le recueille et on le passe dans un filtre-pressé, puis on le fait cristalliser dans l'alcool.]

**Hydrate de chloral**,  $C^2HCl^3O.H^2O$ . — Pour obtenir l'hydrate de chloral, on fait agir sur de l'alcool aussi concentré que possible du chlore gazeux, en opérant d'abord à froid et ensuite à chaud tant que le gaz est absorbé. Le *chloral* ainsi formé est accompagné d'autres produits chlorés, que l'on détruit par l'acide sulfurique concentré, après quoi on distille en présence de cet acide. Il passe à la distillation du chloral brut que l'on distille une seconde fois sur du carbonate de calcium et qu'enfin on rectifie en recueillant ce qui passe entre  $94^{\circ}$  et  $95^{\circ}$ . Avec le chloral ainsi obtenu, lequel constitue un liquide huileux, incolore, d'une odeur irritante, on prépare l'*hydrate de chloral*, en mettant en présence 100 parties de chloral et 12,25 parties d'eau. Il se produit une notable élévation de température, après quoi le liquide se refroidit et l'hydrate formé se sépare par cristallisation.

Si l'on chauffe de l'hydrate de chloral avec une lessive de potasse, il forme du chloroforme pur :



[**Éther ordinaire.** — L'*éther ordinaire* ou *oxyde d'éthyle*,  $(C^2H^3)^2O$ , est maintenant préparé industriellement en très grande quantité par chauffage de l'alcool éthylique à  $130^{\circ}$  en présence d'acide sulfurique et épuration subséquente du produit brut, à l'aide de dispositifs construits par CRÉPELLE-FONTAINE. L'alcool ainsi traité se transforme en éther par déshydratation :



La conversion de l'alcool en éther brut est pratiquée dans un appareil ou *éthérificateur*, consistant en un cylindre en tôle A (fig. 716), de 1,80 m. de diamètre et 2 m. de hauteur, revêtu intérieurement de plomb et extérieurement d'une enveloppe conduisant mal la chaleur. Le cylindre est fermé à l'aide d'un couvercle B, en cuivre, et est pourvu intérieurement d'un serpentín de vapeur en plomb C, pour

le chauffage de son contenu. Sur le couvercle se trouvent un trou d'homme E, un tuyau H pour le dégagement des vapeurs d'éther et plusieurs tubulures traversées par les tuyaux d'entrée (F) et de sortie de la vapeur de chauffage, par le tuyau amenant l'alcool et l'acide sulfurique et enfin par un thermomètre à cadran. L'appareil est également muni d'une soupape de sûreté établie sur son couvercle.

On charge dans l'éthérificateur 3200 kg. d'acide sulfurique à 66° B. et 1500 kg. d'alcool à 95° G. L. et, introduisant un courant de vapeur directe dans le serpentin, on élève la température du mélange à 130°. L'acide sulfurique et l'alcool sont ordinairement mélangés ensemble avant leur introduction dans le cylindre, opération qui est effectuée dans une sorte de monte-jus, que l'on peut chauffer au moyen de vapeur circulant dans un serpentin. Le mélange, qui a déjà subi un commencement d'éthérisation, est ensuite envoyé dans l'éthérificateur au moyen d'air comprimé.

Sous l'influence du chauffage à 130°, l'alcool est en majeure partie transformé peu à peu en éther, dont les vapeurs, mélangées de vapeurs d'alcool et d'eau, ainsi que d'acide sulfurique, se dégagent par le tuyau H, duquel elles passent d'abord dans un appareil, où circule de haut en bas, en sens inverse des vapeurs, une solution de carbonate de sodium destinée à neutraliser l'acide sulfurique contenu dans les vapeurs d'éther brut. Cet appareil, désigné sous le nom de *saturateur* (fig. 717), consiste en un cylindre en tôle de 1 m. de diamètre et 1,50 m. de hauteur et revêtu de plomb intérieurement; il renferme un certain nombre de plateaux en plomb, munis d'ouvertures tubulaires, surmontées de calottes à bords dentelés et plongeant dans la solution du carbonate alcalin. Celle-ci arrive dans le saturateur par l'orifice D, puis se déverse d'un plateau sur l'autre par des trop-pleins et sort de l'appareil par le tube C. Grâce à cette disposition, les vapeurs d'éther impur (éther brut) arrivant par A sont forcées de se disséminer dans le liquide alcalin, auquel elles cèdent ainsi facilement l'acide qu'elles renferment.

Les vapeurs d'éther brut sortant du saturateur par la tubulure B, passent dans un réfrigérant consistant en un très long serpentin en plomb, où elles se condensent. Le liquide résultant de cette condensation s'écoule dans un récipient en tôle doublé de plomb, de 30 à 40 hectolitres de capacité et muni d'un trou d'homme, avec couvercle à joint hydraulique.

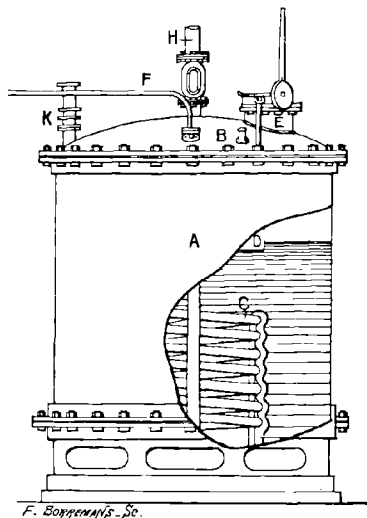


Fig. 716. — Éthérificateur.

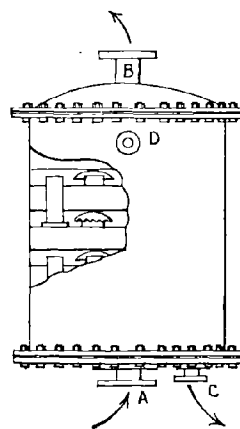


Fig. 717. — Saturateur.

La *purification de l'éther brut* a lieu par rectification dans des appareils analogues à ceux dont on se sert dans la fabrication de l'alcool, et l'on emploie soit des dispositifs à marche intermittente, comme ceux du système SAVALLE, soit des rectificateurs continus du système BARRET. Ces derniers appareils sont plus avantageux que les premiers; ils se composent d'une colonne en cuivre avec 27 plateaux. On fait arriver l'éther à rectifier au-dessous du seizième plateau; les vapeurs d'éther montent dans la partie supérieure de la colonne, d'où elles s'échappent pour se rendre dans un réfrigérant tubulaire, où elles se condensent à l'état d'éther à 65° B., qui est recueilli dans un bac spécial.

Le liquide complètement dépouillé d'éther, qui sort par la partie inférieure de la colonne du rectificateur, consiste en un mélange d'eau et d'alcool, duquel on sépare ce dernier en envoyant le liquide dans un autre appareil à colonne et désigné sous le nom de *recupérateur*. L'alcool ainsi récupéré rentre dans la fabrication.

Au lieu de condenser les vapeurs d'éther brut sortant du saturateur, on peut les envoyer directement dans l'appareil à rectification.

Comme l'éther employé dans la fabrication des poudres sans

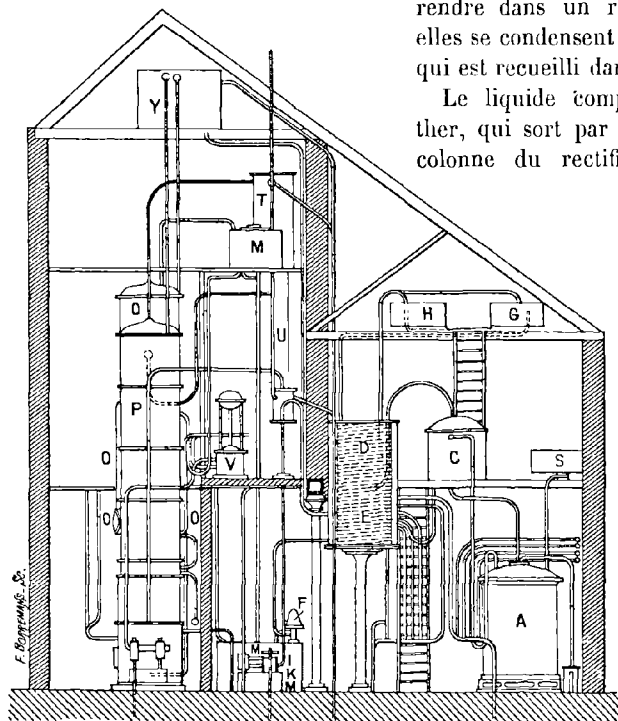


Fig. 718. — Coupe verticale d'une fabrique d'éther ordinaire.

fumée doit être mélangé d'alcool pour qu'il puisse produire sur le fulmi-coton l'action gélatinisante désirée, ce produit est ordinairement livré aux poudreries après avoir été additionné dans des mélangeurs spéciaux avec la quantité d'alcool nécessaire. Le mélange le plus usité, qui est dit éther à 56°, se compose de 9 parties en poids d'éther pur à 65°, obtenu comme il a été dit précédemment, et de 5 parties également en poids d'alcool à 95°.

L'éther étant très volatil et ses vapeurs très inflammables, il est indispensable, afin d'éviter les incendies, que les différentes parties d'une usine à éther soient isolées les unes des autres. Les générateurs devront aussi être établis dans un local éloigné des magasins et des ateliers où se manipule l'éther, et les ateliers eux-mêmes devront être éclairés au moyen de l'électricité.

La figure 718 représente en coupe verticale une usine pour la fabrication de l'éther ordinaire. A est l'éthérificateur, C le saturateur, D le réfrigérant à éther brut et E

celui du liquide saturateur; F est l'éprouvette de coulage; G et I sont des bacs à alcool; H et K des bacs à carbonate de soude, M et M' des bacs à éther brut, N et R des pompes à éther et à alcool; O est le rectificateur à éther, P le récupérateur d'alcool, T le condenseur du rectificateur et du récupérateur, U l'enveloppe du réfrigérant à alcool et à éther rectifié et S le bac à acide sulfurique; V est le régulateur, X le réfrigérant d'épreuve et Y le réservoir à eau froide.

Dans le procédé de préparation de l'éther indiqué récemment par Roos et KRAFFT, l'acide sulfurique est remplacé par un dérivé sulfoné, tel que, par exemple, l'acide benzène-sulfonique,  $C_6H_5 \cdot SO_3H$ . Cet acide, chauffé à 135-145° avec de l'alcool, dégage des vapeurs consistant, comme dans l'ancienne méthode, en un mélange d'éther, d'alcool et d'eau (éther brut); jusqu'à présent, ce procédé ne s'est que peu répandu dans la pratique.

L'éther ordinaire est un liquide incolore d'une odeur agréable et d'une saveur brûlante. Il est très mobile et très léger; densité à 0° = 0,736. Il est très volatil et entre en ébullition à 35°,5. Il est peu soluble dans l'eau, mais il se mêle en toutes proportions avec l'alcool, le chloroforme, le benzène. Il dissout le brome, l'iode et le phosphore, les graisses et les acides gras, ainsi que le fulmi coton (collodion; voy. t. I, p. 805). Ses vapeurs forment avec l'air un mélange détonant.

L'éther est employé comme dissolvant des différents corps qui viennent d'être cités; on s'en sert en médecine à cause de ses propriétés anesthésiques et antispasmodiques; mélangé avec un peu d'alcool, il est actuellement employé en très grandes quantités dans la fabrication des poudres sans fumée (voy. t. I, p. 808). Dans des flacons incomplètement remplis, l'éther absorbe de l'oxygène et forme quelquefois des résidus d'évaporation qui produisent de vives explosions.

[**Éther chlorhydrique.** — Pour préparer l'éther chlorhydrique ou chlorure d'éthyle,  $C_2H_5Cl$ , on chauffe à 130°, dans un autoclave en fonte émaillée, muni d'un manomètre et d'un thermomètre, 100 kg. d'acide chlorhydrique à 28° B. et 40 kg. d'alcool éthylique à 93° G. L. Après un chauffage de cinq heures, l'opération est achevée et la presque totalité de l'alcool est transformée en chlorure d'éthyle. La pression pendant ce temps est montée à 25 kg. On laisse refroidir l'appareil et, lorsque le thermomètre ne marque plus que 50 à 60°, on ouvre le robinet d'un tube qu'il porte sur son couvercle et qui vient déboucher dans un récipient métallique fermé, convenablement refroidi. Le chlorure d'éthyle distille et vient se condenser dans le récipient. Le produit ainsi obtenu contient toujours un peu d'acide chlorhydrique; on élimine ce dernier en rectifiant l'éther sur de l'eau légèrement alcaline.

L'éther chlorhydrique est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur agréable; sa densité est 0,920 à 0°. Il entre en ébullition à 12°. Il brûle avec une flamme verte, est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool. Il est employé en médecine comme anesthésique local et dans la fabrication des couleurs de goudron.]

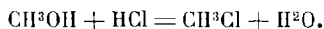
[**Éther acétique.** — L'éther acétique ou acétate d'éthyle,  $C_2H_5 \cdot C_2H_3O_2$ , prend naissance lorsqu'on fait agir sur l'acétate de sodium un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. Pour préparer cet éther industriellement, on procède de la manière suivante : Dans une chaudière en cuivre à double fond, d'une capacité de 6 à 7 hectolitres et pourvue d'un agitateur, on introduit 170 kg. d'acétate de sodium fondu

et pulvérisé. Le couvercle de la chaudière ayant été mis en place et boulonné, on fait communiquer le tube de dégagement qui le traverse avec l'extrémité inférieure d'un serpentín refroidi; ce dernier, ainsi que le tube de communication et le couvercle sont en cuivre. Les choses étant ainsi disposées, on fait arriver peu à peu dans la chaudière, par une tubulure spéciale, un mélange de 100 kg. d'alcool à 90° G. L. et 100 kg. d'acide sulfurique à 66° B., en ayant soin pendant ce temps de faire mouvoir l'agitateur, et au bout de trois heures on introduit un courant de vapeur dans le double fond de la chaudière. Les vapeurs (mélange d'acide acétique et d'alcool), qui se dégagent alors du mélange contenu dans l'appareil, se condensent dans le serpentín et retombent ensuite dans la chaudière à l'état liquide. Lorsque la réaction est achevée, c'est-à-dire après deux ou trois heures, on met le tube de dégagement en communication avec l'extrémité supérieure du serpentín, qui maintenant joue le rôle d'un condensateur ordinaire, et l'on recueille le liquide condensé, lequel constitue l'éther acétique brut. L'opération terminée, on fait passer dans la chaudière un courant de vapeur d'eau, afin d'en expulser les dernières traces d'éther acétique et d'alcool. Le résidu est formé de sulfate de sodium, que l'on élimine en le dissolvant dans l'eau.

L'acétate d'éthyle brut ainsi obtenu renferme de l'alcool et de l'acide acétique. Pour en éliminer ces derniers, on le lave d'abord avec de l'eau, qui enlève l'alcool, et ensuite on le rectifie sur du carbonate de sodium, par lequel est retenu l'acide acétique. Le résidu de cette rectification, qui est de l'acétate de sodium, rentre dans la fabrication, et il en est de même du mélange d'alcool et d'éther acétique, que par distillation dans un récupérateur on retire des eaux de lavage..

L'éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur agréable. Sa densité à 0° égale 0,9146. Il entre en ébullition à 74°. Il brûle avec une flamme blanc jaunâtre. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther ordinaire. Il est surtout employé dans la préparation de certaines poudres sans fumée (voy. t. I, p. 808).]

[**Éther méthylchlorhydrique.** — L'éther méthylchlorhydrique ou *chlorure de méthyle*, CH<sup>3</sup>Cl, préparé industriellement pour la première fois par MONNET en 1874, peut être obtenu, en chauffant à 100°, dans un autoclave en fonte émaillée, 30 kg. d'alcool méthylique et 100 kg. d'acide chlorhydrique à 23° B. :



L'appareil est placé dans un bain-marie qui est chauffé au moyen d'un barboteur à vapeur. Lorsque la réaction est achevée, c'est-à-dire au bout de quelques heures, on fait communiquer l'autoclave avec un récipient refroidi, où vient alors se condenser le chlorure de méthyle. On peut aussi traiter 2 parties de chlorure de sodium par un mélange de 3 parties d'acide sulfurique avec 1 partie d'alcool méthylique.

Dans l'industrie, on avait d'abord préparé le chlorure de méthyle par ce dernier procédé, dû à DUMAS et PELIGOT, et on l'a ensuite remplacé par celui de C. VINCENT, que l'on semble aujourd'hui abandonner pour revenir au procédé DUMAS-PELIGOT.

C. VINCENT emploie pour la préparation du chlorure de méthyle les vinasses provenant de la distillation des mélasses de betteraves. Les vinasses sont distillées en vases clos et les parties solides et liquides à la température ordinaire des produits

gazéiformes résultant de la décomposition sont condensés (voy. t. I, p. 626). Les produits de cette condensation fournissent, après divers traitements, des eaux mères contenant surtout du chlorhydrate de triméthylamine,  $\text{Az}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$ . Ce sont ces eaux qui sont employées pour la préparation du chlorure de méthyle. On commence par les concentrer jusqu'à ce que leur point d'ébullition se soit élevé à  $260^\circ$ , puis on les déverse dans un appareil distillatoire, où on les chauffe jusqu'à  $325^\circ$ . Le chlorhydrate de triméthylamine que contiennent les eaux mères ainsi décomposé est transformé en un mélange gazeux d'ammoniaque, de triméthylamine et de chlorure de méthyle; ce mélange est dirigé dans de l'acide chlorhydrique, qui retient l'ammoniaque et la triméthylamine, tandis que le chlorure de méthyle le traverse sans être absorbé; ce dernier, après lavage dans de l'eau alcaline, est recueilli sous l'eau dans un gazomètre. Le chlorure de méthyle gazeux ainsi obtenu est desséché sur du chlorure de calcium, puis comprimé à l'aide d'une pompe en acier dans un serpentín refroidi à parois épaisses, dans lequel il se liquéfie et d'où il s'écoule au fur et à mesure dans des récipients métalliques; ces récipients, dans lesquels il est expédié, sont en tôle d'acier et renferment 100 à 200 kg. du produit. Pour récupérer l'ammoniaque et la triméthylamine retenues par l'acide chlorhydrique dans lequel on a fait passer le mélange gazeux résultant de la décomposition du chlorhydrate de triméthylamine, on évapore le liquide, jusqu'à ce que son point d'ébullition soit monté à  $140^\circ$  et on l'abandonne ensuite à lui-même dans un lieu froid. Du chlorure d'ammonium se sépare par cristallisation et les eaux mères contenant du chlorhydrate de triméthylamine sont retournées dans la fabrication, pour être soumises, comme le sel primitif de triméthylamine, à la distillation.

L'éther méthylechlorhydrique est gazeux à la température ordinaire, incolore et d'une odeur éthérée. Densité 0,92 à  $15^\circ$ . Il se liquéfie à  $-22^\circ$  ou sous une pression de 8 atmosphères en un liquide très mobile. Lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état de vapeur, il produit un froid intense, qui peut aller jusqu'à  $-55^\circ$ , si l'on active l'évaporation par une injection d'air sec. Le chlorure de méthyle est employé pour la fabrication de la glace, pour la préparation des matières colorantes artificielles, ainsi que pour l'extraction des parfums des plantes odoriférantes, et on l'utilise en médecine comme anesthésique et réfrigérant local.]

L'aldéhyde,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , peut être séparée en grande quantité de l'alcool brut au moyen d'un bisulfite alcalin; traitée par l'acide chlorhydrique, elle se transforme en *paraldehyde*, qui est employée comme hypnotique.

MERCK (1900) prépare l'alcool isopropylique et la pinacone par réduction électrolytique de l'acétone en solution aqueuse acide ou alcaline. L'acétone est dissoute dans de l'acide sulfurique (ou un autre acide minéral) étendu ou bien dans une lessive alcaline diluée. On introduit la solution dans le compartiment cathodique d'un appareil à électrolyse, dont le compartiment anodique, séparé du premier par un diaphragme, contient un acide étendu ou une lessive alcaline. On peut employer comme cathodes des métaux, surtout le plomb, et le charbon, comme anodes, indépendamment du charbon, tous les métaux insolubles.

## ACIDES ORGANIQUES

**Acide acétique et vinaigre.** — L'acide acétique,  $\text{H.C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ , peut être préparé par distillation de l'acétate de sodium avec de l'acide sulfurique; mais maintenant on se sert le plus souvent de l'acétate de calcium obtenu comme il a été dit précédemment (p. 164). L'acétate de calcium sec est d'abord grillé, afin de détruire les matières empyreumatiques, et il est ensuite distillé avec de l'acide chlorhydrique ou

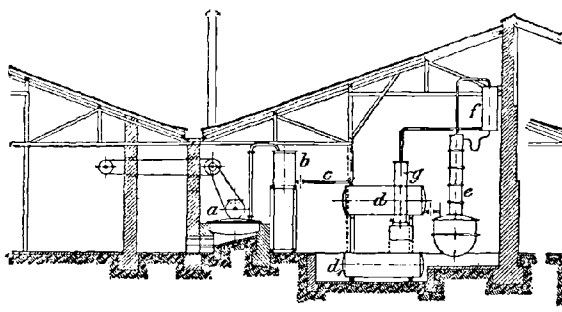


Fig. 719. — Disposition générale d'une fabrique d'acide acétique; coupe verticale.

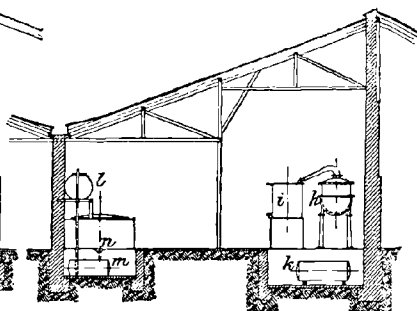


Fig. 720. — Disposition générale d'une fabrique d'acide acétique; atelier de la fabrication du vinaigre de table.

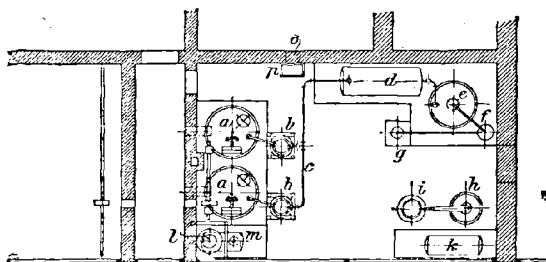


Fig. 721. — Disposition générale d'une fabrique d'acide acétique; plan.

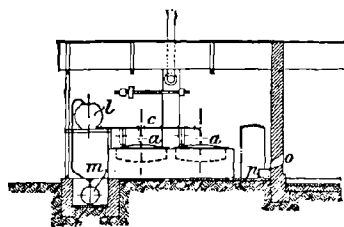


Fig. 722. — Disposition générale d'une fabrique d'acide acétique; coupe transversale.

sulfurique. Pour 100 parties d'acétate de calcium, on prend 90 à 95 p. d'acide chlorhydrique à 1,16 de densité. (Autrefois on décomposait l'acétate de plomb par l'acide sulfurique.) On obtient ainsi 40 à 42 p. 100 environ d'acide acétique; ce dernier est ensuite soumis à la distillation fractionnée dans un appareil à colonne.

Les figures 719 à 722 montrent, d'après BÜHLER (1900), la disposition d'une fabrique d'acide acétique, annexée à une usine de distillation du bois. De la touraille à acétate de calcium, le sel grillé est jeté directement, par la trémie *o*, dans le réservoir d'approvisionnement *p*, qui sert en même temps de vase mesureur pour une charge. La décomposition a lieu dans des chaudières en fonte plates *a*, avec agitateur et qui sont munies d'un trou d'homme dans leur couvercle, d'un tube abducteur, de tubes de sûreté et d'une ouverture pour l'introduction de l'acide. Du réservoir *l*, on fait couler l'acide sulfurique concentré par le conduit en plomb *c*.



Pour 100 parties d'acétate de chaux, on compte ordinairement 60 parties d'acide sulfurique. Au début, la décomposition se fait d'elle-même et il distille environ 1 p. 100 de l'acide acétique présent; il est ensuite nécessaire de chauffer doucement. L'agitateur doit être continuellement en mouvement. Les vapeurs d'acide acétique montent de *a* dans un réfrigérant en terre *b* et coulent par *c* dans un réservoir en terre *d*. L'acide brut contient encore des impuretés, comme de l'acide sulfureux, des traces d'hydrogène sulfuré, etc., provenant de la décomposition partielle de l'acide sulfurique au contact du charbon du goudron de l'acide brut; il contient en outre des substances résineuses et goudronneuses, et des principes colorants, qui sont éliminés par rectification sur du chromate de potassium. Dans ce but, on écoule l'acide du réservoir *d* dans la chaudière à rectification, on ajoute de l'eau et on rectifie. Les appareils actuellement employés donnent immédiatement un produit à 99 p. 100 et plus. *e* est la colonne, *f* le réfrigérant tubulaire avec tube de rétrogradation et *g* un second réfrigérant pour l'acide. — Pour préparer du *vinaiigre de table*, on rectifie encore l'acide dans l'appareil *h* en ajoutant du chromate de potassium et il s'écoule du réfrigérant en terre *i* un produit complètement clair, sans odeur désagréable. La chaudière *h* peut être en fonte émaillée et munie d'une enveloppe pour le chauffage. Le mouvement des liquides est produit par la pression de l'air et les monte-jus *m*, *d*, et *k*.

Pour préparer l'*acide acétique cristallisable*, on décompose l'acétate de sodium par l'acide sulfurique. On transforme la solution d'acétate de chaux en solution d'*acétate de sodium* en traitant la première par le sulfate de soude (sel de Glauber brut); la saturation est atteinte lorsqu'un échantillon clarifié par filtration ne donne plus de précipité de sulfate de calcium avec une nouvelle addition de sulfate sodique. La solution est séparée du dépôt par décantation et ce dernier est lavé jusqu'à épuisement. La concentration a lieu dans des chaudières chauffées à feu nu, jusqu'au poids spécifique de 1,3. La solution envoyée dans des cristallisoirs, laisse alors déposer en 3 à 5 jours la majeure partie de l'acétate de sodium, qui fréquemment est vendu directement sous le nom de *sel rouge*. L'eau mère est décantée, concentrée de nouveau, abandonnée à cristallisation et ainsi de suite jusqu'à épuisement; on évapore ensuite le reste et on chauffe jusqu'au rouge, afin d'obtenir du carbonate de sodium, ou bien on chauffe jusqu'à fusion, afin d'éliminer le goudron. L'acétate de soude ainsi obtenu est séparé du charbon par dissolution avec de l'eau. Des substances goudronneuses, des huiles de goudron extrêmement variées adhèrent très opiniâtrément à tous les produits de distillation. Aussi les cristaux obtenus en premier lieu ne sont-ils jamais purs. On les purifie par redissolution, concentration et cristallisation. Les cristaux sont ensuite fondus, dans une chaudière en fer, dans leur eau de cristallisation; celle-ci est évaporée et le sel chauffé, jusqu'à ce qu'on obtienne la deuxième fusion. Le sel est maintenant anhydre, et il faut prendre de grandes précautions pour ne pas le brûler.

[Pour préparer l'acétate de sodium, on peut aussi saturer directement le pyroliigneux par le carbonate sodique, opération qui doit être pratiquée très lentement dans de larges cuves, afin d'éviter le débordement du liquide, par suite d'une trop vive effervescence. La distillation, la concentration, le séchage des cristaux se font comme dans la fabrication de l'acétate de chaux. On obtient finalement un produit gris (pyrolignite de soude) analogue à l'acétate de chaux gris. Pour purifier cet

acétate de sodium impur, on le chauffe jusqu'à fusion dans une chaudière en fer munie d'un agitateur, de façon à détruire les matières goudroneuses adhérentes (frittage); l'acétate fondu est ensuite dissous à chaud dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une dissolution marquant 20 à 22° B., qui est envoyée dans des filtres-presses et abandonnée à cristallisation dans des bacs en tôle galvanisée de 50 à 60 cm. de hauteur. Les cristaux sont séparés de l'eau mère par turbinage, puis redissous et recristallisés jusqu'à ce qu'ils soient incolores.]

L'acétate de sodium obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est décomposé par l'acide sulfurique concentré dans des cornues en verre chauffées au bain de

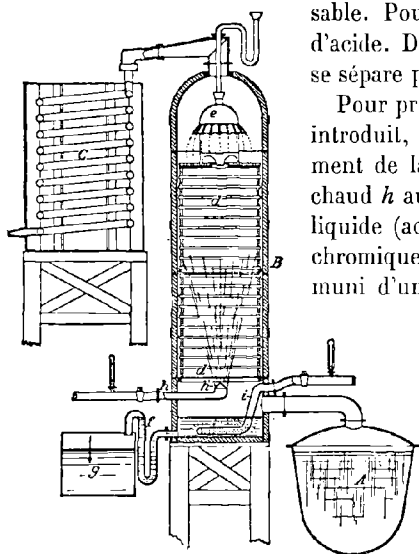


Fig. 723. — Appareil de Rohrmann pour la préparation de l'acide acétique très concentré.

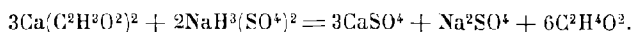
sable. Pour 92 parties de sel, on prend 98 parties d'acide. Du distillatum, l'acide acétique cristallisable se sépare par le refroidissement sous forme cristallisée.

Pour préparer de l'acide acétique à haut degré, on introduit, d'après ROHRMANN (1893), dans le soubassement de la tour à plaques B (fig. 723), un tube à air chaud *h* au-dessus de la surface de l'agent d'épuration liquide (acide sulfurique, chlorure de calcium, acide chromique) qui se rassemble sur le fond. Le tube est muni d'un capuchon *h*<sub>1</sub> conique et percé d'un grand

nombre de trous, par lesquels s'échappe l'air chaud ou la vapeur d'eau surchauffée injectée dans la tour. Les trous du capuchon sont disposés de façon que l'air ou la vapeur s'en échappe en formant un faisceau de jets et que celui-ci s'élargisse de plus en plus, jusqu'à ce que les jets viennent toucher les parois de la tour. La température est par ce moyen portée et maintenue exactement au degré qui est nécessaire pour obtenir l'acide concentré

à l'état de vapeur. En outre, pour le cas où la tour viendrait à être surchauffée, on peut injecter de l'air froid par le tube. Enfin, l'empyreume et le gaz chlore qui peuvent se trouver dans les vapeurs de l'acide acétique sont expulsés par le courant d'air, par le serpentin C, où est condensé l'acide acétique. Il y avait autrefois (1892) au-dessous du fond de la tour un dispositif de chauffage, dont la chaleur était destinée à expulser l'acide acétique absorbé par le liquide d'épuration. Ce dispositif peut être avantageusement remplacé par le tube à air chaud *i*, qui plonge directement dans le liquide et est muni en ce point de nombreuses ouvertures pour la sortie de l'air. L'air chaud injecté (ou de la vapeur d'eau sèche surchauffée) transforme l'acide acétique qui s'est liquéfié en vapeurs et l'expulse du liquide. Les tubes adducteurs d'air *h* et *i* sont munis, chacun, d'un thermomètre et de fermetures à robinet dans les points convenables.

Pour obtenir de l'acide acétique à haut degré, avec l'acétate de chaux, la RHENANIA (1901) emploie un polysulfate de sodium :



La combinaison moléculaire  $\text{NaH}^3(\text{SO}^4)^2$  produit la transformation du sel comme de l'acide sulfurique libre, mais sans exercer d'action destructrice sur sa substance organique, surtout si pendant le mélange des deux réactifs on évite un surchauffage et si l'on produit la réaction avec un réfrigérant à rétrogradation.

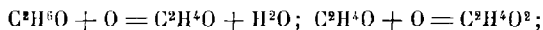
K. VON DER LINDE (1897) recommande, pour obtenir de l'acide acétique pur, de distiller dans le vide de l'acétate de calcium avec de l'acide sulfurique.

L'acide acétique (l'acide cristallisable) qui dissout, en toutes proportions, l'essence de citron, correspond à un acide avec une teneur de 99 p. 100, celui qui dissout la même essence dans la proportion de 1 : 10 a une richesse de 95 à 96 p. 100. — Les *essences de vinaigre* consistent essentiellement en des mélanges d'acide acétique (préparé avec le vinaigre de bois) avec de l'eau.

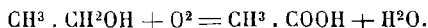
Pour préparer l'anhydride acétique, les ELBERFELDER FARBENFABRIKEN (1901), soumettent les sels de l'acide acétique à l'action simultanée du chlore et de l'acide sulfureux. 71 parties de chlore (2 atomes) et 64 parties d'acide sulfureux (un peu plus de 1 mol.) sont dirigées simultanément sur 328 parties (4 mol.) d'acétate de sodium déshydraté, qui se trouvent dans une chaudière munie d'un agitateur et d'un réfrigérant. Le courant gazeux est réglé de façon que la température à l'intérieur de la chaudière ne dépasse pas beaucoup 20° et que l'acide sulfureux soit toujours en léger excès. Les gaz sont rapidement absorbés avec formation immédiate d'anhydride acétique. La réaction terminée, on sépare de la masse pâteuse, par distillation, l'anhydride acétique produit; le rendement est excellent. Le processus se passe de la même manière si, dans l'exemple précédent, on remplace l'acétate de sodium par la quantité équivalente d'autres sels de l'acide acétique, l'acétate de calcium, par exemple.

L'acide acétique est également un produit de l'oxydation de l'alcool éthylique.

*Vinaigre*. — Le vinaigre <sup>1</sup> consiste essentiellement en un mélange d'acide acétique et d'eau. Comme on vient de le dire, l'acide acétique peut se former par oxydation de l'alcool éthylique sous l'influence de l'oxygène atmosphérique en présence de *bactéries acétigènes* (ferments acétiques); il se produit d'abord de l'aldéhyde, qui en absorbant encore un atome d'oxygène se transforme en acide acétique :



ou



46 kg. d'alcool éthylique exigent, par conséquent, 32 kg. ou 22,3 m<sup>3</sup>. d'oxygène (ou 107 m<sup>3</sup> d'air atmosphérique) pour former 60 kg. d'acide acétique pur.

Les principales bactéries acétigènes sont le *Bacterium aceti* (fig. 724), le *B. Kützingianum* (fig. 725) et le *B. Pasteurianum* (fig. 726). Des cultures pures forment promptement dans la bière des pellicules à la température de 34°. La pellicule du *B. aceti* est visqueuse, plane; celle du *B. Pasteurianum* est sèche à la surface et se plisse promptement. Le *B. Kützingianum* se rapproche plus du *Pas-*

1. Le vinaigre était connu dans l'antiquité; comme le vin et la bière deviennent facilement aigres, il est probable que cela a été le premier acide connu. La composition du vinaigre a été établie par BERZELIUS (1814). KÜTZING a le premier reconnu la nature organique de la mère du vinaigre. TURPIN (1840) a observé le premier un schyzomycète dans la fermentation acétique.

*teurianum*, mais sa pellicule s'élève beaucoup au-dessus du liquide et elle monte sur la paroi du vase (E. CH. HANSEN, 1894). Les alcools éthylique et propylique sont transformés par les deux premiers en acide acétique ou acide propionique; mais l'alcool butylique normal et l'alcool isobutylique peuvent aussi être oxydés par ces bactéries, surtout le dernier, s'il existe des conditions de nutrition favorables pour le développement des bactéries acétigènes. Les alcools méthylique et isopropylique

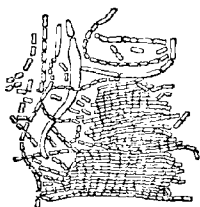


Fig. 724. — *Bacterium aceti*. 1500/l.



Fig. 725. — *Bacterium Kützingianum*. 750/l.

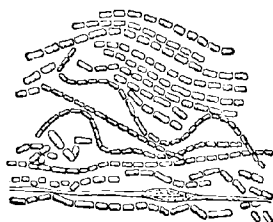


Fig. 726. — *Bacterium Pasteurianum*. 750/l.

ne sont pas attaqués par ces bactéries; l'acide acétique est facilement brûlé à l'état d'acide carbonique et d'eau par les deux espèces de bactéries; les acides propionique et butyrique ne semblent pas être attaqués.

*Fabrication du vinaigre.* — D'après l'ancien procédé (*procédé d'Orléans*), on verse dans un tonneau un hectolitre de vin. Au bout de huit jours, on en ajoute 10 autres litres et chaque semaine on répète la même opération, jusqu'à ce que le tonneau soit rempli aux deux tiers. Quatorze jours environ après la dernière addition de vin, tout le vin est transformé en vinaigre. On soutire la moitié du contenu du tonneau et on recommence à ajouter du vin et à soutirer le vinaigre fait, et cela sans interruption. Le vinaigre ainsi obtenu se distingue par un arôme très agréable. Mais comme ce procédé ne donne qu'un faible rendement, que n'a pas beaucoup augmenté le perfectionnement apporté par HENGSTENBERG (1885), il n'est plus que peu employé<sup>1</sup>.

Dans la méthode désignée sous le nom de *fabrication rapide du vinaigre* (ou *procédé allemand*), on se sert de tonneaux ayant généralement 2 à 4 m. de hauteur et un diamètre de 1 à 1,30 m. A 20 ou 30 cm. au-dessus du fond, on pratique autour du tonneau 6 trous, également distants les uns des autres, d'un diamètre de 3 cm. environ et inclinés de haut en bas et de dehors en dedans. A environ 33 cm. au-dessus du fond, se trouve un faux-fond percé de trous, comme un crible, sur lequel on dispose des copeaux de hêtre et qui remplissent le tonneau jusqu'à 13 ou 20 cm. environ au-dessous du bord supérieur. Lorsque ces tonneaux ont été chargés avec les copeaux secs, on verse sur ceux-ci de l'esprit de vinaigre chaud. Les tonneaux acidifiés restent couverts pendant 24 heures, afin que la vapeur du vinaigre pénètre le plus possible le bois. A 18-24 cm. au-dessous du bord supérieur se trouve une cloison en bois percée de petits trous. Afin que le liquide à acétifier s'écoule en filets minces sur les copeaux, les trous sont souvent munis de ficelles qui

1. La lumière solaire directe empêche le développement du *Mycoderma aceti*, et par suite aussi la fermentation acétique. Seuls, les rayons lumineux chimiques (du bleu au violet) empêchent la formation du vinaigre, tandis que les rayons du rouge au jaune ne sont pas nuisibles.

débordent en dessous d'environ 3 cm. et sont munies de nœuds, à l'aide desquels elles sont retenues au-dessus de l'orifice supérieur des trous; ces ficelles absorbent par capillarité le liquide alcoolique et le laissent goutter par leur extrémité inférieure sur les copeaux de hêtre; la distribution du liquide à acétifier peut aussi être effectuée à l'aide d'une roue de SEGNER, qui donne de meilleurs résultats. L'air dépouillé d'oxygène, qui a traversé les copeaux après avoir pénétré dans le tonneau par les trous pratiqués dans la paroi de celui-ci, se dégage par des trous qui se trouvent dans le couvercle du tonneau.

Lorsque les tonneaux sont chargés et acidifiés, on verse le liquide alcoolique préparé pour l'acétification (le plus souvent de l'eau-de-vie, mêlée avec un peu d'extrait de malt, de la bière ou du vin). Le liquide qui s'écoule du premier tonneau arrive dans le second, d'où il sort sous forme de vinaigre fait, si la richesse alcoolique du liquide à acétifier ne dépassait pas 3 ou 4 p. 100. La température la plus favorable pour l'acétification (à l'intérieur des tonneaux) est celle de 35° environ<sup>1</sup>. Par suite de l'évaporation d'une certaine quantité d'alcool, d'aldéhyde et d'acide acétique, il y a une perte d'environ 10 p. 100 qui, dans les fabriques mal dirigées, peut même s'élever jusqu'à 40 p. 100.

[Dans le *procédé luxembourgeois*, dû à MICHAELIS, on emploie des *acétificateurs rotatifs*, remplis en totalité de copeaux de hêtre et à moitié ou seulement au tiers du liquide à acétifier. On fait tourner chaque tonneau à des intervalles plus ou moins éloignés, ordinairement six fois par jour, de façon à éliminer la couche adhérente aux copeaux et à la remplacer par de nouveau liquide. Un courant d'air, arrivant par une ouverture de 15 mm. de diamètre percée suivant l'axe du tonneau dans le fond antérieur et sortant par une soupape à obturateur placée au sommet du tonneau, près du fond postérieur<sup>2</sup>, circule dans la masse des copeaux et y porte l'oxygène nécessaire. On réalise ainsi une augmentation considérable de surface, sans avoir à craindre une évaporation trop grande.]

Dans le *procédé d'AGOBET (procédé d'Orléans rapide)*, la circulation de l'air est produite par la contraction résultant de la transformation de l'alcool en acide acétique. Un tonneau de 10 hectolitres, pouvant tourner autour de son axe, a ses deux fonds percés d'un trou central de 4 cm. de diamètre et reliés entre eux par un tube horizontal en osier de 12 cm. de diamètre; ce tube porte en son milieu deux tubes de même diamètre disposés en croix sur lui et joignent les parois du tonneau. Après avoir entassé autour de ce tube les copeaux de hêtre, on acidifie ces derniers avec 150 litres de vinaigre à 8°, puis on verse dans l'appareil un liquide alcoolique à 8° jusqu'à ce que le niveau arrive à 2 cm. au-dessous du trou central. On fait alors subir au tonneau une révolution entière, et on recommence cette manœuvre toutes les deux heures, pendant la première journée. On rétablit le

1. Les vers appartenant à la classe des nématodes, comme l'*Anguillula aceti*, vivent de préférence dans le vinaigre (même à 6-9 p. 100), ainsi que sur les fruits, dans l'eau, etc. Leur présence dans le vinaigre d'alcool s'explique par ce fait qu'ils s'établissent volontiers dans les tonneaux à vinaigre entre les copeaux; la teneur en alcool de l'esprit servant à la préparation du vinaigre n'est dangereuse pour eux que lorsqu'elle s'élève à plus de 40 à 42,5 p. 100. La température la plus favorable pour le développement de l'anguille du vinaigre est entre 16 et 30°, il ne lui faut que très peu d'eau et peu de lumière.

2. [AGOBET adapte dans l'orifice de sortie de l'air un tube siphon, avec retour dans l'appareil des vapeurs condensées.]

niveau du liquide avec le liquide à acétifier, puis on chauffe le local à la température de 30° et à partir de ce moment on fait faire au tonneau une révolution complète matin et soir, jusqu'à ce que le thermomètre dont il est muni marque 25°. Arrivé à ce point, on fait trois révolutions et on abaisse la température du local à 25°; lorsque le thermomètre marque 28°, on fait une révolution et on maintient l'air extérieur à 20-22° jusqu'à la fin de l'acétification. On soutire alors tout le vinaigre et on le remplace avec un nouveau liquide alcoolique.]

Suivant le procédé imaginé par PASTEUR, on sème le champignon du vinaigre sur un liquide composé d'eau, à laquelle on ajoute 2 p. 100 d'alcool et 1 p. 100 de vinaigre et qui contient en outre une petite quantité de phosphates de potassium, de calcium et de magnésium. La petite plante se développe et couvre bientôt la surface du liquide. En même temps, l'alcool s'acidifie. Lorsque la moitié de l'alcool est transformée en vinaigre, on ajoute chaque jour de l'alcool par petites portions ou du vin ou de l'alcool mélangé avec de la bière. Dès que l'action commence à devenir soit faible, on attend que l'acidification de l'alcool encore contenu dans le liquide soit complète. On soutire alors le vinaigre et l'on recueille les petites plantes pour les laver et les utiliser de nouveau. Ce procédé ne donnant qu'un faible rendement ne s'est que peu répandu.

[De toutes les méthodes de fabrication du vinaigre qui viennent d'être décrites, c'est l'ancien procédé d'Orléans qui donne le meilleur produit; les procédés de MICHAELIS et d'AGOBET, qui permettent aussi l'acétification du vin, fournissent un vinaigre moins fin, mais leur rendement est supérieur. Avec la méthode allemande, le procédé se prête mal à l'acétification du vin et des liquides très chargés en extraits; enfin, cette méthode, dont le rendement est relativement très faible, n'est que très peu répandue.]

La propriété (découverte par DÖBEREINER) que possède le *noir de platine* de transformer complètement et en très peu de temps les vapeurs alcooliques en acide acétique a été appliquée plusieurs fois en grand, à titre d'essai, pour préparer l'acide acétique. Actuellement, ce procédé n'est plus nul part employé.

**Acide formique et aldéhyde formique.** — L'*acide formique*,  $H.CHO^2$ , qui est un élément naturel des fourmis, était autrefois obtenu par chauffage de l'acide oxalique avec de la glycérine; mais maintenant il est plus avantageux, d'après GOLDSCHMIDT (1896), de le préparer à l'état de *formiate* en traitant des alcalis sous pression par l'oxyde de carbone. Des expériences ont montré que la transformation se fait très bien même sous une pression de 2 atmosphères. A 6-7 atmosphères, l'absorption de l'oxyde de carbone par l'hydrate de soude est complète à 150-170° au bout de 6 heures environ. La masse résultant de la réaction offre une teneur en formiate de soude égale à la quantité prévue par la théorie.

[L'*aldéhyde formique* (formaldéhyde, formol, formaline, méthanol),  $H.CHO$ , a acquis depuis quelque temps une grande importance, à cause de ses propriétés antiseptiques. L'aldéhyde formique peut exister à l'état gazeux, à l'état de solution diluée et à l'état liquide au-dessous de  $-21^\circ$ ; à l'état de solution à 30-40 p. 100, elle constitue un liquide incolore, sirupeux, d'une odeur piquante.

Pour préparer l'aldéhyde formique, d'après TRILLAT, on fait passer un courant d'air comprimé chargé de vapeurs d'alcool méthylique à travers un tube en cuivre chauffé extérieurement et contenant un rouleau de toile métallique; l'alcool méthy-

lique est ainsi oxydé :

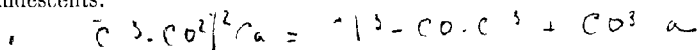


Les produits de l'oxydation se rendent dans un réfrigérant tubulaire autour duquel circule de l'eau et de là ils passent dans un serpentín entouré d'eau froide et ensuite dans des récipients placés également dans de l'eau et dans lesquels s'achève la condensation. Le produit obtenu consiste en un mélange d'eau, d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique et de petites quantités d'acide acétique et d'acide formique. Cette solution renferme 40 p. 100 environ de formaldéhyde. On peut, par des distillations fractionnées, en éliminer l'alcool méthylique et concentrer ensuite la solution au moyen du sulfate de cuivre ou de l'acétate de sodium anhydre, mais seulement jusqu'à 52 p. 100, parce que si l'on cherche à pousser plus loin la concentration, la formaldéhyde se polymérise.

Pour produire des vapeurs de formaldéhyde, afin de désinfecter des locaux contaminés, on se sert de différents appareils, et notamment d'un autoclave qui est mis, au moyen d'un tube de dégagement, en communication avec le local à désinfecter et dans lequel est chauffé, sous une pression de 3 atmosphères, un mélange de 1 kg. de solution de formol à 40 p. 100 et d'une solution sirupeuse de 200 gr. de chlorure de calcium dans 200 gr. d'eau. A l'aide de cet appareil, on évite complètement la polymérisation qui se produit aussitôt que la concentration de la solution de la formaldéhyde dépasse 40 p. 100.]

**Acétone.** — L'acétone,  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3$ , se rencontre dans l'esprit de bois (p. 164). On la prépare en soumettant l'acétate de chaux à la distillation sèche à une température de 300-400 , en procédant de la manière suivante, d'après B HLER (1900).

De la touraille où il a été grillé, l'acétate de calcium est déversé au moyen d'une trémie dans un vase mesureur et de là il est amené aux chaudières de distillation *a* (fig. 727 à 732); celles-ci sont en fonte et assez plates. A la place du bain de plomb fréquemment employé pour le chauffage, il est préférable de faire passer dans les chaudières à décomposition, à travers un serpentín, de la vapeur d'eau surchauffée à 500-550 . L'acétone est expulsée, après quoi les vapeurs traversent d'abord un collecteur de poussières et un collecteur de goudron *a*, d'où elles passent dans le réfrigérant *b*, où elles sont liquéfiées. On laisse couler le distillatum dans un monte-jus *c*, on refoule ensuite l'acétone brute dans un bac de clarification *d* et on ajoute de l'eau pour séparer les huiles de goudron. On décante celles-ci en *e*, tandis que l'acétone diluée est envoyée en *f*, d'où on l'écoule dans la chaudière *g*, afin de la soumettre à la première rectification sur une lessive de soude. On sépare les produits de tête et de queue d'avec le produit moyen, en les recueillant dans les récipients *i* et *k*. Les premiers retournent à la chaudière *g*, le dernier est rectifié dans une deuxième chaudière *l*, sur du permanganate de potassium. Les huiles ac tonif res recueillies en *e* sont distillées avec de l'esprit de bois et utilisées pour la dénaturation. Le résidu est brûlé ou employé comme huile de goudron. Pour hâter l'expulsion des vapeurs de la chaudière *a*, on fait communiquer celle-ci avec un exhausteur *n*, qui aspire les vapeurs de *a* par *o* et les refoule par *q* dans une chambre à poussières. *h* et *m* sont les réfrigérants de *g* et de *l*. — BAUSCHLICHER (1895) mélange préalablement l'acétate de chaux avec de la magnésie; SQUIBB (1895) fait passer des vapeurs d'acide acétique à travers des tubes incandescents.



[E. BARILLOT emploie pour la préparation de l'acétone une chaudière-distillatoire en fonte (fig. 733). Cette chaudière, qui est munie d'un agitateur à palettes verti-

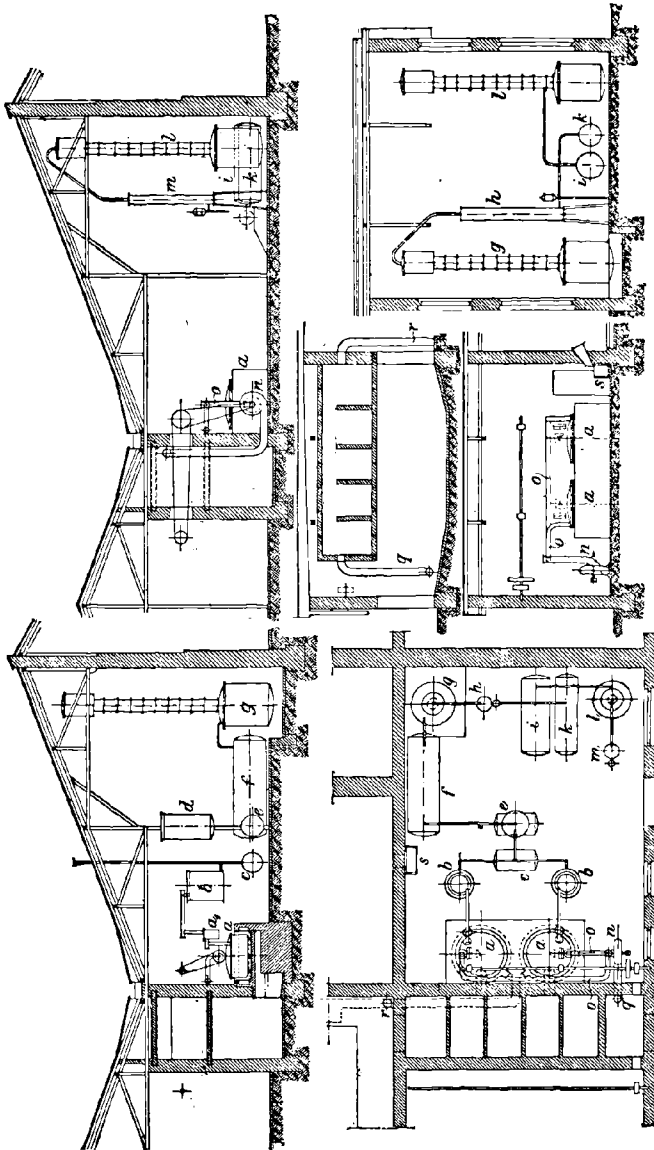


Fig. 727 à 732. — Disposition générale d'une usine pour la fabrication de l'acétone.

cales, faisant 4 tours environ par minute, est mise en communication avec un réfrigérant. L'acétate de calcium chargé dans la chaudière est chauffé graduellement au feu de bois. Le distillat noirâtre est étendu d'un tiers d'eau et ensuite redistillé dans un alambic simple à vapeur. On obtient ainsi de l'acétone à 90°



environ. Il faut avoir soin de séparer les queues laiteuses contenant les acétone supérieures.]

La préparation de l'acétone pure, comme celle qui est exigée pour la fabrication des poudres sans fumée (voy. t. I, p. 808), nécessite des colonnes séparatrices d'un fonctionnement parfait et une connaissance spéciale de leur conduite, parce que les matières mélangées à l'acétone ont presque les mêmes points d'ébullition. Les vapeurs d'acétone sont combustibles, et explosibles lorsqu'elles sont mélangées avec de l'air. Le foyer est établi en dehors du bâtiment de la fabrique ou bien on sépare les chaudières des autres dispositifs.

[L'acétone destinée à la préparation du chloroforme et de l'iodoforme doit également être très pure (voy. p. 173 et 174).]

Avec 100 kg. d'acétate de chaux, on obtient en général 24 à 23 kg. d'acétone brute ou 20 à 22 kg. d'acétone pure. La fabrique représentée par les figures 727 à 732 suffirait pour le traitement de 360 000 kg. d'acétate de calcium, le travail de chaque chaudière à décomposition étant achevé en 8 à 10 heures.

L'acétone est un liquide incolore, d'une odeur étherée et entrant en ébullition à 56°. Sa densité à 0° est égale à 0.814. Elle se dissout dans l'eau en toutes proportions, ainsi que dans l'éther et l'alcool<sup>1</sup>.

**Acide butyrique.** — On obtient l'acide butyrique,  $\text{H.C}^4\text{H}^7\text{O}^2$ , en faisant fermenter une solution de sucre. Firz (1882) dissout 180 gr. de sucre dans 6 litres d'eau; il ajoute 0,1 gr. de phosphate de potassium, 0,02 gr. de sulfate de magnésium, 1 gr. de chlorure d'ammonium et 70 gr. de chlorure de calcium, il chauffe à 110°, laisse refroidir et fait un ensemencement de *Bacillus butylicus*; il obtient ainsi 42 gr. d'acide butyrique pur.

[1. Le produit désigné sous le nom d'huile d'acétone, qui est un mélange d'acétone, de méthylacétone et d'acétone supérieures, est employé en Suisse pour la dénaturation de l'alcool. L'huile d'acétone est obtenue comme produit secondaire de la préparation de l'acétone et seulement en faibles quantités; mais, suivant A. et P. Buisson, les eaux de dessuintage de la laine, traitées de la manière suivante, peuvent fournir de grandes quantités d'huile d'acétone. Ces eaux, qui renferment un mélange d'acide gras et marquent 11-12° B., sont abandonnées à elles-mêmes pendant quelques jours dans des citernes spéciales, où elles subissent une fermentation. Après élimination de l'ammoniaque, par ébullition et addition d'acide sulfurique, afin de mettre les acides volatils en liberté, elles sont distillées au moyen d'un courant de vapeur; le distillat obtenu, qui renferme les acides gras, est saturé avec de la chaux, puis évaporé à siccité; et le résidu, consistant en un mélange de sels calcaires à acides gras volatils, est soumis à la distillation sèche. Le produit ainsi obtenu représente 40-50 p. 100 du poids des sels de chaux employés; 1 m<sup>3</sup> d'eau de dessuintage à 11° B. fournit environ 15 litres d'huile d'acétone. Celle-ci constitue un liquide légèrement coloré et d'une odeur pénétrante; sa densité est égale à 0,832; elle est soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool.]

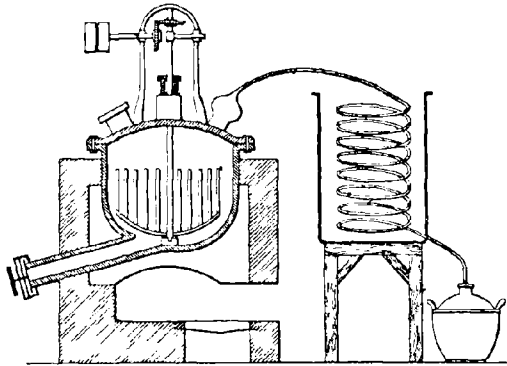


Fig. 733. — Appareil de Barillot pour la fabrication de l'acétone.

L'éther butyrique est employé dans la parfumerie comme essence de rhum ou de cognac, etc.

L'acide valérianique,  $H.C^3H^9O^2$ , dont les éthers éthylique et amylique sont très employés comme *essences de fruits* (essence de pommes), est généralement préparé par chauffage de l'alcool amylique avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. Ou bien on chauffe 40 parties d'alcool amylique avec 100 parties de permanganate de potassium en solution concentrée.

**Acide oxalique.** — L'acide oxalique,  $H^2.C^2O^4$ , que l'on rencontre dans plusieurs plantes (*Oxalis*), est préparé en grand par fusion de sciure de bois avec de la potasse caustique. Les mélanges de potasse et de soude donnent des rendements moins bons. THORN (1873) a mélangé 50 parties de sciure de bois avec 100 parties d'hydrate alcalin (sous forme de lessive à 42° B.) et il a chauffé le mélange sous une couche épaisse de 1 cm., en agitant avec soin; il a obtenu les rendements suivants :

Proportions de KHO et de NaHO.	Température. Degrés.	Acide oxalique. p. 100
0 : 100	200-220	33,14
10 : 90	230	58,36
20 : 80	240-250	74,76
30 : 70	240-250	76,77
40 : 60	240-250	80,57
60 : 40	240-250	80,68
80 : 20	245	81,24
100 : 0	240-250	81,23

Les expériences effectuées avec la sciure de différents bois ont montré que les bois mous fournissent la matière la plus convenable. En chauffant 50 parties de bois avec 40 parties de KOH et 60 parties de NaOH en couches minces, on a obtenu les résultats suivants :

	Teneur en eau p. 100.	Acide oxalique p. 100.	Acide oxalique rapporté au bois desséché à 100° p. 100.
Sapin.....	15,0	80,5	94,70
Pin.....	15,0	80,5	94,70
Peuplier.....	14,0	80,1	93,14
Hêtre.....	8,6	79,0	80,43
Chêne.....	6,5	75,1	83,42

[La sciure de bois, préalablement lessivée sous pression à la température de 130°, avec une solution de soude caustique à 10 p. 100, est d'abord réduite en une pâte avec la lessive de potasse dans un cylindre muni d'un agitateur; on emploie ordinairement pour 100 parties de sciure 250 à 300 parties de potasse caustique, sous forme de solution à 38-40° B. La pâte obtenue est ensuite amenée dans un autre cylindre placé dans un four et chauffé au rouge sombre; ce cylindre tourne autour de son axe et renferme une vis d'Archimède qui se meut en sens inverse. Cette dernière conduit la pâte d'un bout à l'autre du cylindre, d'où elle sort sous forme d'une masse poreuse; celle-ci est ensuite lessivée avec de l'eau, la solution est bouillie avec un lait de chaux et l'oxalate de calcium ainsi formé est décomposé par l'acide sulfurique.]

CAPITAINE (1895) fond 40 parties d'hydrate de soude, 20 parties de sciure de bois et 1,5 partie d'huile minérale. La fusion est continuée jusqu'à ce que, à 200°, il ne se dégage plus d'hydrocarbure, pas même au contact d'eau ou de vapeur d'eau. La masse se solidifie bientôt et elle est ensuite traitée encore plusieurs fois au-dessous de 200° par l'eau ou la vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'elle ait pris une couleur claire. Elle contient alors 42-43 p. 100 d'acide oxalique, ce qui correspond à 140 parties d'acide oxalique pour 100 parties de sciure de bois. ZACHER (1899) chauffe dans le vide de la sciure de bois avec une lessive de potasse.

D'après MERZ (1882), on obtient en chauffant rapidement du formiate de sodium au-dessus de 400°, autant que possible à l'abri du contact de l'air, une masse saline, qui, outre du carbonate de sodium, contient 70 p. 100 et plus d'oxalate.

D'après GOLDSCHMIDT (1900), on mélange intimement du formiate de sodium avec du carbonate de soude (voy. p. 186) : 4 parties de formiate cristallisé et 5 p. de soude. Le mélange est placé dans un ballon de verre, si l'on opère sur de petites quantités, ou dans des vases en fer munis d'agitateurs, s'il s'agit de traiter de grandes quantités, et ces vases sont chauffés dans un bain, dont la température est à 400-410°. Il est nécessaire d'opérer à l'abri du contact de l'air, d'autant plus que cela permet d'économiser l'hydrogène qui se dégage et de le faire passer à travers de l'eau, afin d'observer la marche de la réaction. Le gaz qui se dégage peut dans certaines circonstances être recueilli et utilisé. Les oxalates alcalins ainsi obtenus sont ensuite traités en vue de la préparation de l'acide oxalique.

Les oxalates les plus importants sont l'*oxalate acide de potassium (sel d'oseille)* et l'*oxalate de potassium et d'antimoine*,  $\text{Sb}(\text{C}^2\text{O}^*\text{K}^3).6\text{H}^2\text{O}$ , qui est employé comme succédané de l'émétique dans l'impression des tissus.

**Acide lactique.** — On obtient l'acide lactique,  $\text{H}.\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^3$ , en faisant fermenter du sucre avec du fromage, ou mieux, d'après le procédé KILIANI, en chauffant du sucre interverti avec une lessive de soude. JAQUEMIN (1891) recommande, pour obtenir l'*acide lactique de fermentation*, une infusion de malt préparée à 50°; la température est ensuite élevée à 65° et enfin le liquide est chauffé à l'ébullition. On ajoute ensuite au moût une solution de maltose ou de glucose ou du jus de betterave clarifié, puis on mélange du carbonate de calcium et on fait un ensemencement de ferment lactique pur. La fermentation a lieu à 45° dans des cuves couvertes d'une toile à tissu serré ou bien dans des vases disposés de façon qu'il pénètre une quantité suffisante d'air filtré. La fermentation achevée, on précipite les matières albuminoïdes encore présentes au moyen du tannin et on sépare le lactate de calcium par évaporation et cristallisation. Le *lactate d'antimoine* est employé comme mordant dans la teinture, à la place de l'émétique.

**Acide tartrique**,  $\text{H}^2.\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ . — L'acide tartrique droit est le seul important au point de vue technique. [Les *matières premières* de la fabrication de l'acide tartrique sont le *tartre brut* et les *lies*, auxquels il faut aussi ajouter les *vinasses* (résidus de la distillation des vins), qui depuis quelque temps sont aussi employées à la préparation de l'acide tartrique. Toutes ces matières renferment l'acide tartrique à l'état de *bitartrate de potassium* (crème de tartre) et de *tartrate de calcium*. On désigne dans le commerce sous le nom de tartre brut, trois produits différents : 1° les *tartres rouges* et *blancs*, tels qu'on les extrait des tonneaux qui contenaient du vin rouge ou blanc; 2° les *cristaux d'alambics* recueillis au fond des chaudières

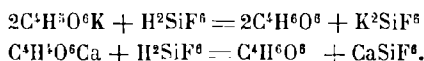
où l'on a distillé le vin en vue de la fabrication de l'eau-de-vie; 3° les cristaux de *lies*, que l'on obtient en traitant les lies par l'eau bouillante et faisant cristalliser la dissolution. Les deux derniers produits sont plus riches en bitartrate de potassium que les tartres rouges et blancs, qui souvent renferment de grandes quantités de tartrate de calcium. Mais lorsque les vins ont été plâtrés, la quantité du bitartrate de potassium est considérablement diminuée, le sel potassique étant en partie remplacé par du tartrate de calcium. La richesse en crème de tartre des tartres des différents pays oscille entre 67 et 92 p. 100; celle en tartrate de calcium peut s'élever jusqu'à 40 p. 100 et alors la proportion de la crème de tartre descend à 23 ou 30 p. 100. Les lies renferment de 27 à 34 p. 100 d'acide tartrique, et la teneur des vinasses en crème de tartre s'élève en moyenne à 4 kg. par hectolitre].

Pour préparer l'acide tartrique on procède de la manière suivante : Dans de grandes cuves munies d'agitateurs en fer revêtu de plomb ou en bois, on délaye la crème de tartre brute avec de l'eau et on fait bouillir, en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique; la crème de tartre est ainsi en partie dissoute. Pour 500 kg. de crème de tartre brute, on emploie, d'après HÖBLING (1896), environ 4-5 m<sup>3</sup> d'eau et 110-120 kg. d'acide chlorhydrique brut à 20-22° B. Au mélange bouillant on ajoute un lait de chaux, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur le liquide ne produise plus qu'une faible effervescence au contact de craie léviguée. Le liquide contient maintenant du tartrate de chaux sous forme d'un précipité et en dissolution du tartrate neutre de potasse, avec une petite quantité de bitartrate potassique, et enfin une quantité de chlorure de potassium correspondant à l'acide chlorhydrique ajouté. Afin de convertir aussi le tartrate neutre de potassium en tartrate de chaux, on ajoute au liquide une quantité de sulfate de calcium suffisante pour produire la transformation et l'on fait bouillir pendant 1,5-2 heures, ou bien on mélange avec une solution de chlorure de calcium, de façon à former du chlorure de potassium et du tartrate de calcium. On précipite le reste de l'acide tartrique par le carbonate de chaux. Le tartrate de chaux précipité est lavé avec de l'eau et décomposé par l'acide sulfurique; la solution d'acide tartrique clarifiée par passage au filtre-pressé est évaporée à 30° B. environ, afin de séparer autant que possible le sulfate de calcium. La solution claire est maintenant de nouveau évaporée dans des appareils à vide et abandonnée à la cristallisation.

[CH. GLADYSZ, de Marseille, a indiqué (1885) pour la *préparation du tartrate de calcium* le procédé suivant : Les tartres et les lies desséchés réduits en poudre fine sont mis en suspension dans de l'eau ou dans l'eau mère d'une opération précédente; ils sont ensuite traités à froid, dans un vase en plomb muni d'un agitateur, par un courant d'acide sulfureux, jusqu'à ce que toutes les bases qui étaient combinées à l'acide tartrique soient en solution sous forme de bisulfites, ainsi que l'acide tartrique lui-même. La solution séparée du résidu, puis chauffée à 100°, laisse déposer du tartrate de calcium à l'état cristallin, tandis que de l'eau mère isolée de ce dernier le bitartrate se sépare par le refroidissement. Le bitartrate de potassium dissous dans l'eau bouillante, puis mélangé avec une solution de sulfite de calcium, donne du tartrate de calcium insoluble dans la solution d'acide sulfureux et du sulfite de potassium soluble. Pour transformer graduellement le bitartrate de potassium en tartrate de calcium, on sature 1 équivalent de l'acide du premier avec de la chaux et il se forme alors du tartrate de calcium insoluble et du tartrate neutre de

potassium soluble. De la solution de ce dernier, d'abord convenablement concentrée, on précipite du bitartrate de potassium au moyen d'un courant de gaz sulfureux, tandis que du sulfite de calcium reste en solution. Le bitartrate de potassium est ensuite traité de nouveau par la chaux caustique, comme il a été déjà dit, de façon à le transformer en tartrate de chaux et tartrate de potassium, et ainsi de suite jusqu'à conversion complète du bitartrate de potassium en tartrate. Le sulfite de potassium obtenu de l'une ou de l'autre manière est transformé en potasse caustique au moyen d'hydrate de chaux et en même temps l'acide sulfureux est régénéré. — Pour obtenir le tartrate de calcium avec les *vinasses*, on traite celles-ci à chaud par un lait de chaux, afin de précipiter l'acide tartrique du bitartrate de potassium à l'état de tartrate de calcium; pour séparer de ce dernier des matières étrangères qui altèrent sa pureté, on le traite par l'acide sulfureux, puis on filtre la dissolution, après quoi on le chauffe dans un bac en plomb; l'acide sulfureux qui se dégage est employé à un nouveau traitement et le tartrate de calcium déposé, après avoir été passé au filtre-pressé, est décomposé par l'acide sulfurique.

D'après le procédé de préparation de l'acide tartrique proposé par G. SCARLATA (1899), le tartrate acide de potassium et le tartrate de calcium des tartres bruts sont décomposés par l'acide fluosilicique, avec formation d'acide tartrique et des fluosilicates correspondants :



L'acide tartrique et le fluosilicate de calcium, tous deux solubles, restent dans le liquide clair, tandis que le fluosilicate de potassium se précipite en grande partie et en évaporant la solution on en précipite les dernières portions. Il ne reste plus par conséquent qu'à éliminer le fluosilicate de calcium, ce que l'on fait en ajoutant une quantité équivalente d'acide sulfurique, plus un léger excès, afin de faciliter la cristallisation ultérieure de l'acide tartrique. On concentre, pour favoriser le dépôt du sulfate de calcium, des matières organiques et des dernières traces de fluosilicate de potasse, puis on décante le liquide clair contenant l'acide tartrique en dissolution et on l'abandonne à cristallisation.]

La *production* annuelle de l'acide tartrique s'élève actuellement à 4300 tonnes ainsi réparties :

France.....	300 tonnes
Allemagne.....	800 —
Autriche-Hongrie.....	500 —
Italie.....	200 —
Angleterre.....	1 300 —
États-Unis.....	1 200 —

et représentant une valeur de 20 à 25 millions de francs <sup>1</sup>.

1. [Actuellement, suivant G. SCARLATA, la fabrication de l'acide tartrique est presque localisée en Angleterre, aux États-Unis et en Allemagne, alors que les pays viticoles ne possèdent que quelques fabriques de peu d'importance. On se borne au traitement des matières premières produites sur le lieu même, à moins qu'on ne préfère, ce qui est le cas le plus général, en accumuler de grandes quantités que l'on expédie aux usines étrangères.]

L'*acide tartrique* est employé dans la teinture et l'impression des tissus, ainsi qu'en photographie; on s'en sert aussi pour la fabrication des boissons gazeuses, et en médecine on en fait également usage soit à l'état libre, soit sous forme d'émétique (tartrate d'antimoine et de potassium), de crème de tartre, etc. Celle-ci (tartre purifié, cristaux de tartre) est également employée dans la teinture et l'impression des tissus.

**Acide citrique.** — [L'*acide citrique*,  $H^3.C^6H^2O^7$ , se rencontre dans le jus d'un grand nombre de fruits, tels que les citrons, les oranges, les limons, les cédrats, les bigarades, les groseilles, les framboises, les tomates, etc. On se sert pour sa préparation industrielle du jus de trois espèces du genre *Citrus* : le citron (*Citrus limonium*), la bergamote et le limettier (*Citrus limetta*); mais comme cette préparation n'a pas lieu dans les pays qui produisent ces fruits, le jus extrait par expression au moyen de presses à vis est d'abord concentré avant son expédition aux fabriques qui doivent le traiter<sup>1</sup>. En Sicile, cette concentration se fait par chauffage du jus dans une chaudière jusqu'à ce qu'il marque, étant refroidi, 60 degrés à un arcomètre spécial appelé *citromètre* (= un poids spécifique de 1,2394); il offre alors l'aspect d'une liqueur sirupeuse, de couleur brun foncé. Le jus concentré bouillant est ensuite versé sur une toile et le liquide filtré est reçu dans les pipes ou tonneaux, qui servent à le transporter. Le jus de citron concentré renferme par litre 415 à 416 gr. d'acide cristallisé; le jus concentré de bergamote n'en contient en moyenne que 317 gr.; le jus de limettier concentré provenant de Montserrat est très différent des deux premiers, c'est un fluide très épais et visqueux, d'une densité moyenne de 1,32; il contient environ 578 gr. d'acide par litre.

La *préparation de l'acide citrique* avec le jus concentré de citron est effectuée de la manière suivante : Dans un réservoir en maçonnerie de 100 hectolitres de capacité, muni d'un agitateur mécanique et d'un serpentín, on verse 20 hectolitres de jus et 80 hectolitres d'eau froide, on agite vivement en faisant circuler de l'eau froide dans le serpentín, de façon à abaisser la température à 5°; après une agitation de 10 minutes, on ajoute 50 litres d'extrait de sumac à 10° B., dont le tanin achève la précipitation des matières mucilagineuses et extractives. On sépare le précipité ainsi produit au moyen d'un filtre-pressé, et on envoie la liqueur claire dans une cuve en bois de 20 hectolitres munie d'un serpentín à vapeur, au moyen duquel on la porte à l'ébullition, après quoi on la sature avec un lait de chaux (formé avec 45 kg. de chaux vive, ou 57 kg. de chaux éteinte par 100 kg. d'acide citrique contenu dans la liqueur), que l'on verse lentement et en agitant. Il se forme alors un précipité de *citrate de calcium*, que l'on isole du liquide bouillant au moyen d'un filtre-pressé et qu'après trois lavages successifs à l'eau bouillante (10 minutes), à l'eau tiède (10 minutes) et à l'eau froide (5 minutes), on retire du filtre pour le décomposer par l'acide sulfurique.

A cet effet, on délaye les pains de citrate de calcium avec 15 hectolitres d'eau froide dans une cuve munie d'un agitateur et d'un serpentín à vapeur, puis, en agitant vivement en chauffant, on ajoute par petites portions, 400 litres d'un mélange

1. [Le jus de citron, qui est surtout employé, vient de la Sicile et de l'Espagne; le suc de bergamote, préparé sur la côte de Calabre, est expédié de cette partie de l'Italie ou de Messine; enfin, le suc de limettier provient de Montserrat et de la Dominique (Petites Antilles) et des îles Sandwich.]

de 1 volume d'acide sulfurique et de 5 volumes d'eau ; après une ébullition de 10 à 15 minutes, on supprime la vapeur et on continue d'agiter pendant une demi-heure, après quoi on envoie la liqueur trouble au filtre-pressé ; lorsqu'il ne s'écoule plus rien, on lave le sulfate calcaire avec de l'eau bouillante (200 litres), que l'on réunit au liquide clair. Celui-ci contient l'acide citrique avec un peu d'acide sulfurique et de matières extractives ; on l'évapore dans de grands bacs en bois doublés de plomb, chauffés à la vapeur et de façon à ce que la température ne dépasse pas 70° ; lorsque la concentration a été ainsi poussée jusqu'à 46° B., et que la majeure partie du sulfate calcaire retenu par la liqueur est déposé, on siphonne celle-ci dans un autre bac semblable, où l'on continue l'évaporation, jusqu'à production d'une pellicule à la surface du liquide. On fait alors passer celui-ci dans de grands cristallisoirs en bois, où on l'abandonne pendant 2 jours ; l'eau mère est alors décantée et les cristaux, qui sont jaune brun, sont essorés. Les eaux mères rassemblées de tous les cristallisoirs, sont de nouveau évaporées et abandonnées à cristallisation pendant 24 heures ; les nouveaux cristaux ainsi obtenus sont plus colorés que les premiers, et pour cela on les recueille à part. On évapore encore l'eau mère de ces seconds cristaux, afin d'obtenir une troisième cristallisation, qui est encore moins pure. La dernière eau mère est ajoutée au jus de citron.

Afin de purifier les cristaux obtenus, on les dissout à l'ébullition dans deux fois et demie leur poids d'eau, et on ajoute à la solution 2 kg. de noir animal lavé par 100 kg. de cristaux. On filtre ensuite la solution dans des cônes en plomb perforés et garnis intérieurement de calicot, et on envoie la liqueur filtrée dans une chaudière, où on l'évapore à une température égale à celle indiquée plus haut ; la liqueur concentrée est ensuite envoyée dans un cristallisoir établi dans un local dont la température doit être égale à 15 ou 16° environ ; au bout de 36 heures, on recueille les cristaux formés, on les lave légèrement et enfin on les sèche dans une étuve chauffée à 30°. Les eaux-mères sont évaporées à cristallisation ; l'eau mère des seconds cristaux rentre dans la fabrication.

L'acide citrique est employé dans l'impression des tissus comme rongeur et pour faire des réserves ; on s'en sert aussi en teinture pour l'extraction de la carthamine et pour aviver les couleurs obtenues avec cette matière. On prépare avec l'acide citrique une solution d'étain qui donne avec la cochenille des nuances écarlates magnifiques. Il est aussi employé en pharmacie pour préparer des limonades, et sous forme de citrate de magnésium comme purgatif.]

**Tanin ou acide tannique.** — Pour préparer le *tanin*,  $C^{14}H^{10}O^9$ , on se sert généralement de galls de chêne, qui en contiennent 65 à 75 p. 100. Les galls sont grossièrement pulvérisées et la poudre fine, dans laquelle se trouvent aussi toutes les saletés adhérentes aux galls, est séparée du reste au moyen de tamis mécaniques. La lixiviation de la poudre fine fournit, d'après TRACHZEL, la sorte la moindre de tanin à l'eau, tandis que la poudre grossière pure est traitée pour tanin à l'eau de la meilleure sorte, pour tanin à l'alcool et pour tanin à l'éther.

Pour préparer le *tanin à l'eau*, la poudre de galls fine est traitée par l'eau dans de grands tonneaux rotatifs ; dans la saison chaude, il est nécessaire d'ajouter dans les tonneaux de l'acide carbolique, afin d'éviter l'altération des lessives. Lorsqu'on a obtenu au moyen de lixiviations systématiques une solution de tanin à 10° B. et que le liquide a été séparé du résidu solide au moyen de filtres à succion, on l'éva-

pore dans des appareils à vide et lorsque la concentration a été poussée aussi loin que possible, on envoie le liquide dans des chaudières plates en plomb ou en cuivre avec chauffage à la vapeur et agitateurs mécaniques, dans lesquelles l'évaporation est continuée jusqu'à ce qu'on obtienne par le refroidissement un gâteau solide, qui est ensuite moulu.

Pour fabriquer le *tanin à l'alcool*, on place la poudre de galles grossière dans des chaudières en cuivre plates avec fond perforé, qui s'adaptent les unes sur les autres, et on introduit les chaudières ainsi disposées et chargées dans un cylindre en cuivre, qui est muni des robinets nécessaires pour l'introduction du dissolvant et la vidange des dissolutions, et est en outre pourvu d'un indicateur de niveau en verre; avec de l'alcool à 80° environ, auquel on peut ajouter jusqu'à 25 p. 100 d'éther, on procède systématiquement à la lixiviation en faisant toujours agir, comme pour le tanin à l'eau, les lessives les plus faibles sur les morceaux de galles les plus fraîches. L'alcool est finalement séparé par distillation, et le résidu est traité comme il a été dit pour le tanin à l'eau.

Pour préparer le *tanin à l'éther*, on emploie fréquemment les lessives du tanin à l'eau le plus pur; on évapore celles-ci à 21° B., puis on lave deux fois avec de l'éther dans des agitateurs mécaniques, on décante ensuite la lessive épaisse qui surnage l'éther, après qu'on l'a laissé se déposer dans des vases en cuivre spéciaux, munis d'un indicateur de niveau. De la lessive épaisse, on élimine la majeure partie de l'eau en ajoutant du sulfate de magnésie cristallisé et on évapore ensuite la lessive dans des vases en tôle placés dans une étuve ou bien dans des appareils à dessiccation mécaniques chauffés à la vapeur, à travers lesquels la lessive est passée sur une toile sans fin; on obtient ainsi le tanin à l'éther le plus pur. Les noix de galles pulvérisées sont quelquefois épuisées par l'éther, absolument comme pour l'extraction du sucre par diffusion.

D'après RIEDEL (1891), les matières premières employées pour la préparation du tanin contiennent : 1° de la résine, de la cire, des matières grasses végétales et de la chlorophylle; 2° de l'acide tannique et de l'acide gallique; 3° d'autres substances solubles dans l'eau, principalement des sels à acides végétaux, du sucre et des substances extractives; 4° enfin, des fibres végétales. Il faut d'abord employer des dissolvants qui éliminent les substances du groupe 1, mais non le tanin, et le tanin extrait par lixiviation avec de l'eau est ensuite débarrassé (par dialyse) des matières du troisième groupe.

#### COMBINAISONS DU CYANOGENÈ

**Prussiate jaune de potasse.** — Le prussiate jaune de potasse (ferrocyanure de potassium, cyanoferrure de potassium, prussiate de potasse et de fer),  $K^4FeCy^6.3H^2O$ , cristallise en gros prismes jaune-citron pâle, inaltérables à l'air et non vénéneux; il se dissout dans 4 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool.

Pour préparer le prussiate jaune de potasse, on fond des déchets animaux carbonisés (sang, corne, déchets de laine, etc.) avec du carbonate de potassium et de la limaille de fer. ENGLER (1883) recommande de refouler, au moyen d'un piston, le charbon animal dans le carbonate de potasse fondu, afin de mettre les substances

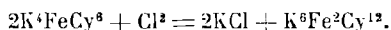


en contact aussi intime que possible. De la solution obtenue par lixiviation de la masse fondue, le prussiate jaune se sépare par cristallisation; le sel est ensuite purifié par recristallisation. Les résidus de la lixiviation (le *noir* ou le *dépôt*) sont employés comme décolorants pour la paraffine, etc.

[Ce procédé, qui est le plus ancien, est encore actuellement usité dans trois usines allemandes, dans quelques usines anglaises et aux États-Unis.]

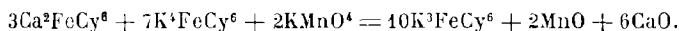
Le **prussiate rouge de potasse** (ferricyanure de potassium, cyanoferride de potassium),  $K^6Fe^2Cy^{12}$ , cristallise en prismes rhombiques rouges, anhydres, qui se dissolvent dans 4 parties d'eau. On le prépare en oxydant le ferrocyanure de potassium au moyen du chlore, du brome ou du peroxyde de plomb.

[Le procédé d'oxydation par le chlore est celui qui est généralement employé :



On fait passer, en agitant, un courant de gaz chlore dans une solution de prussiate jaune, jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus par les sels ferriques. L'opération achevée, on filtre la liqueur et ensuite on l'évapore jusqu'à cristallisation. On purifie les cristaux en les soumettant à une nouvelle cristallisation.]

En effectuant l'oxydation à l'aide du *courant électrique*, ainsi qu'avec le permanganate de potassium ou un autre oxydant qui ne laisse pas de combinaisons solubles, on obtient, suivant RÖSSLER (1893), le ferricyanure en solution pure, si seulement on a soin de précipiter la faible quantité de la terre alcaline caustique qui a pu entrer en dissolution au moyen de l'acide carbonique ou, le cas échéant, par l'acide sulfurique.



La fabrication des prussiates de potasse au moyen des masses d'épuration du gaz d'éclairage offre plus d'importance (voy. t. I, p. 116). Des analyses de différentes masses d'épuration ont donné les résultats suivants :

	Masse Lux ancienne.	Masse Dauber.	Masse Dauber.	Schröder et Stadelmann.	Masse Mattoni.	Bonne limonite.
Eau.....	26,52	24,72	29,84	26,48	26,36	26,00
Soufre.....	29,95	27,82	29,58	28,48	28,26	25,04
Bleu de Prusse.	2,27	2,70	4,86	4,26	5,40	10,32
Sulfocyanure d'ammonium.	3,78	8,06	7,19	6,58	2,41	2,24
Ammoniaque...	1,66	2,82	1,01	2,84	0,41	0,38

[Le procédé actuellement le plus employé pour la fabrication des prussiates avec la masse d'épuration du gaz comprend, d'après R. ROBINE et L. LENGLEN (1902), les trois opérations suivantes : 1° lixiviation des masses et récupération de l'ammoniaque; 2° transformation des ferrocyanures insolubles en ferrocyanure soluble (de calcium ou de sodium); 3° transformation du ferrocyanure de calcium ou de sodium en ferrocyanure de potassium.

1° *Lixiviation*. — Elle a pour but l'élimination des sels solubles (sulfocyanure de fer, d'ammonium, sulfates d'ammonium et de fer) et elle est pratiquée dans des cuves en bois ou en fer, disposées ordinairement au nombre de huit sur un chantier. Ces cuves C (fig. 734) et 1, 2... 8 (fig. 735) ont 2 m. de longueur et de largeur et 90 cm. de hauteur, et elles peuvent contenir 2500 à 3000 kg. de masses d'épu-

ration, Elles sont munies d'un faux-fond B, formé d'un châssis en bois disposé sur un assemblage de poutres. Sur ce châssis se trouve une couche A de ramilles de bois

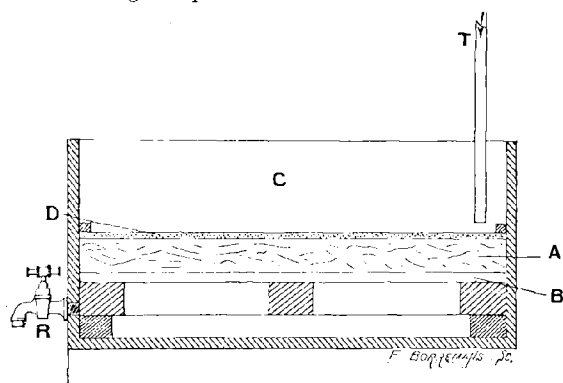


Fig. 734. — Cuve filtrante pour la lixiviation des masses d'épuration du gaz d'éclairage.

ou de paille de 10 cm. d'épaisseur, qui est elle-même recouverte d'un tissu de coton ou de jute D. Au-dessous du faux-fond B est adapté un robinet R, par lequel on évacue les liquides dans une rigole en bois ou en ciment, qui communique avec les réservoirs A, B et C (fig. 735), par des ouvertures que l'on peut fermer au moyen de lampons. La lixiviation a lieu de la manière suivante :

Les masses sont chargées à la pelle dans les cuves, puis on fait arriver de l'eau sur la cuve 1 (fig. 735), de façon à recouvrir la charge de quelques millimètres. Après un contact de 12 à 24 heures, on fait écouler le liquide qui se trouve au-dessous du faux-fond dans la rigole et de celle-ci dans le réservoir A; de ce dernier, le liquide est aspiré par une pompe P et envoyé dans la cuve 2, pendant que l'on fait arriver de l'eau pure sur la cuve 1. On laisse encore en contact pendant 24 heures, puis on soutire la solution de la cuve 2 et on l'écoule dans le réservoir B, d'où la pompe la refoule sur la cuve 3. On écoule ensuite le liquide de la cuve 1 dans le réservoir A et la pompe le renvoie sur la cuve 2, et ainsi de suite. A la fin de l'opération, les lessives fortes marquent 10-14° B. et con-

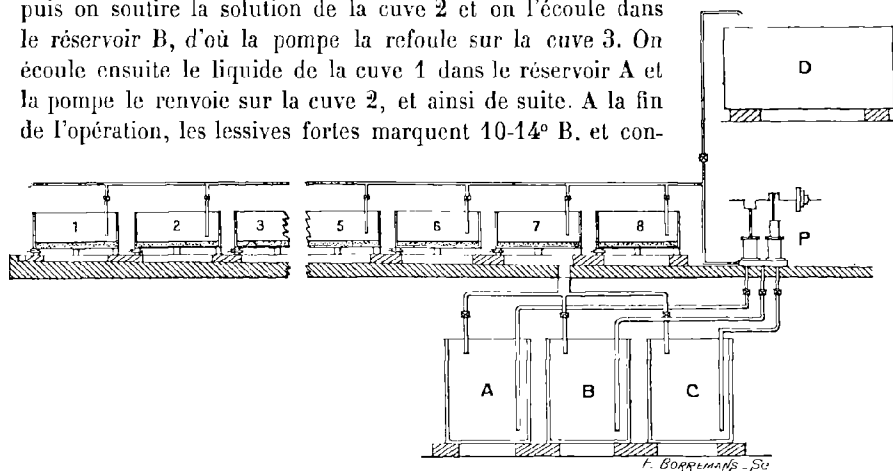


Fig. 735. — Batterie de huit cuves de lixiviation des masses d'épuration du gaz d'éclairage.

tiennent environ 40 gr. d'ammoniaque par litre. La pompe les refoule du réservoir C dans le bac D, où elles sont ensuite reprises pour être soumises à la distillation, afin d'en séparer l'ammoniaque. Après cette opération, il reste dans la solution du sulfocyanure de calcium, qu'on transforme ultérieurement en sulfocyanure de potassium.

### 2° Transformation des ferrocyanures solubles en ferrocyanures insolubles.

— Cette transformation peut être effectuée dans un appareil à agitateur spécial ou dans des cuves filtrantes tout à fait semblables à celles qui ont servi pour la lixiviation des masses.

L'appareil à agitateur est une chaudière cylindrique en fonte de 10 mm., d'une capacité de 50 à 60 hectolitres, pouvant contenir 2000-3000 kg. de masses. On commence par envoyer dans l'appareil des lessives diluées, puis, on charge 2000-3000 kg. de masses, et on met l'agitateur en mouvement en même temps que l'on fait arriver de la vapeur. La bouillie s'écoule dans des filtres-presses, pour séparer la solution de ferrocyanure qui contient 20 à 50 gr. de ferrocyanure exprimé en  $K^4Fe(CAz)^6$ . — La masse est d'abord pulvérisée à l'aide d'un broyeur, tamisée, mélangée avec de la chaux et de la soude, en proportions variables, suivant la composition des masses, déterminée avec soin par une analyse préalable, puis, traitée dans la chaudière.

Le traitement à l'aide des cuves filtrantes est pratiqué de la manière suivante :

Les masses lessivées sont abandonnées plusieurs jours dans les cuves pour leur permettre de s'égoutter. On les étale ensuite sur des aires planes en ciment ou en asphalte pour les faire sécher. La dessiccation est facilitée par des brassages fréquents à la pelle, qui ont également pour but d'écraser les morceaux. Lorsque la masse est sèche, on la tamise et on la mélange intimement avec de la chaux éteinte en poudre en quantité soigneusement déterminée par une analyse préalable des masses. Le mélange est alors chargé dans des cuves filtrantes disposées comme celles de la première lixiviation, et au nombre de 8 à 10, et le mode de traitement est identique. On obtient au terme des opérations des lessives marquant 12-14° B., pouvant contenir de 120 à 140 gr. de  $K^4Fe(CAz)^6 + 3H^2O$  par litre, tandis qu'avec l'appareil à agitateur les solutions obtenues ne contiennent que 40 à 50 gr. de ce sel.

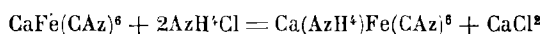
3° Précipitation des ferrocyanures. — Les lessives provenant du traitement par l'appareil à agitateur contiennent des ferrocyanures de calcium et de sodium, tandis que celles qui proviennent des caisses filtrantes contiennent du ferrocyanure de calcium  $Ca^2Fe(CAz)^6$ . Toutes deux contiennent aussi des sulfocyanures de calcium et d'ammonium. Le traitement qu'on leur fait subir a pour but de précipiter les ferrocyanures. Cette précipitation peut avoir lieu à l'aide des sels de fer, des sels ammoniacaux ou du chlorure de potassium.

La précipitation par les sels de fer consiste tout simplement à précipiter les ferrocyanures à l'état de bleu de Prusse. Si l'on a affaire à des solutions ne contenant que du ferrocyanure de calcium, on les traite tout simplement par le chlorure ferreux ou ferrique, mais si au contraire les lessives renferment du ferrocyanure de sodium, on emploie le sulfate de fer. Les solutions obtenues à l'aide des appareils à agitateur contiennent toujours des sulfures; elles sont alcalines par suite de la présence d'ammoniaque libre. On commence par les aciduler dans une cuve spéciale, et on les laisse reposer quelque temps pour permettre au soufre de se séparer, puis, on décante, et le liquide clair est traité par le sel de fer.

On préfère généralement employer les sels ferreux en raison de leur meilleur marché. Le précipité est ensuite oxydé à l'air. La précipitation a lieu dans des cuves en bois ou en fer; on ajoute peu à peu la solution de fer en agitant et de temps en temps on s'assure par des prélèvements d'échantillons si la précipitation est com-

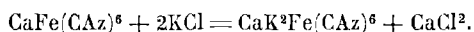
plète. Ce résultat obtenu, on laisse reposer 24 heures, et on décante le liquide clair. Le bleu de Prusse est ensuite soumis à l'action de filtres-presses, et transformé en ferrocyanure de potassium par les moyens ordinaires.

La *précipitation par les sels ammoniacaux* est basée sur l'insolubilité du sel double  $\text{Ca}(\text{AzH}^+)\text{Fe}(\text{CAz})^6$  :

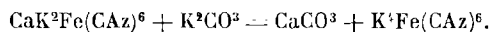


On n'emploie jamais le sel ammoniac en nature, mais on fait en sorte que ce sel puisse se produire en quantité suffisante lors de la précipitation, en s'efforçant d'obtenir des lessives contenant assez d'ammoniaque pour qu'il soit simplement nécessaire de les neutraliser par l'acide chlorhydrique. Il est bon, dans ce but, d'additionner les masses lessivées d'une petite quantité d'un mélange de matières non épuisées et de chaux qui fournit l'ammoniaque nécessaire à la réaction. L'opération a lieu dans un appareil à agitateur, maintenu constamment en marche. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, et on chauffe à 80°. Le sel double se sépare sous forme d'une poudre blanche légèrement teintée en bleu. Quand on juge la précipitation terminée, on arrête l'agitateur, on laisse reposer, on décante le liquide clair et on passe le précipité au filtre-pressé. Le sel double n'étant pas complètement insoluble à 25° (il en reste 3,75 gr. par litre), il est bon de précipiter les eaux mères par un sel de fer à l'état de bleu de Prusse. Le ferrocyanure double peut ensuite être traité par la chaux dans un appareil à agitateur; il fournit alors du ferrocyanure de calcium pur, qu'on transforme ensuite en ferrocyanure de potassium; on peut aussi le traiter directement par le carbonate de potassium, en présence de la chaux.

La *précipitation par le chlorure de potassium* est aussi basée sur la formation d'un sel double peu soluble  $\text{CaK}^2\text{Fe}(\text{CAz})^6$  :



La précipitation peut être faite, soit directement sur les solutions de ferrocyanure de calcium contenant au moins 100 gr.  $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CAz})^6$ , soit sur ces mêmes solutions concentrées à 20-25° B. Elle a lieu à la température de 80° dans de petites chaudières à agitateur. On doit employer un excès de chlorure de potassium ajouté à l'état de cristaux. Le sel double  $\text{CaK}^2\text{Fe}(\text{CAz})^6$  se sépare sous forme d'une poudre légèrement jaunâtre, qu'on isole par décantation ou filtration. Cette poudre lavée à l'eau est ensuite traitée par le carbonate de potassium, afin d'obtenir du prussiate jaune de potasse :



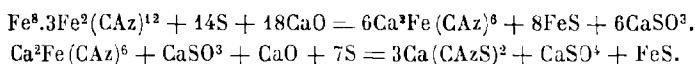
Les eaux de la première lixiviation, après distillation de l'ammoniaque, contiennent du *sulfocyanure* de calcium. On peut les traiter, soit par un sel de soude ou de potasse, et obtenir ensuite, par concentration et cristallisation, du sulfocyanure de sodium ou de potassium, ou les précipiter par un sel de cuivre et transformer le sulfocyanure de cuivre en sulfocyanure alcalin, au moyen d'un traitement par le sulfure correspondant.

Quelques usines, avant de procéder à l'extraction des composés cyanés, préfèrent commencer par séparer le *soufre*, qui se trouve en grandes quantités dans les masses

d'épuration. On peut, dans ce but, employer, soit le sulfure de carbone, soit l'huile de goudron. Dans d'autres usines, on extrait le soufre par fusion sous l'eau, dans des chaudières fermées, et sous une haute pression. Enfin, une usine de Marseille entraîne le soufre par la vapeur d'eau surchauffée. Le soufre obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes étant toujours très impur, cette extraction n'est que peu usitée.]

D'après ESOP (1889), en ajoutant aux masses d'épuration du gaz de la chaux caustique et du sulfate de sodium, le sulfo-cyanogène et le ferrocyanogène seraient en même temps dissous et la solution obtenue serait traitée par précipitation fractionnée pour bleu de Prusse et sulfo-cyanure.

Suivant MARASSE, la masse d'épuration est bouillie avec un lait de chaux :



D'après HÖBLING (1897), le procédé donne de bons résultats. MASCOV (1900) traite d'abord la masse par une lessive de soude étendue, EISENSTEIN (1898) par l'acide sulfurique dilué et ensuite par un lait de chaux, et DONATH (1900) par l'acide chlorhydrique étendu.

Pour augmenter le rendement en cyanogène, HORNIG (1893) mélange la masse d'épuration avec du sulfate de fer, et DRENSCHMIDT (1896) avec des carbonates alcalino-terreux et du sesquioxyde de fer.

[Le procédé de préparation du prussiate de potasse basé sur l'emploi des masses d'épuration du gaz d'éclairage est de beaucoup le plus répandu, et c'est le seul usité en France.]

La triméthylamine brute, extraite des *mélasses de betteraves* par la SOCIÉTÉ ANONYME DE CROIX (Nord), est traitée pour *cyanures* et *ferrocyanures*, d'après le procédé d'ORTLIEB. Le produit brut est vaporisé dans de petits bouilleurs spéciaux, alimentés d'une façon continue et les vapeurs sont dirigées dans des cornues chauffées au rouge, où elles se décomposent en acide cyanhydrique, cyanure d'ammonium et hydrocarbures. Ce procédé a été également appliqué en Allemagne par la fabrique de Dessau.

BUEB (1900) fait passer les gaz provenant de la distillation des *vinasses de betteraves* sur des briques réfractaires chauffées au rouge. D'après d'autres indications (1896), la vinasse concentrée à 40° B. environ est gazéifiée dans le four A (fig. 736 et 737), pendant que dans le four même a lieu en même temps la cyanuration de l'azote de la vinasse. Celle-ci coule de *a* dans le petit cylindre mesureur *b*, et par le tube-siphon dans les cornues *d*, où commence immédiatement la gazéification de la vinasse. Les gaz qui se dégagent des cornues sont rassemblés dans le tube *e* et dirigés vers les canaux *f*. Les dimensions de ces canaux, qui traversent le four en zigzag, doivent être telles que les gaz y séjournent pendant 15 secondes environ. Afin de faciliter le nettoyage, les extrémités de ces canaux débordent de chaque côté la maçonnerie du four et sont fermées par des tampons mobiles. Après avoir traversé les canaux, les gaz se rendent par le tube *g* aux absorbeurs B. Le four est chauffé au moyen des gaz de distillation dépouillés de leur cyanogène, lesquels peuvent être amenés au moyen des tubes *h* en différents points du four; un foyer auxiliaire sert pour mettre le four à feu. Ces gaz servent

d'abord pour le chauffage des canaux  $f$ ; à cet effet, ils passent au-dessous de ces derniers par le carneau voûté  $k$ , puis au-dessus par le carneau  $k_1$ ; ils passent ensuite au-dessus des cornues par le carneau  $k_2$  et arrivent finalement au rampant  $k_3$ . Les

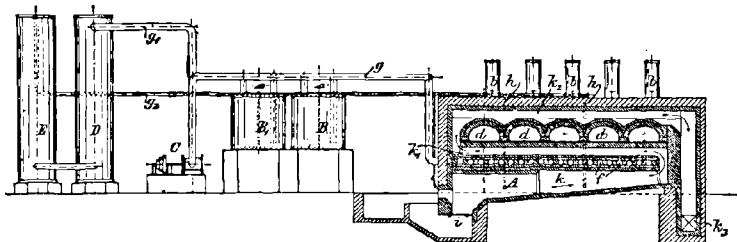


Fig. 736. — Appareil pour la préparation des combinaisons du cyanogène avec les vinasses de betteraves; coupe longitudinale.

gaz, la cyanuration de leur azote étant effectuée, sortent du four par le tube  $g$  et sont envoyés dans les vases à absorption  $B$  et  $B_1$  munis d'agitateurs. Ces vases sont chargés de sels de fer, en vue de l'absorption de la combinaison du cyanogène. Après avoir traversé les absorbeurs, les gaz maintenant dépouillés de cyanogène arrivent dans l'aspirateur  $C$ , à l'aide duquel ils sont aspirés des cornues de distillation dans les canaux  $f$  et les absorbeurs  $B$  et  $B_1$ , et ils arrivent maintenant par le tube  $g_1$  dans le réfrigérant  $D$  et le scrubber  $E$ , et de là par le tube  $g_2$  ils retournent dans le four, où, repartis dans les tubes  $h$ , ils servent pour le chauffage de ce dernier.

GÉLIS a recommandé de traiter le sulfocarbonate  $(AzH^4)^2CS^2$ , résultant de l'action du sulfure de carbone sur le sulfure d'ammonium, au moyen du sulfure de potassium, afin de le transformer en sulfo-cyanure de potassium, réaction qui est accompagnée de la volatilisation de sulfure d'ammonium et d'hydrogène sulfuré. Le sulfo-cyanure de potassium,  $KAzSK$ , est converti par calcination avec du fer en prussiate de potasse (et sulfure de fer) :

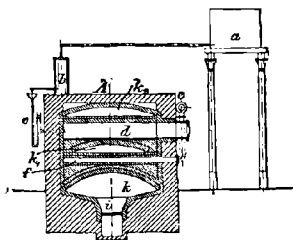
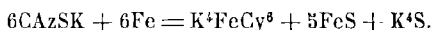
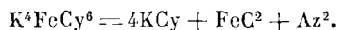


Fig. 737. — Appareil pour la préparation des combinaisons du cyanogène; coupe longitudinale.

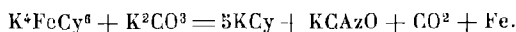


Plus tard (1882), le procédé a été appliqué industriellement sous une forme perfectionnée par TSCHERNIAK. Les procédés de SIEPERMANN (1895 et 1896) et de HOOD (1896) sont analogues. GÖRLICH (1895) fond des sulfo-cyanures alcalins avec du fer, LÜTTKE (1896) avec du zinc, RASCHEN (1899) avec du salpêtre.

**Cyanure de potassium.** — On obtient le cyanure de potassium,  $KAz$ , par fusion du prussiate jaune de potasse :



D'après LIEBIG, on chauffe 1 molécule de prussiate jaune de potasse avec 1 mol. de carbonate de potassium :



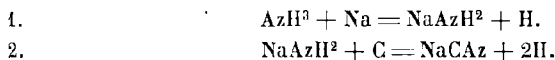
La majeure partie du cyanure de potassium est maintenant préparée directement par voie synthétique.

On a fait autrefois de nombreuses tentatives en vue de la préparation des combinaisons du cyanogène à l'aide de l'azote atmosphérique et les essais faits récemment dans le même but ont donné de bons résultats.

ADLER (1884) s'est servi d'un four à tubes et DONNEL (1894) d'un four à cuve. GILMOUR (1894) chauffe à 1000° environ dans une cornue un mélange à parties à peu près égales de charbon et d'alcali et il fait passer par-dessus un courant d'azote atmosphérique, jusqu'à ce que le mélange primitif soit transformé en cyanure. — D'après FINLAY (1897), on chauffe à 1000° environ à peu près parties égales de charbon et de carbonate de baryum. Sur ce mélange, on fait passer un courant d'air, dépouillé d'oxygène et d'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'il soit transformé en cyanure de baryum et sulfo-cyanure de baryum. L'opération terminée, on épuise par l'eau le contenu du vase, afin de dissoudre le cyanure, le sulfo-cyanure et l'oxyde de baryum.

LAMBLLY (1893) propose de faire passer du gaz d'éclairage, de l'azote et de l'ammoniaque sur des alcalis chauffés au rouge; LANGE (1898) fait agir sur du carbone un mélange d'azote, d'hydrogène et d'ammoniaque. GROSSMANN (1901) fait agir au rouge sur un mélange de carbone et d'un sulfure alcalin de l'ammoniaque, de l'hydrogène, mélangé avec des combinaisons ammoniacales volatiles, non oxydantes, ou de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures ou en d'autres gaz non oxydants.

D'après CASTNER (1897), on fait passer de l'ammoniaque anhydre sur une couche fondue d'un métal alcalin chauffé à 200-400°, après quoi on transforme en cyanure le produit liquide de la réaction, en lui faisant traverser une couche de charbon chauffé au rouge :



SIEFERMANN et GRÜNEBERG (1890) recommandent pour la *préparation des cyanures alcalins* des cornues verticales chargées avec un mélange de poussier de charbon de bois grossier et d'un carbonate alcalin. A l'aide d'un tube, dont l'extrémité inférieure est poussée dans la partie du mélange passée du rouge clair au rouge sombre, on fait arriver dans les cornues un courant uniforme d'ammoniaque et l'on vide peu à peu la masse dans les vases collecteurs placés au-dessus des cornues. La charge est préalablement desséchée dans des tambours rotatifs, qu'il est convenable de chauffer à l'aide des gaz perdus du four où sont placées les cornues. S'il s'agit de la préparation du cyanure de potassium, la masse fondue est épuisée systématiquement avec de l'eau, jusqu'à ce que la solution ait un poids spécifique de 1,4 environ, et on ajoute ensuite du carbonate de potassium. Si la solution est à la température ordinaire, la majeure partie du cyanure de potassium se sépare immédiatement, tandis que si elle a une haute température la séparation du sel se fait à mesure que la liqueur se refroidit; le cyanure est ensuite purifié par turbinage et recristallisation.

READMANN (1889), BELLBY (1894), RIEPE (1899) et BESEMFELDER (1901) ont recommandé pour la préparation du cyanure de potassium d'après le même principe des appareils spéciaux.

PFLEGER (1896) chauffe à  $900^{\circ}$  un mélange de 1000 parties de carbonate de potassium et de 100 parties de charbon. Il fait ensuite arriver de l'ammoniaque en un courant rapide, sous une pression de 1 atm. et  $1/3$ . Dès que l'on remarque que la masse primitivement noire commence à devenir grise ou blanche, on souffle dans le mélange avec l'ammoniaque de la poudre de charbon, en faisant en sorte que par suite d'une trop forte addition de charbon, la masse ne devienne pas subitement solide, ou prenne une consistance épaisse et que sa température ne descende pas au-dessous de  $900^{\circ}$ . Après que l'on a injecté de l'ammoniaque et du charbon pendant

deux heures, tout l'alcali qui se trouve dans le creuset est transformé en cyanure.

D'après les indications de l'AFFINERIE DE FRANCFORT (1900 et 1901), on fond un cyanure, par exemple, du cyanure de sodium, dans un vase établi dans un fourneau dont on peut exactement régler la température et ensuite on y introduit la quantité calculée de métal alcalin et de charbon. A la température, qui est juste suffisante pour maintenir le cyanure liquide, on fait passer à travers le mélange un courant d'ammo-

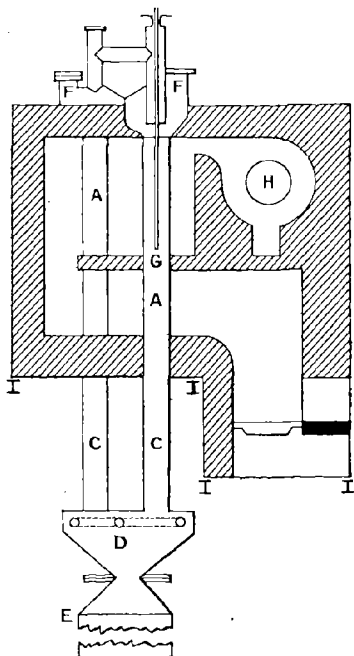


Fig. 738. — Appareil pour la préparation du cyanure de potassium; coupe verticale.

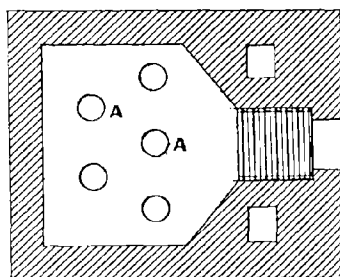


Fig. 739. — Appareil pour la préparation du cyanure de potassium; coupe horizontale.

niaque. Il se produit d'abord aux dépens du métal et de l'ammoniaque une amide alcaline, qui à l'état naissant se transforme immédiatement avec le cyanure en cyanamide dialcaline, et le charbon en s'ajoutant à celle-ci la convertit en cyanure. Afin que cette réaction, l'addition de carbone à la cyanamide dialcaline, se fasse quantitativement, il faut vers la fin élever un peu la température du mélange. — [Suivant L. GUILLET (1902), ce procédé est le seul employé en France].

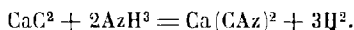
La FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE STASSFURT (1900) fait passer un courant d'ammoniaque sur du charbon, qui a été imprégné d'une lessive alcaline et *desséché à l'abri du contact de l'air*.

[L'opération est pratiquée dans des cornues A (fig. 738 et 739) placées dans un four, qui est disposé de façon que ce soit le milieu des cornues qui soit d'abord chauffé, afin de réduire les cyanates qui ont pris naissance; la partie supérieure des cornues est au contraire moins chauffée. La partie C qui se trouve hors du four

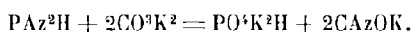


permet le refroidissement des cyanures, qui tombent dans un récipient D et sont entraînés, par un moyen quelconque, tel qu'une toile sans fin E. Le charbon imprégné d'alcali est chargé par les trémies F, et le gaz ammoniac est amené dans la cornue par le tube G, dont l'extrémité inférieure arrive un peu au-dessus de la région la plus chauffée. L'opération est continue. Le produit obtenu est séché dans le tambour rotatif H, qui est chauffé avec les flammes perdues, et ensuite lessivé méthodiquement, jusqu'à ce que les solutions obtenues aient un poids spécifiques de 1,4. On ajoute alors du carbonate de potassium; la majeure partie du cyanure se sépare. L'eau mère est traitée par le fer, afin de transformer le cyanure qui reste en ferrocyanure. Ce procédé donne les meilleurs résultats.]

GLOCK (1899) fait passer un courant de *formamide* à travers un alcali fondu. — HUNTINGTON (1897) fait détoner de l'*acétylène* avec de l'azote dans une machine à gaz. CARO et FRANK (1897) traitent le carbure de calcium par l'azote ou l'ammoniacque :



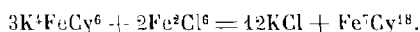
MOÏSE calcine l'azoture de bore avec du carbonate de potassium et du charbon. — SI, d'après VIDAL (1897), on chauffe au rouge du phospham,  $\text{PAz}^2\text{H}$ , en présence d'un carbonate (de sodium ou de potassium), on obtient un cyanate :



VIDAL a plus tard (1899) employé l'acide formique. — On a en outre proposé la combinaison du carbazol avec le potassium.

HORNIG (1895) et MEHNER (1897) veulent préparer le cyanure de sodium par voie électrolytique.

Le **bleu de Prusse** (bleu de Berlin, bleu de Paris, bleu de Hambourg, etc.),  $\text{Fe}^7\text{Cy}^{18}$ , est obtenu par précipitation d'une solution de prussiate jaune de potasse au moyen du perchlorure de fer :



Le **bleu de Turnbull**, obtenu par précipitation d'une solution de sulfate ferreux avec du ferricyanure de potassium, est, d'après GINTL (1880), identique au bleu de Prusse.

**Statistique.** — [Suivant L. GUILLET (1900), la *production des composés du cyanogène* s'est élevée en 1899 aux chiffres suivants :

*Ferricyanure de potassium :*

France.....	1 500 tonnes
Allemagne et Autriche.....	4 000 —
Angleterre.....	3 000 —
Belgique et Hollande.....	500 —
Etats-Unis.....	1 500 —
	<hr/>
	10 500 tonnes

*Ferrocyanure de potassium :*

Les quantités fabriquées de ce produit sont absolument insignifiantes; en France, il n'en est guère préparé plus de 10 tonnes par an.

*Cyanure de potassium :*

France.....	2 500 tonnes
Allemagne.....	1 500 —
Angleterre.....	2 000 —
États-Unis.....	1 500 —
	<hr/> 7 500 tonnes

La majeure partie de ce dernier produit est employée pour l'extraction de l'or; le reste est consommé par la dorure et la galvanoplastie, ainsi que par la médecine vétérinaire.]

TRAITEMENT DU GOUDRON DE HOUILLE<sup>1</sup>

**Généralités.** — La majeure partie du *goudron de houille* provient de la distillation de la houille en vue de la préparation du gaz d'éclairage; la carbonisation de la houille en vue de la fabrication du coke en fournit aussi une certaine quantité (voy. t. I, p. 38 et 103). La composition du goudron dépend de l'espèce du charbon, mais plus encore de la température employée. D'après WRIGHT (1888), cinq goudrons qui avaient été obtenus avec la même houille, mais à des températures graduellement croissantes, ont donné :

	I	II	III	IV	V
Eau ammoniacale, p. 100.....	1,20	1,03	1,04	1,05	0,38
Naphte brut, —.....	9,17	9,05	3,73	3,45	0,99
Huiles légères, —.....	10,50	7,46	4,47	2,59	0,57
Huile créosotée, —.....	26,45	25,83	27,29	27,33	19,44
Huile à anthracène, —.....	20,32	15,57	18,13	13,77	12,78
Brai, —.....	28,89	36,80	41,80	47,07	64,08

La quantité du naphte brut (benzène, etc.), des huiles légères et des phénols diminue donc beaucoup à mesure que la température augmente. Les goudrons lourds contiennent en général beaucoup de naphthaline, ils sont par contre rarement riches en benzène et anthracène, tandis que les goudrons légers sont riches en ces derniers, mais ne renferment que de faibles quantités de naphthaline. Les usines qui travaillent avec de fortes additions de charbons à paraffine fournissent en général les goudrons les moins bons, parce que, abstraction faite de leur teneur élevée en carbone, l'extraction des produits dérivés purs de ces goudrons est ainsi rendue très

1. Voy. G. LUNGE, *Traité de la distillation du goudron de houille, etc.*, édition française, par L. GAUTIER. Masson et C<sup>ie</sup>.

2. La *production du goudron de houille* en Allemagne et en Angleterre s'est élevée en 1900 à peu près aux chiffres suivants :

ALLEMAGNE.		
Goudron de gaz.....	180 000 tonnes	
— de coke.....	300 000 —	
	<hr/> 480 000 tonnes	
ANGLETERRE.		
Goudron de gaz.....	692 000 tonnes	
— de coke.....	85 000 —	
— de haut fourneau.....	150 000 —	
	<hr/> 927 000 tonnes	

L'Europe entière a produit dans la même année 2 millions de tonnes de goudron.

difficile. Le meilleur goudron est toujours celui qui est extrait à une température pas trop élevée de bon charbon à gaz, de nature aussi uniforme que possible. — 100 parties de goudron des usines à gaz de Berlin donnent :

Benzène et toluène.....	0,8
Autres huiles.....	0,6
Phénol (cristallisé).....	0,2
Naphtaline.....	3,7
Anthracène (pur).....	0,2
Huile lourde.....	24,0
Brai pour asphalte et briquettes.....	55,0

**Distillation du goudron.** — [Le goudron renfermant toujours une certaine quantité d'eau ammoniacale, dont la présence trouble la distillation, il est toujours convenable, avant de procéder à cette opération, de soumettre le goudron à une *déshydratation*. Du goudron abandonné à un long repos, s'il n'est pas trop épais, il se sépare une grande partie de l'eau ammoniacale, qui ne s'y trouve suspendue que mécaniquement et dont le poids spécifique est plus faible; cette eau monte à la surface et on peut la faire écouler ou la puiser. Il suffit donc, d'après cela, de recevoir le goudron dans des réservoirs et de l'y laisser séjourner pendant un temps suffisant pour que cette séparation se produise; c'est ainsi que l'on procède dans un grand nombre de fabriques. On dispose quelquefois dans ces réservoirs un serpentín à vapeur fermé, au moyen duquel on peut en hiver chauffer le goudron, afin de le rendre plus fluide et de faciliter la séparation de l'eau ammoniacale; à Paris on chauffe à 16-17°, à Londres à 20-21°, en Allemagne quelquefois jusqu'à 40°. On peut aussi, suivant WATSON SMITH, laisser reposer ce goudron et, après que l'eau ammoniacale s'en est séparée, laisser écouler d'abord le goudron, par un robinet adapté près du fond du réservoir, et ensuite l'eau ammoniacale à l'aide d'un autre robinet établi un peu plus haut.]

G. LENCE<sup>1</sup> recommande pour la distillation la cornue représentée par les figures 740 à 742, et dans laquelle on peut distiller 25 tonnes de goudron. La figure 740 est une section transversale par la ligne EF du plan, la figure 741 une section horizontale par CD de la figure 740, la figure 742 une section horizontale par la cornue elle-même, suivant AB de la figure 740. La cornue a 3 m. de diamètre et 3,5 m. de hauteur (sans le dôme); elle est en tôle à chaudière, épaisse de 10 mm. La concavité du fond correspond à peu près à la convexité du couvercle. On peut donner à la cornue une très légère inclinaison du côté du robinet de vidange *a*, qui doit être placé aussi près que possible du fond ou même dans la partie plate de celui-ci. *b* est le foyer, dont la porte *c* doit toujours être placée du côté opposé au robinet de vidange pour le brai *a*. Dans notre dessin, qui représente la disposition employée dans l'une des plus grandes fabriques anglaises, le mur qui se trouve en avant au-dessous des portes des foyers est fermé, et tous les cendriers communiquent par l'ouverture *d* avec un grand canal voûté *e*, qui s'étend au-dessous de toutes les cornues et n'est accessible qu'aux deux extrémités de la batterie. On est, de cette façon, complètement à l'abri du danger d'incendie, pour le cas où le goudron, par suite d'une ébullition trop violente, viendrait à remplir les récipients et à déborder.

1. *Traité de la distillation du goudron de houille*, p. 114 et suiv.

La flamme passe par-dessus le pont de chauffe *f* et arrive sous la voûte *g*. Cette dernière est établie sur le mur circulaire *kk* qui supporte la cornue, et elle empêche complètement le contact de la flamme avec celle-ci. L'espace compris entre *g* et le fond de la cornue forme un bain d'air, dont la température, maintenue toujours haute par la flamme qui se trouve au-dessous de *g*, ne peut jamais s'élever outre

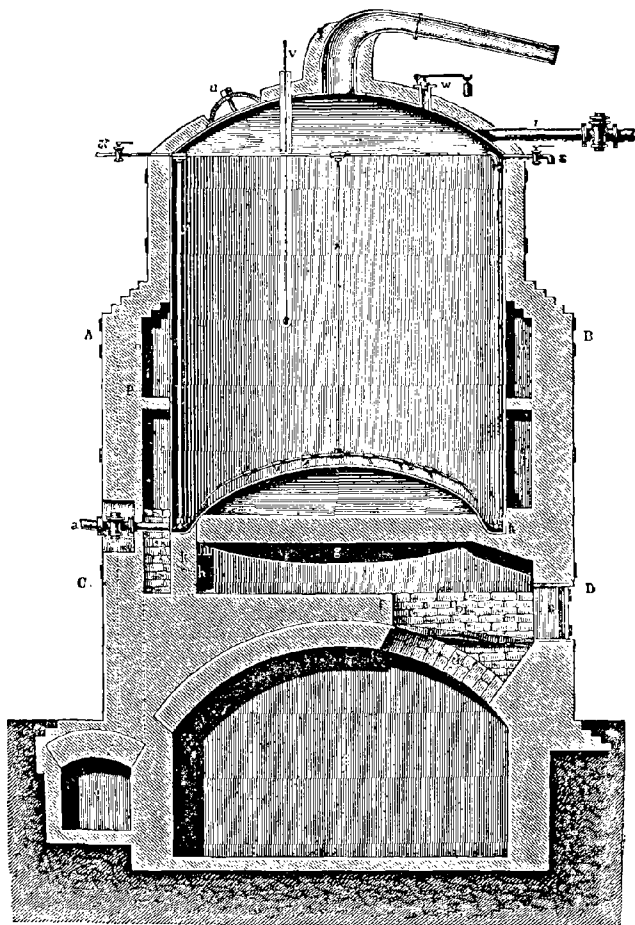


Fig. 740. — Cornue à goudron; coupe verticale.

mesure. En *g*, il s'accumule assez de chaleur pour que, dans la dernière période de l'opération, on n'ait plus besoin de chauffer du tout, notamment lorsqu'on travaille à la vapeur. Le poids de la cornue à goudron, qui repose sur le mur circulaire *kk*, fait de ce dernier un contrefort puissant pour la voûte protectrice, qui est d'ailleurs tout à fait indépendante de la maçonnerie du foyer et que l'on peut, sans déranger celle-ci, renouveler lorsqu'elle est brûlée. La flamme passe ensuite par quatre rampants *hh* dans deux canaux verticaux *ii*, et circule dans ceux-ci autour de la cornue. Le pilier massif *i'*, entre les canaux *ii*, se continue jusqu'en haut. Il est traversé par le tuyau qui fait communiquer le robinet de vidange *a* avec la cornue; ce tuyau est ainsi protégé contre le feu, mais il est maintenu chaud par les canaux *ii* et *pp* qui se trouvent de chaque côté. Le pilier *i'* force la flamme à se diviser en deux courants, l'un à droite, l'autre à gauche, qui dans le canal *ll* viennent circuler autour de la partie la plus basse de la cornue; comme le pilier *i'* les empêche de se réunir en avant, ces courants passent par les rampants *mm* dans le canal circulaire supérieur *nn*, après quoi ils retournent en arrière et arrivent par *oo* dans les conduits verticaux *pp*, qui communiquent avec le canal de fumée *q*. Les

mesure. En *g*, il s'accumule assez de chaleur pour que, dans la dernière période de l'opération, on n'ait plus besoin de chauffer du tout, notamment lorsqu'on travaille à la vapeur. Le poids de la cornue à goudron, qui repose sur le mur circulaire *kk*, fait de ce dernier un contrefort puissant pour la voûte protectrice, qui est d'ailleurs tout à fait indépendante de la maçonnerie du foyer et que l'on peut, sans déranger celle-ci, renouveler lorsqu'elle est brûlée. La flamme passe ensuite par quatre rampants *hh* dans deux canaux verticaux *ii*, et circule dans ceux-ci autour de la cornue. Le pilier massif *i'*, entre les canaux *ii*, se continue jusqu'en haut. Il est traversé

conduits *pp* sont coupés dans des points convenables au moyen de registres, qui permettent de chauffer uniformément les deux côtés de la cornue. Au-dessus des canaux circulaires, la cornue est entourée par un mur épais de 22 cm., afin de diminuer les pertes de chaleur par rayonnement; ce mur se continue au-dessus du couvercle, et, ce qui est aussi très convenable, au-dessus de la partie ascendante du chapiteau *t*. Cette protection contre un refroidissement trop rapide devient absolument nécessaire lorsque, comme on doit le recommander, les cornues à goudron sont établies tout à fait à l'air libre ou seu-

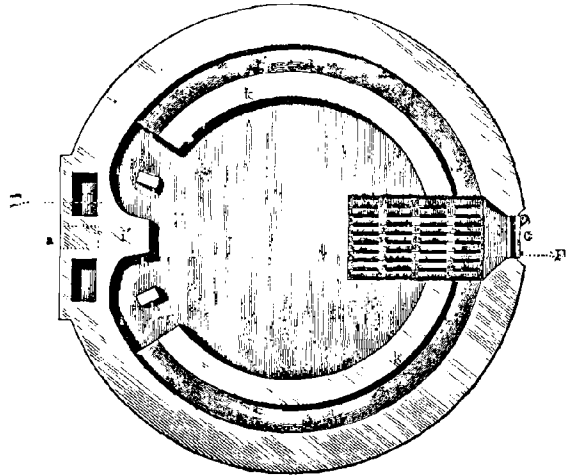


Fig. 741. — Cornue à goudron; coupe horizontale suivant la ligne CD (fig. 740).

lement recouvertes d'un léger toit en tôle ondulée, par exemple, mais libres d'ailleurs. Les explosions et les incendies produisent alors beaucoup moins de dégâts que lorsque les cornues se trouvent dans des bâtiments massifs. Lorsque les cornues sont à l'air libre, il est bon de recouvrir la maçonnerie avec du brai fondu, afin de la protéger contre la pluie.

Le tube en fonte *r*, que l'on peut fermer avec un robinet ou autrement, sert pour remplir la cornue; il doit avoir à peu près 15 cm. de diamètre pour que le remplissage ne dure pas trop longtemps. Dans les usines où le goudron n'est pas pompé, mais où on le laisse couler d'un réservoir placé plus haut, la cornue est simplement munie d'un trou pour le remplissage, que l'on ferme ensuite au moyen d'un bouchon en fer conique ou d'une vis. Un trou pratiqué sur le sommet de la cornue donne

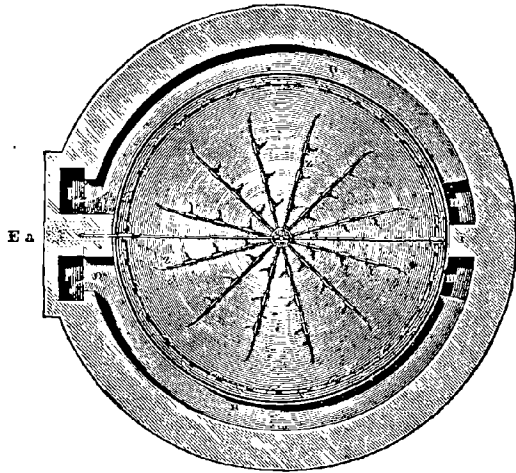


Fig. 742. — Cornue à goudron; coupe horizontale suivant la ligne AB (fig. 740).

issue à l'air et permet en même temps de mesurer le niveau du liquide; mais il vaut mieux remplacer ce trou par un robinet de trop-plein *S*, de 25 mm. de diamètre. Par ce robinet, l'air se dégage d'abord; lorsque le goudron apparaît, on interrompt son arrivée et on ferme *S*. Il est bon d'avoir aussi un robinet particulier pour l'air.

Les vapeurs s'échappent par le *chapiteau t*, dont le diamètre, égal à 30 cm. au niveau de la cornue, va en se rétrécissant jusqu'à 15 cm., et est continué avec ce même diamètre par un tube en fer conduisant au réfrigérant. A la base du chapiteau, on adapte quelquefois une rigole intérieure, au moyen de laquelle les liquides condensés dans la partie verticale du chapiteau sont conduits directement à l'extérieur; la chute de ces liquides dans la cornue, qui produirait une mousse abondante, est ainsi évitée. Cette disposition est à peine nécessaire, si l'on entoure la partie verticale du chapiteau avec des corps mauvais conducteurs de la chaleur. Quelquefois, mais seulement dans quelques localités, on fait déboucher un tube à vapeur dans le chapiteau, afin de pouvoir le rendre libre lorsqu'il vient à se produire des obstructions, par suite du boursoufflement du goudron. Mais avec un chapiteau du diamètre indiqué plus haut, s'il a seulement une légère pente, il ne pourra jamais se produire d'obstructions.

Toute cornue à goudron doit être munie d'un *trou d'homme*. Celui qui est indiqué en *u* ressemble au trou d'homme d'une chaudière à vapeur, et par suite il est fermé par un couvercle serré au moyen d'un étrier à vis; pour rendre la fermeture hermétique, on interpose de l'argile grasse ou un anneau de carton d'amiante. Dans plusieurs localités, le couvercle du trou d'homme fait en même temps fonction de *soupape de sûreté*. Il consiste alors en une plaque posée sur un ajutage, dont les bords sont enduits avec un ciment quelconque, mais ne devenant pas très dur. Si par une cause quelconque la pression s'élève trop haut dans la cornue, le couvercle seul est projeté et un accident plus grave est ainsi évité. A défaut d'une disposition analogue, il devrait dans tous les cas y avoir une véritable soupape de sûreté, comme celle qui est dessinée en *w*; cependant, il y a encore beaucoup de cornues à goudron qui n'en ont pas. Il est aussi très convenable d'adapter au chapiteau un tube latéral avec une soupape de sûreté s'ouvrant par en bas, qui permette, lorsque le goudron vient à déborder, de le conduire à l'air libre dans un endroit éloigné du feu. Enfin, on doit aussi recommander de munir la cornue d'un *thermomètre v*, que l'on place dans un tube fermé par en bas et rempli de limaille de fer ou de mercure et que l'on fait descendre jusqu'à la moitié à peu près de la hauteur de la cornue.

On remarque encore dans le dessin un système de tubes *x, y, z* pour l'*injection de la vapeur d'eau* dans la cornue. On se sert habituellement pour cela d'un simple tube en croix, dont les bras percés de trous laissent échapper la vapeur sur le fond de la chaudière. Nous reproduisons dans notre dessin une disposition plus convenable, qui a été indiquée par TREWBY et FENNER. La vapeur est introduite par un tuyau de 25 mm. de diamètre, muni d'un robinet *x*; sur ce tuyau, s'adaptent trois tubes *y, z, y'*, qui descendent jusqu'au fond de la cornue; *y, y'* communique avec le tube annulaire *y'* placé dans la partie la plus profonde de la cornue et *z* avec un système de tubes rayonnés *z', z'*, qui couvrent tout le fond de la cornue. Sur *y'*, de même que sur *z', z'*, sont adaptés un grand nombre de petits ajutages légèrement recourbés par en bas et terminés par une ouverture étroite donnant issue à la vapeur. A l'aide de cet appareil, la vapeur injectée est divisée en un très grand nombre de petits filets, qui touchent toutes les parties du fond de la cornue, empêchent le surchauffage de ce fond et entraînent avec eux les hydrocarbures lourds. Par suite de la grande surface des tubes distributeurs, la vapeur s'y surchauffe avant de se dégager, et on peut ainsi éviter un appareil de surchauffage.

Une autre chaudière à distillation pour 25 tonnes de goudron offre les dimensions inscrites sur la figure 743. Le fond bombé est généralement formé de 12 plaques rivées disposées en rayons, dont les extrémités internes sont réunies par une plaque circulaire rivée sur celles-ci. Une usine allemande possède des chaudières encore

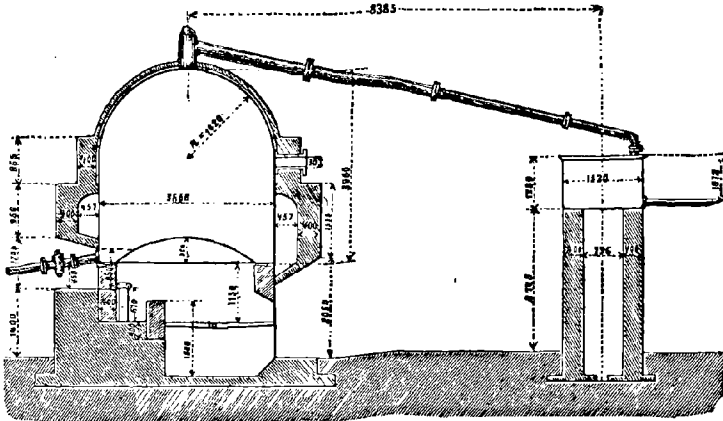


Fig. 743. — Chaudière pour la distillation du goudron.

plus grandes; celles-ci ont un diamètre de 4 m. et une hauteur égale de l'angle inférieur du fond à l'angle supérieur du couvercle; elles conviennent pour la distillation de 25 tonnes de goudron. Le fond des chaudières est exposé directement à l'action du feu ou bien il est protégé par une voûte à claire-voie; ce dernier dispositif doit toujours être recommandé, lorsqu'on travaille des goudrons épais, qui donnent facilement un dépôt de coke sur le fond de la cornue, dont les plaques peuvent alors être facilement portées au rouge. Les serpentins réfrigérants ont au moins 13 cm. de diamètre intérieur et, avec une longueur de 48 m., une pente de 2 cm. par mètre. Le réservoir dans lequel est établi le serpentin a 5,5 m. de longueur, 1,5 de largeur et 1,2 de hauteur.

KÖHLER (1894) recommande, pour éviter la corrosion du chapiteau, de faire déborder de 15 cm. environ à l'intérieur de la cornue tous les ajutages qui sont adaptés sur cette partie de l'appareil (voy. la fig. 744). En même temps, on protège contre le refroidissement toutes les pièces qui se trouvent en dehors de la maçonnerie de la cornue au moyen de corps mauvais conducteurs de la chaleur; de cette façon, on réduit autant que possible la condensation des vapeurs en ces points et l'on empêche en même temps le produit condensé de couler le long des parois de la cornue.

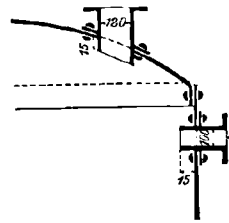


Fig. 744. — Dispositif de Köhler pour éviter la corrosion du chapiteau des cornues à goudron.

Les cornues à goudron sont ordinairement remplies avec une pompe ou un monte-jus; dans les deux cas, il ne faut pas commettre la faute de prendre des tubes trop étroits. Pour le goudron, il ne faut jamais se servir de tubes au-dessous de 130 mm. de diamètre, et pour les huiles créosotées et à anthracène, le diamètre ne doit pas être inférieur à 80 mm.

Lorsqu'on remplit la chaudière avec le goudron, il faut faire en sorte que l'orifice du tube d'écoulement se trouve un peu au delà de la paroi de la chaudière, afin que le goudron ne puisse pas couler le long de la paroi, parce que, en ce point, celle-ci serait très promptement détruite par les combinaisons sulfurées de l'eau ammoniacale et du goudron.

Beaucoup de goudrons renferment une grande quantité de charbon, qui pendant la distillation se dépose au fond de la chaudière, et qui quelquefois y forme après une distillation une couche de coke si épaisse qu'on ne peut terminer la distillation qu'en s'exposant à un grand danger. C'est pourquoi il est convenable, avant d'acheter le goudron, non seulement d'en distiller une petite quantité, mais encore d'en déterminer la teneur en carbone en agitant et ensuite lavant un petit échantillon moyen de ce goudron avec du benzène, desséchant et pesant le résidu. Pour pouvoir distiller ce goudron durci, sans nuire au fond des chaudières, on a recommandé de tenir le charbon en suspension en injectant de la vapeur surchauffée ou à l'aide d'un agitateur. En suivant ce dernier procédé, on a pu effectuer successivement environ 15 distillations de chacune 25 tonnes de goudron, sans être obligé de nettoyer la chaudière, ce qui était indispensable après une seule opération en procédant comme à l'ordinaire, et l'on ne s'arrêta que pour se rendre compte de l'état général de la chaudière. Après ces nombreuses distillations, les fonds étaient presque complètement exempts de coke et depuis que l'on se servait de l'agitateur, la consommation du charbon avait beaucoup diminué. Le seul inconvénient de l'emploi d'un agitateur à chaîne consistait dans l'usure des têtes des rivets du fond et des anneaux de la chaîne, et au bout de six mois on fut forcé de refaire les rivets du fond et de changer la chaîne. Le fond des chaudières à goudron n'offrait cependant aucune déformation, bien que n'ayant pas de voûte protectrice, et on peut éviter complètement l'usure de la tête des rivets en noyant celle-ci dans l'épaisseur de la tôle. Ce n'est qu'à l'aide de cet appareil agitateur qu'il a été possible de distiller complètement des goudrons très chargés de charbon et de les traiter pour brai sec, qui est ensuite ramolli par une addition d'huile de goudron de peu de valeur.

Au début, la distillation doit être conduite avec beaucoup de précaution, parce que tant qu'il y a encore un peu d'eau ammoniacale, le goudron déborde très facilement. D'après les indications du thermomètre qui se trouve dans la cornue à goudron, on sépare généralement les fractions suivantes :

1. Essence jusqu'à 405 ou 410°;
2. Huile légère jusqu'à 240°;
3. Huile à acide carbolique (pour phénol et naphthaline) jusqu'à 246°;
4. Huile lourde (nommée aussi en Allemagne huile verte) jusqu'à 270°;
5. Huile à anthracène au-dessus de 270°.

Vers la fin de la distillation, il faut chauffer l'eau du réfrigérant, afin que le distillatum ne s'y solidifie pas et ne le bouche pas. En même temps, comme on l'a déjà dit, il faut injecter fréquemment dans la cornue de la vapeur d'eau, qui quelquefois doit être préalablement surchauffée.

PFORFFE (1891) recommande pour la *distillation continue du goudron* des chaudières avec 8 compartiments (fig. 745). Le goudron est déversé dans l'enton-



noir T et le brai est évacué par le tube s et le robinet P. Le tube s, posé sur le fond de l'appareil, traverse les cloisons dont ce dernier est muni et arrive jusque dans la dernière chambre  $a^8$ , en s'arrêtant à une certaine distance de la paroi de la chaudière. Les cloisons S séparent les différentes chambres ainsi que les chapiteaux  $H_1...H_8$ , qui surmontent ces dernières; elles ne sont munies d'ouvertures que sur le fond de l'appareil. Ces ouvertures établissent la communication entre les différentes chambres. La grille du foyer se trouve au-dessous de la dernière chambre  $a^8$ ; les gaz sortant du foyer passent successivement au-dessous de toutes les chambres et arrivés au-dessous de  $a^1$  ils sont évacués dans une cheminée. Lorsque l'appareil a été rempli jusqu'aux deux tiers environ de sa hauteur et qu'une séparation hydraulique a été de cette façon établie entre les différentes chambres, on commence à chauffer, et la distillation, qui est ainsi peu à peu mise en train, commence d'abord en  $H^1$  et se propage graduellement jusqu'en  $H_1$ . Le chauffage continuant, le contenu de la chambre

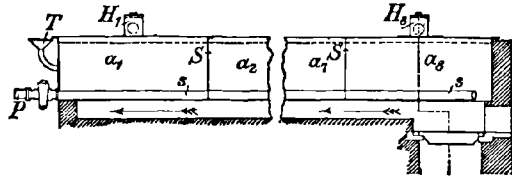


Fig. 745. — Appareil de Pforpfe pour la distillation continue du goudron.

$a^8$  est peu à peu transformé en brai, ce que l'on reconnaît à la nature du distillatum. De  $H_1$  se dégagent les fractions du goudron à point d'ébullition le plus bas (100°, par exemple), tandis que le point d'ébullition du distillatum de  $H^2$  est déjà un peu plus élevé et il va ainsi en augmentant jusqu'au chapiteau  $H_8$ , par lequel se dégagent, à 400° environ, les éléments les plus lourds, qui constituent le produit désigné sous le nom d'huile verte.

Dans l'appareil à *distillation continue*

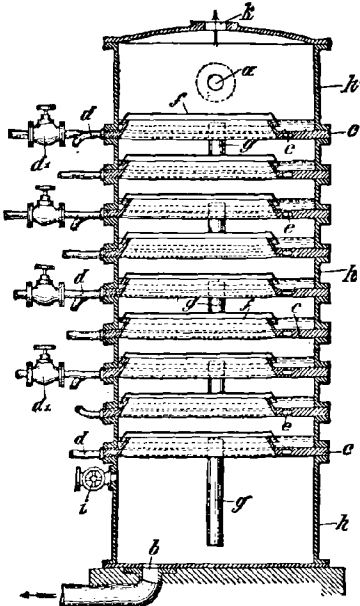


Fig. 746. — Appareil de Hirzel pour la distillation continue du goudron; coupe verticale.

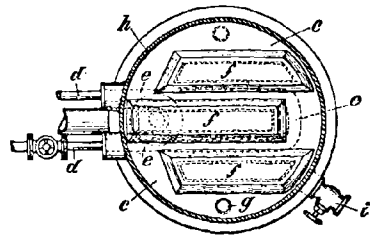


Fig. 747. — Appareil de Hirzel pour la distillation continue du goudron; coupe horizontale.

imaginé par HIRZEL (1900), le goudron est introduit par l'ouverture  $a$  qui se trouve à la partie supérieure de la colonne  $h$  (fig. 746 et 747)), tandis que de la vapeur d'eau chauffée ou des gaz chauffés arrivent par la soupape  $i$  à la partie inférieure

de la colonne *h*. Les cuvettes *c*, qui sont munies d'évidements *e* servant de canaux de chauffage, communiquent au moyen de tubes de vapeur *d* avec des soupapes *d'*, de sorte que chacune d'elles peut être portée à la température nécessaire pour la distillation. Les ouvertures établissant la communication entre les différentes cuvettes *c* sont recouvertes par des chapiteaux ou cloches *f*, et le liquide passe d'une cuvette dans l'autre par les tubes de trop-plein *g*. Le résidu de la distillation s'écoule du fond de la colonne par l'ouverture *b*, tandis que l'air chaud introduit sort de la colonne avec les produits de la distillation par l'ouverture *k*. Les appa-

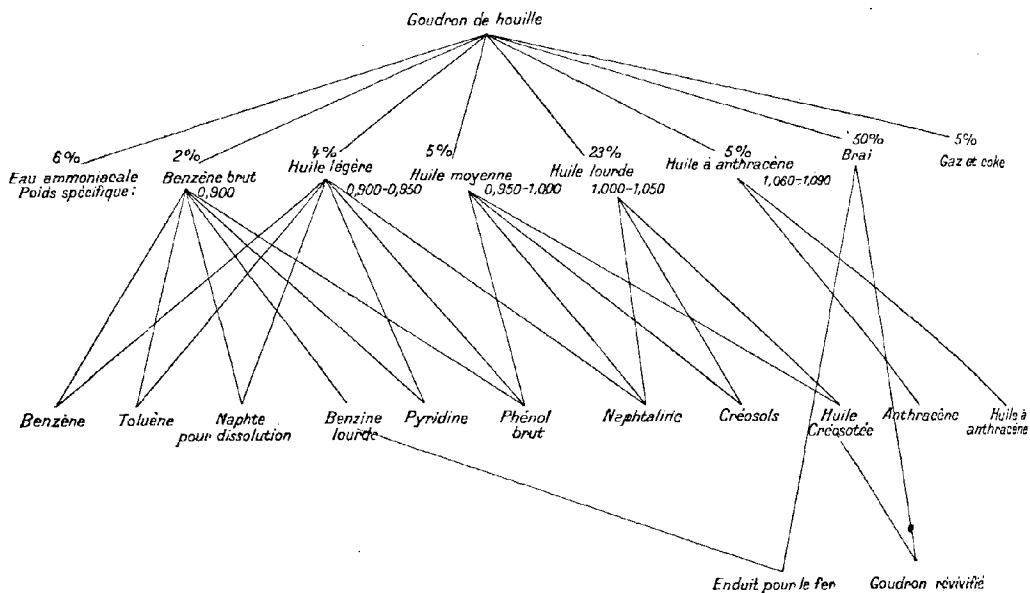


Fig. 748. — Schéma de la distillation brute du goudron de houille.

reils à distillation continue donnent en général des produits moins purs que ceux dont il a été question précédemment (p. 208 et 211); cette infériorité se fait surtout sentir sur les produits à point d'ébullition élevés.

*Rendement.* — LUNGE a obtenu en moyenne :

Essence.....	2,4 à 3,5 p. 100
Huile légère.....	6,0 à 6,7 —
Huile lourde.....	30,4 —
Brai sec.....	55,0 —

Suivant HÄUSSERMAN, le goudron allemand donne :

Fractions :		Produits finaux :	
Huile légère.....	5 à 8 p. 100	Benzène.....	0,6 p. 100
Huile lourde.....	25 à 30 —	Toluène.....	0,4 —
Huile à anthracène.....	8 à 10 —	Homologues supérieurs.....	0,5 —
Brai.....	50 à 55 —	Naphtaline pure.....	8 à 12 —
		Phénol.....	5 à 6 —
		Anthracène.....	0,25 à 0,3 —

KISSEL (1893) a groupé dans le schéma de la page 214 (fig. 748) les résultats de la distillation brute et du traitement ultérieur des produits commerciaux.

**Huile légère.** — Afin de débarrasser l'*huile légère* des résines pyrogénées, des oléfines, etc., on la traite d'abord par l'acide sulfurique concentré, et ensuite par une lessive de soude. LUNGE recommande de mélanger, pendant dix à quinze minutes, 100 kg. de naphite avec 12 kg. d'acide sulfurique, puis de laisser reposer jusqu'au lendemain. Le naphite est ensuite séparé de l'acide (il ne semble pas malheureusement que l'on soit encore parvenu à utiliser cet acide), il est lavé à plusieurs

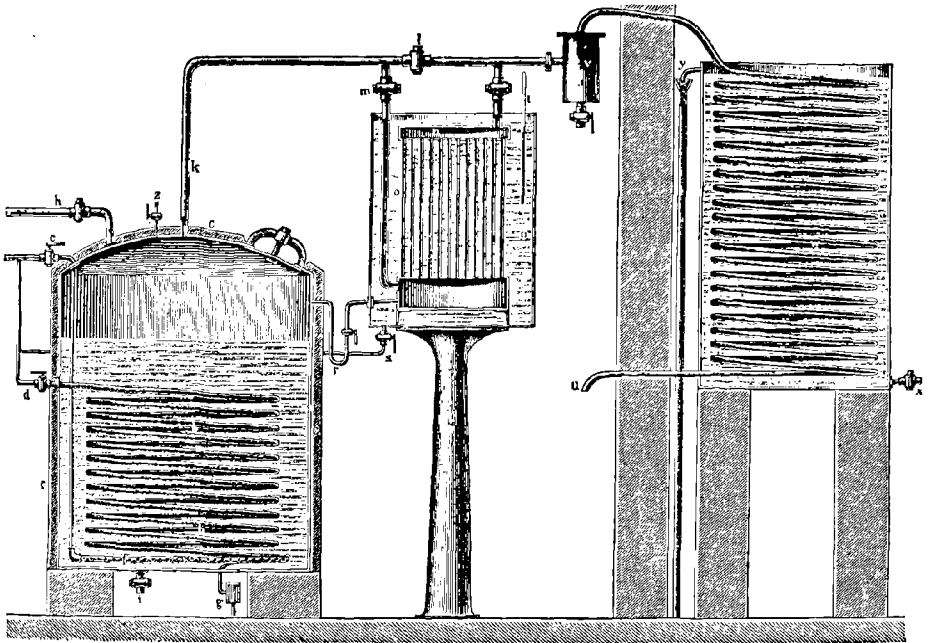


Fig. 749. — Appareil pour la rectification de l'huile légère.

reprises avec de l'eau, puis traité par une lessive de soude à 1,1 de densité et de nouveau lavé; il est ensuite distillé. Le benzène brut obtenu à 110° est soumis à une épuration ultérieure.

La figure 749, empruntée à LUNGE, montre un appareil employé dans les grandes fabriques anglaises pour la distillation de l'huile légère. La cornue *a* est chauffée au moyen du tube à vapeur *d*, qui intérieurement se continue par une spirale *b* en plomb ou en fer, terminée elle-même par le tube *g*, par lequel sort l'eau de condensation. L'injection de la vapeur directe se fait par le robinet *e* et le tube en croix *f* percé de trous. *h* est le tube pour l'alimentation de la cornue, *i* le robinet de vidange, *k* le chapiteau. On ouvre le robinet *l*, lorsqu'on veut faire passer les vapeurs de la cornue directement dans le serpentin *w*, où elles pénètrent après avoir traversé le réservoir *v*, destiné à recevoir les produits entraînés (et qui ne devrait jamais manquer); le serpentin *w* est formé d'un tube en plomb de 35 mm. de diamètre, et son extrémité inférieure pénètre en *u*, dans le local où se trouvent

les récipients.  $x$  amène dans la cuve de l'eau qui sort chaude par  $y$ . Mais si les vapeurs doivent subir la déflegmation, on ferme le robinet  $l$  et l'on ouvre  $m$ . Elles pénètrent alors dans le condenseur  $n$ , dont le tambour inférieur communique avec le supérieur au moyen de 30 tubes de cuivre de 10 mm. seulement de diamètre. L'huile condensée retourne dans la cornue par le tube  $r$ , formant fermeture hydraulique.  $s$  est le tube à vapeur pour  $o$ ,  $t$  le thermomètre.

Au commencement, on ne chauffe qu'à l'aide du tube à vapeur fermé  $b$ , mais vers la fin, en injectant de la vapeur par le tube  $f$ . Pour séparer autant que possible le toluène du benzène qui passe le premier, on ferme le robinet  $l$  et on ouvre  $m$ , et de cette façon on force les vapeurs qui sortent de  $h$  à passer par  $u$ , tandis que, à l'aide du robinet de vapeur  $s$ , on chauffe l'eau de  $o$  à la température convenable. Pour le benzène dit à 90 p. 100, le bain-marie devrait être chauffé à environ 60° et pour le benzène à 30 p. 100 à 70 ou 80°; cependant ces nombres ne doivent pas être regardés comme absolument fixes, il faut d'abord les contrôler pour chaque appareil. On maintient la température de  $o$  aussi constante que possible. Le produit qui se condense en  $u$  retourne toujours par  $r$  dans la cornue  $a$ ; il est essentiellement formé de toluène avec très peu de benzène. Ce qui ne sort pas condensé en  $n$ , par conséquent des vapeurs de benzène avec un peu de toluène, passe maintenant dans le tube abducteur principal, de là dans le serpentín réfrigérant  $w$ , et le benzène condensé dans ce dernier coule par  $u$  dans le récipient.

Au bout de quelque temps, il ne coule presque plus rien par  $u$ ; il faut maintenant, pour obtenir des benzènes plus faibles, élever la température en  $o$ . On pourra généralement, même si l'on veut faire du toluène pur, travailler encore avec de l'eau en  $o$ , mais alors il faudra chauffer celle-ci à l'ébullition. L'eau doit être employée plus tôt à cette température lorsqu'on ne veut préparer que du benzène à 30 ou 40 p. 100, comme on le fait généralement. Dans la plupart des fabriques, on ne sépare pas les autres produits en hydrocarbures purs et on ne pousse pas plus loin la déflegmation. Bien plus, lorsqu'il ne coule plus rien du serpentín  $w$ , on supprime le condenseur en fermant le robinet  $m$  et en ouvrant  $l$ . Maintenant, toutes les vapeurs passent directement en  $w$  et s'y condensent, de sorte qu'on obtient encore un produit abondant. Peu à peu la distillation se ralentit de nouveau, et lorsqu'il ne passe plus que peu de chose ou rien, on supprime la vapeur indirecte en fermant  $d$ , puis ouvrant  $e$  on fait arriver la vapeur directe par les trous du tube en cuivre  $f$  et alors on a, même avec de la vapeur à 2,5 ou 3 atmosphères seulement, une abondante distillation de xylènes et de triméthylbenzènes, mélanges qui sont employés comme naphte pour dissolution et naphte à brûler, ou traités ultérieurement pour *xylène*, etc.

On se sert généralement maintenant pour la préparation du benzène pur d'appareils à colonnes comme ceux qui sont employés dans la fabrication de l'alcool. [Dans l'*appareil à colonne* de SAVALLE, la condensation se produit uniquement à l'aide d'un courant d'air, que l'on règle au moyen d'un registre. A (fig. 750) est la cornue chauffée au moyen d'un serpentín à vapeur, B la colonne rectangulaire pour la première condensation, C le condenseur à air pour la seconde condensation des hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé, qui ne doivent pas se mêler avec le distillatum, D le réfrigérant à air, qui liquéfie et refroidit le distillatum. L'air nécessaire est amené par le ventilateur F au condenseur C par H, au réfrigérant D par I. J est

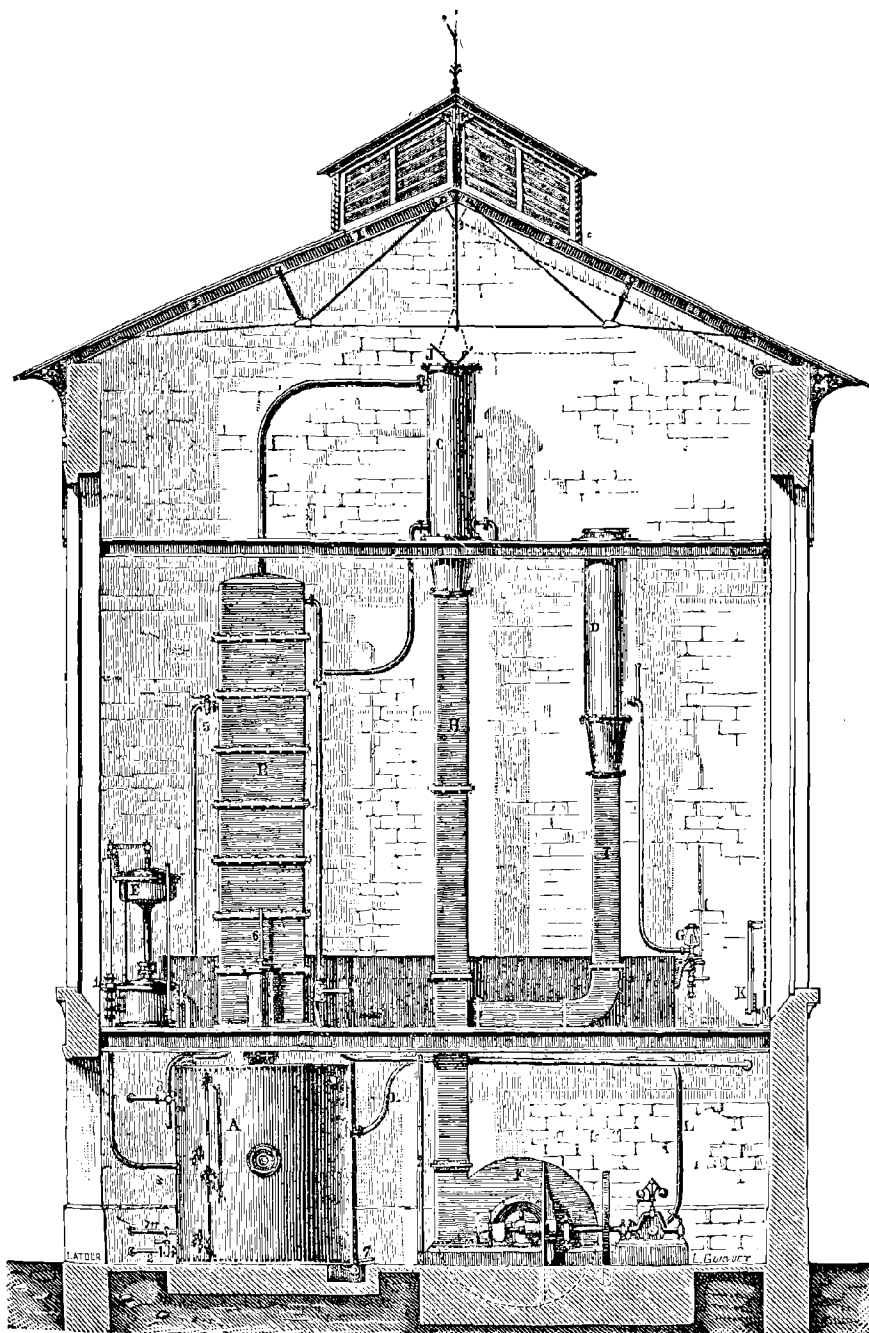


Fig. 750. — Appareil de Savalle.

le registre au moyen duquel on règle le courant d'air dans le condenseur; on le fait mouvoir à l'aide d'une chaîne, et on règle son ouverture au moyen du levier K. Le liquide condensé en D doit ensuite traverser l'éprouvette G, dans laquelle est contrôlée la marche de la distillation. E est le régulateur de pression, à l'aide duquel, pendant tout le temps que dure la distillation, on maintient une pression constante dans l'appareil. L, machine à vapeur actionnant le ventilateur; 1, robinet du régulateur; 2, sortie des eaux de condensation de la vapeur de chauffage; 3, robinet de vidange de la colonne; 4, robinet de nettoyage de la colonne; 5, robinet de vidange de la partie supérieure de la colonne; 6, thermomètre; 7, robinet servant à vider et à remplir la cornue. — La figure 751 montre la disposition intérieure de la colonne. Les vapeurs pénètrent dans celle-ci en passant par le dôme *a*, qui est divisé en deux par un diaphragme vertical et muni d'un thermomètre *b*. La colonne est partagée en plusieurs compartiments par des cloisons horizontales percées de nombreux trous. Chaque cloison est traversée par un tube de trop-plein vertical, qui plonge en partie dans un enfoncement de la cloison située immédiatement au-dessous; ces tubes sont placés alternativement à droite et à gauche. Les produits à point d'ébullition élevé venant du condenseur traversent par conséquent peu à peu tous les compartiments de la colonne et retournent finalement dans la cornue. La grandeur des trous pratiqués dans les cloisons est calculée de telle sorte que le courant de vapeur qui monte empêche le liquide de tomber par les trous, et que, par suite, il reste toujours sur les cloisons une couche de liquide de 4 à 5 cm. de hauteur, que les vapeurs doivent traverser, après leur passage à travers les trous. Cela favorise beaucoup la condensation des produits à point d'ébullition élevé. — L'appareil est pourvu des dispositifs nécessaires pour régler la pression de la vapeur et contrôler la vitesse de la distillation.]

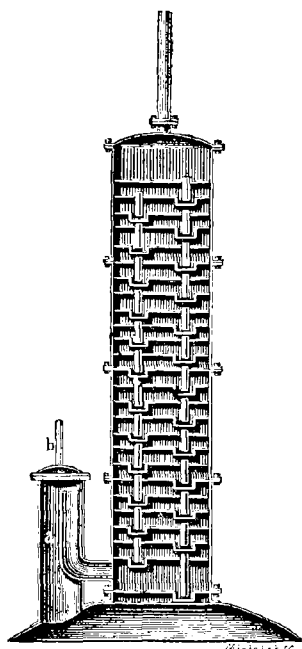


Fig. 751. — Disposition intérieure de la colonne de l'appareil Savalle.

Les produits fins de l'huile légère de goudron sont distingués dans le commerce anglais en les sortes désignées dans le tableau suivant, qui indique également les résultats du fractionnement en volumes p. 100, d'après les analyses effectuées par LUNGE sur les produits extraits par lui-même :

DÉSIGNATION DES PRODUITS DU COMMERCE	POINT D'ÉBULLITION <sup>1</sup>	88°	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
		Benzène à 90 p. 100..	82°	30	65	90	"	"	"	"	"
— à 50 — ...	88°	"	13	54	74	90	"	"	"	"	"
Toluène.....	100°	"	"	"	56	90	"	"	"	"	"
Naphte pour carbura- tion.....	108°	"	"	"	1	35	71	84	97	"	"
Naphte pour dissolu- tion.....	110°	"	"	"	"	17	57	71	90	"	"
Naphte à brûler.....	138°	"	"	"	"	"	"	"	30	71,5	89

1. Le thermomètre plongeant dans le liquide.

Le benzène ou benzol, C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>, entre en ébullition à 80°,3; le point d'ébullition augmente ou diminue de 0°,43 par chaque augmentation ou diminution de 10 mm. de la pression barométrique de 760 mm. Un mélange de benzène et d'eau bout à 69°. Il se solidifie à froid en une masse cristalline, qui fond à 4°. Poids spécifique à 0° = 0,8991, à 150° = 0,8841. Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Le benzène dissout le soufre, le phosphore, l'iode, les graisses, les résines, le brai, etc. Le benzène du goudron de houille ordinaire contient encore généralement du thiophène, C<sup>4</sup>H<sup>2</sup>S, et du sulfure de carbone.

Le benzène<sup>1</sup> est employé en grandes quantités dans l'industrie chimique; on l'emploie, en outre, pour actionner les machines, pour le dégraissage des os; le benzène brut sert pour la carburation du gaz d'éclairage et, mélangé avec de l'alcool, directement pour l'éclairage.

Le toluène ou méthylbenzène, C<sup>7</sup>H<sup>8</sup> ou C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CH<sup>3</sup>, bout à 111°; poids spécifique à 15° = 0,872. On le retire également du goudron de bois.

Le xylène ou diméthylbenzène du goudron de houille, C<sup>8</sup>H<sup>10</sup> = C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, entre en ébullition à 138-140°. Le xylène du commerce est composé d'un mélange de m-xylène (60 p. 100 environ), o-xylène (10 à 25 p. 100) et p-xylène (10 à 25 p. 100).

**Phénol ou acide phénique.** — Pour extraire le phénol, il est avantageux, suivant LUNGE, de ne pas traiter toute l'huile légère, mais seulement les portions de celle-ci qui passent en dernier lieu, c'est-à-dire l'huile à acide carbolique, dont le poids spécifique oscille généralement entre 0,99 et 1,005. On mélange intimement cette huile avec une lessive de soude, qui dissout les phénols (les acides du gou-

1. Le prix du benzène (les 100 kg.) a subi les variations suivantes :

1882.....	entre 218,75 et 500,00 francs.
1885.....	— 62,50 — 112,50 —
1890.....	— 125,00 — 156,25 —
1892.....	— 50,00 — 75,00 —
1893.....	— 31,25 — 75,00 —
1896.....	— 62,50 — 150,00 —
1897.....	en moyenne 81,50 —
1898.....	— 31,25 —
1899.....	— 25,00 —
1900.....	— 25,00 —

dron), tandis que l'huile non dissoute par la soude est traitée pour naphthaline. La solution de phénate de sodium est décomposée par l'acide sulfurique ou mieux au moyen d'un courant d'acide carbonique <sup>1</sup>.

L'*acide phénique brut* ainsi obtenu ne contient que 50 p. 100 environ de phénol, le reste étant formé d'eau, de crésols, de naphthaline, de résines, etc. Afin de le purifier, on le distille et l'on abandonne à cristallisation dans un lieu froid la portion qui passe entre 175° et 200°. On peut aussi traiter l'acide carbolique brut avec environ 50 p. 100 de bichromate de potassium et la quantité d'acide sulfurique à 66° B. nécessaire pour la décomposition du bichromate. On effectue cette opération dans un vase plat, dans lequel l'huile à acide carbolique offre à l'air une surface aussi grande que possible : on y fait d'abord couler l'acide sulfurique et ensuite la solution de bichromate et on agite pendant quelques heures, si c'est possible, dans un endroit exposé à l'action de la lumière solaire. On décante dans un vase profond et étroit, on laisse bien déposer, on soutire l'huile et on distille celle-ci en recueillant à part la fraction entre 170° et 198°, et ajoutant les premières portions qui passent à la prochaine distillation d'huile brute; ce qui reste dans la chaudière est redistillé avec le goudron brut. Afin de purifier encore la fraction passée entre 170° et 198°, on la traite de nouveau dans un vase plat par 1 p. 100 de bichromate de potassium et de l'acide sulfurique à 66°, on agite pendant quelques heures, on décante et on distille dans un petit appareil à colonne. On recueille le produit de la distillation dans de petites bouteilles de 1/2 litre environ, jusqu'à ce que le contenu de la chaudière commence à devenir épais, ce que l'on constate en y introduisant une tige de fer. Les bouteilles sont immédiatement bouchées exactement et abandonnées à cristallisation; l'huile est ensuite séparée des cristaux, ceux-ci sont fondus au bain-marie et réunis dans des flacons secs de la capacité indiquée plus haut.

Le *phénol* (acide carbolique, acide phénique),  $C^6H^5OH$ , fond à 42° et entre en ébullition à 182°. Il se dissout dans à peu près 20 parties d'eau, en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et le benzène. Le phénol est vénéneux, mais c'est un bon désinfectant. La cause du rougissement du phénol n'est pas encore parfaitement déterminée. La *détermination de la richesse* du phénol s'effectue par la méthode volumétrique, à l'aide du brome <sup>2</sup>.

Le *crésol* (acide crésylique du goudron de houille,  $C^7H^8O$  ou  $C^6H^4.CH^3.OH$ ), est un mélange de métacrésol, d'orthocrésol et de paracrésol, qui entre en ébullition à 190-203°.

**Naphtaline.** — L'huile séparée du phénate de sodium est d'abord distillée de nouveau et ensuite refroidie ou mieux immédiatement refroidie, la *naphthaline* séparée par cristallisation est pressée et soumise à la distillation. Afin d'éliminer les résines pyrogénées, cette naphthaline distillée est fondue avec 1 p. 100 environ d'acide sulfurique à 66° B., dans une chaudière en fonte à double fond revêtue de plomb à l'intérieur; on agite pendant quelques heures et après un long repos on sépare l'acide sulfurique de la naphthaline; on chauffe ensuite celle-ci à feu nu, afin de la sublimer, dans une chaudière verticale. Dans la naphthaline débouche un tube amenant de la vapeur directe et dans le dôme de la chaudière débouche également un autre tube à vapeur à orifice très étroit. Dès que le thermomètre plongeant dans

1. Voy. LUNGE, *Traité de la distillation du goudron de houille*, etc., p. 254.

2. Voy. LUNGE, *loc. cit.*, p. 274.



la naphthaline marque 160°, on laisse entrer doucement de la vapeur sèche par les deux tubes. Le tube abducteur de la chaudière se rend dans la chambre à sublimation; celle-ci est longue de 12 m., haute de 3 m. et large de 2 m., elle est divisée en deux compartiments et couverte en tôle ondulée. Dans le premier compartiment, long de 3 m., se rassemble la naphthaline liquide entraînée.

On peut aussi employer le dispositif représenté par la figure 752. A est une chambre à sublimation longue de 4 m. et large de 3. La chaudière en fonte B, de 3 m. de longueur et 1 m. de largeur, est établie au-dessus de la voûte à claire-voie C, de façon que les gaz du foyer D, qui se trouve au-dessous de la voûte, passent en arrière et de là montent dans les carnaux E entourant la chaudière B, pour se dégager ensuite par la cheminée. La porte F, mobile autour de l'axe G, n'a besoin que d'être mastiquée avec de l'argile pendant la sublimation. Deux couvercles en bois garni de tôle H, adaptés au-dessus de la chaudière, reposent sur des pièces de fer fixées dans les deux murs latéraux de la porte F. Ces deux couvercles jouent le même

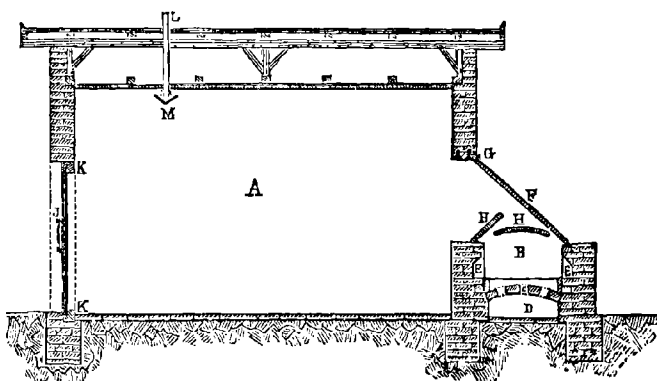


Fig. 752. — Sublimation de la naphthaline.

rôle que les déslegmateurs dans la distillation; en effet, les vapeurs des huiles lourdes de goudron entraînées avec les vapeurs de naphthaline se condensent sur leur surface et retombent dans la chaudière. Lorsqu'on retire la naphthaline de la chambre A, on peut enlever la porte en bois J, également revêtue de tôle. Au tube à air en fer L, large de 8 cm. est suspendue la capsule M, qui sert à recevoir l'eau tombée dans le tube. — On remplit la chaudière de naphthaline brute et on ajoute 3 à 4 p. 100 d'hydrate de chaux, puis on lute les portes avec de l'argile et on fait tout d'abord dans le foyer un feu intense, que l'on entretient ensuite très léger et uniforme dès que la sublimation a commencé. Dans la porte F, on ménage un petit trou, de façon à pouvoir, à l'aide d'une tige de fer, toujours se rendre compte de la hauteur et de la qualité de la naphthaline qui se trouve encore dans la chaudière. Ce trou doit naturellement être fermé avec un bouchon. Au bout de 2 1/2 à 3 jours, si l'on n'a chauffé que pendant le jour, il ne reste plus dans la chaudière qu'une couche de matière haute de 6 à 8 cm. On essaie alors plus fréquemment avec la tige de fer et lorsqu'on remarque que la naphthaline ne se solidifie plus du tout sur le fer, on interrompt le chauffage, parce qu'il ne se trouve plus dans la chaudière que des huiles lourdes de goudron. On débarrasse la chaudière du résidu, on la remplit à nouveau et l'on continue la sublimation. Lorsqu'on a sublimé deux ou trois chaudières, on retire la naphthaline de la chambre A.

La naphthaline simplement sublimée est fondue dans une chaudière en fonte

ouverte, qui est munie d'un tuyau de vidange, et bien mélangée avec 20 p. 100 d'une lessive à 48° B.; on évacue la lessive et on ajoute à la naphthaline liquide 6 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B., et un peu de peroxyde de manganèse. Après avoir agité avec soin pendant un quart d'heure ou une demi-heure, suivant la grandeur de la chaudière, on abandonne la naphthaline au repos et au bout d'une heure on soutire l'acide. Cela fait, on lave deux fois la naphthaline avec de l'eau chaude, afin d'éliminer le reste d'acide, et on la sublime encore une fois.

Dans les fabriques anglaises, on emploie pour la distillation de la naphthaline brute une chaudière ou cornue haute de 2 m. environ, avec un fond légèrement incliné

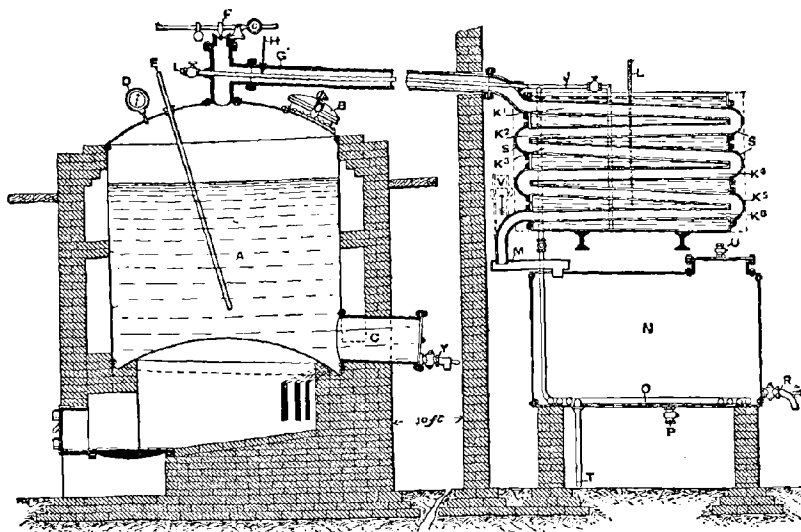


Fig. 753. — Chaudière anglaise pour la distillation de la naphthaline brute.

vers le tuyau de vidange C (fig. 753). B est un trou d'homme pratiqué dans le couvercle, F une soupape de sûreté, D un manomètre, E un thermomètre. Le tuyau G, de 15 cm. environ de diamètre, donnant issue aux vapeurs produites dans la cornue, renferme un tube de vapeur J et un petit thermomètre H. Le tuyau *b* est enveloppé extérieurement d'une matière conduisant mal la chaleur. Le réfrigérant et le récipient sont séparés par un mur de la chaudière de distillation et en sont éloignés de 3 m. au moins. Les tubes réfrigérants disposés en zigzag traversent les parois du vase où ils sont établis et ils sont réunis entre eux en dehors de ce vase au moyen de capuchons en fonte S. Cet arrangement facilite beaucoup les nettoyages ou les réparations qui peuvent être nécessaires. Les capuchons S sont protégés contre un refroidissement trop intense au moyen de plaques de tôle, placées suivant la direction des lignes ponctuées, et de sable déversé dans l'espace limité par ces plaques et les parois du réfrigérant. Le récipient N a 2 m. de diamètre. On remplit la cornue de naphthaline brute et, au moyen d'un petit feu, on fait entrer la charge en fusion. La charge s'élève à 5 tonnes environ. Maintenant, on ajoute encore 12 kg. de soude caustique sous forme de lessive à 1,35 de densité et on commence la distillation. En même temps, on fait arriver de la vapeur dans le tube J et, à l'aide de la même conduite, on

chauffe l'eau du réfrigérant à 80°. Jusqu'à 210°, il passe de l'eau et des substances huileuses, que l'on reçoit dans un récipient particulier. La naphthaline distille de 210° à 235°; on la recueille en N. La naphthaline liquide est mélangée avec des résidus de naphthaline moulus provenant d'une opération précédente et, après avoir été mise dans des sacs épais, elle est soumise dans une presse hydraulique à une pression de 20 atmosphères environ, afin de la dépouiller des huiles liquides. La naphthaline sortant de la presse est ensuite de nouveau distillée dans la même cornue, avec addition de 10 kg. environ de soufre. L'hydrogène sulfuré qui se forme est d'abord dirigé par le tube (ponctué) V dans des caisses, traversées par des cloisons en gaze métallique, afin de retenir la naphthaline entraînée. Cette distillation est du reste effectuée comme la première. La naphthaline fournie par cette seconde distillation est distillée une troisième fois dans la même cornue avec addition d'une lessive à 1,35 de densité contenant environ 20 kg. de soude caustique à 70 p. 100.

La *naphthaline*, C<sup>10</sup>H<sup>8</sup>, forme des lamelles rhomboïdales blanches, minces, d'une odeur rappelant un peu celle du styrax et d'une saveur brûlante, qui après fusion et solidification se présentent sous forme de masses cristallines d'un blanc brillant et d'un poids spécifique de 1,151. Elle fond à 80° et bout à 218°. Elle est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, le benzène, l'éther, les huiles volatiles et grasses et l'acide acétique.

**Anthracène** — L'*huile à anthracène* (*green grease*, *graisse verte*) forme, après refroidissement, une masse butyreuse jaune verdâtre, composée surtout, indépendamment des huiles liquides à point d'ébullition élevé, de naphthaline, de méthyl-naphthaline, d'anthracène<sup>1</sup>, de phénanthrène, d'acénaphthène, d'acridine, etc. En laissant reposer l'huile à anthracène, l'anthracène brut s'en sépare par cristallisation et on l'isole des huiles à l'aide d'un filtre-pressé. On dissout cet anthracène brut à 25-40 p. 100 dans du naphte lourd et on passe la solution au filtre-pressé.

Pour purifier le produit ainsi obtenu, on le chauffe à 220-240°, puis on y fait arriver un courant de vapeur d'eau surchauffée et l'on conduit les vapeurs dans une chambre de condensation. Les cristaux qui se précipitent dans cette dernière contiennent 40-60 p. 100 d'anthracène, avec du carbazol, du *phénanthrène* et d'autres hydrocarbures, ainsi qu'un peu de phénol et d'acridine.

Pour avoir un produit encore plus pur, on charge, d'après BAYER (1893), 600 kg. d'anthracène brut dans un cylindre vertical en tôle, clos et muni d'un agitateur et d'un trou d'homme. Après avoir fermé ce dernier, on refoule dans l'appareil 2400 kg. d'acide sulfureux liquide, en aspirant l'air qui se dégage du cylindre, afin d'en retirer l'acide sulfureux qu'il renferme. Après une courte agitation, l'acide sulfureux a dissous les impuretés et maintenant il est envoyé avec l'anthracène par sa propre pression dans une tour filtrante en fer, dans laquelle l'anthracène purifié est retenu par le filtre. — On peut aussi chauffer à 60° 560 kg. d'anthracène brut avec 750 kg. d'acétone; après le refroidissement, on filtre et on lave avec de l'acétone.

WILTON (1900) propose dans le même but de traiter l'anthracène brut par l'ammoniaque liquide. D'après un autre procédé, on fond d'abord l'anthracène brut et on le laisse cristalliser en partie. Des cristaux séparés, on élimine ensuite le carbazol en

1. D'après KÖHLER (1885), l'anthracène se forme aux dépens des phénols pendant la distillation du goudron.

les fondant avec de la potasse caustique à 260° environ; à cette température, il se forme deux couches, dont l'inférieure renferme le carbazol combiné au potassium et que l'on sépare de la couche supérieure. L'anthracène, exempt de carbazol, qui constitue cette couche, est traité, en vue de l'élimination des derniers restes de phénanthrène, par un hydrocarbure benzénique, de préférence par le benzène ordinaire du commerce, dont environ 90 p. 100 passent au-dessous de 100°.

L'*anthracène*, C<sup>14</sup>H<sup>10</sup>, fond à 210-213° et entre en ébullition à 360°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, assez soluble dans le toluène.

**Schéma de la distillation du goudron de houille.** — LUNGE<sup>1</sup> donne de la distillation du goudron de houille le *schéma* suivant :

- I<sup>o</sup> FRACTION, jusqu'à 170°.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Eau ammoniacale.} \\ \text{Essence de naphte. Rectifiée dans la} \\ \text{cornue à benzène.} \end{array} \right.$
1. Produit jusqu'à 110°, lavé chimiquement, distillé à la vapeur, donne *a*..... Benzène à 90 p. 100.  
*b*. Benzène faible, passe à I, 2.  
 2. Produit jusqu'à 140°, traité comme 1, donne *a*..... Benzène à 90 p. 100.  
*b*..... Benzène à 50 p. 100.  
*c*. Fraction moyenne, est redistillée.  
*d*.....  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Naphte} \\ \text{pour dissolution.} \end{array} \right.$
3. Produit jusqu'à 170°, traité comme 1 et 2, donne :  
*a*.....  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Naphte} \\ \text{pour dissolution.} \end{array} \right.$   
*b*..... Naphte à brûler.  
*c*. Résidu dans la cornue, passe à II.
- II<sup>o</sup> FRACTION, de 170 jusqu'à 230° = *Huile moyenne*.  
 Lavée avec de la lessive de soude, donne :  
 1. Huile, distillée dans la cornue à huile légère, donne :  
*a*. Distillatum jusqu'à 170°, passe à I, 3.  
*b*. Distillatum jusqu'à 230°, donne..... Naphtaline.  
*c*. Résidu, passe à III.  
 2. Lessive, décomposée par l'acide carbonique, donne :  
*a*. Solution aqueuse de carbonate de soude; est rendue caustique par la chaux et employée de nouveau.  
*b*. Acide phénique brut; est purifié et donne *a*..... Acide carbolique.  
*β*. Huiles retournant à II.
- III<sup>o</sup> FRACTION, de 230 à 270° = *Huile lourde* (tant qu'elle ne dépose rien de solide); peut être traitée pour acide carbolique et naphtaline;  
 n'est ordinairement employée que comme.....  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Huile créosotée p.} \\ \text{quelquefois séparée en } a \dots\dots\dots \left\{ \begin{array}{l} \text{l'imprégnation.} \\ \text{Huile de graissage.} \end{array} \right. \\ \text{ } b \dots\dots\dots \end{array} \right.$
- IV<sup>o</sup> FRACTION. Huile à anthracène. Est filtrée ou pressée à froid, donne :  
 1. Huiles; sont distillées et donnent :  
*a*. Distillatum solide, traité avec IV, 2.  
*b*. Distil. liq.; passe à III. *b* ou est de nouveau distillé.  
*c*. Résidu de brai, de coke, etc.

1. *Traité de la distillation du goudron de houille*, p. 355.

2. Résidu; est pressé à chaud et donne :
- a. Huiles, traitées comme IV, 1.
  - b. Anthracène brut, est lavé avec du naphte, etc., et donne :
    - a. .... Anthracène.
    - β. Dissolution, est distillée et donne :
      - aa. Naphte; est de nouveau utilisé pour le lavage.
      - bb. Phénanthrène, etc.; est brûlé pour..... Noir de lampe.
- V<sup>e</sup> BRAI. Utilisé tel quel pour briquettes ou vernis, etc..... Brai.  
ou distillé et donne :
- 1. Anthracène brut, traité comme IV, 2.
  - 2. Huile de graissage, passe à III ou à III, b,
  - 3. Résidu..... Coke.

D'après les indications de la BADISCHE ANILINFABRIK (1896), 1000 kg. de houille donnent 50 kg. de goudron, dont on retire :

- 0,4 kg. de benzènes, fournissant 0,3 kg. de fuchsine ou 0,5 kg. de bleu d'aniline,
- 0,3 kg. d'anthracène donnant 0,3 kg. d'alizarine,
- 1,0 kg. de naphaline fournissant 0,35 kg. d'indigo.

## DÉRIVÉS DU BENZÈNE, DU TOLUÈNE, ETC.

**Chlorure de benzyle.** — On obtient le *chlorure de benzyle*,  $C^7H^7Cl$ , en faisant passer un courant de chlore dans du toluène exposé à la lumière solaire ou bouillant, jusqu'à ce que ce dernier ait acquis une augmentation de poids de 37 p. 100. Le produit est lavé avec de l'eau légèrement alcaline et rectifié. Il entre en ébullition à 179°. En faisant passer pendant longtemps un courant de chlore dans le chlorure de benzyle bouillant, il se forme du *chlorure de benzal*,  $C^7H^5Cl^2$ , qui entre en ébullition à 206-207°

On obtient le **trichlorure de benzyle** (phénylchloroforme, chlorure de benziline chloré),  $C^7H^3Cl^3$ , en faisant passer un courant de chlore dans du toluène bouillant, jusqu'à ce que celui-ci n'augmente plus de poids. Il bout à 213°.

**Nitrobenzène.** — Le *nitrobenzène* (nitrobenzine, nitrobenzol),  $C^6H^5AzO^2$ , est le produit de la nitration du benzène, nitration qui est effectuée dans des cylindres généralement en fonte, plus rarement en grès, et munis d'un agitateur. Dans 100 kg. de benzène, on fait couler lentement et en agitant un mélange de 115 kg. d'acide azotique concentré et 180 kg. d'acide sulfurique concentré. Au début, il est nécessaire de refroidir l'appareil, en faisant ruisseler de l'eau sur le vase; on laisse ensuite la température s'élever à 90-100°. La réaction terminée, on laisse les deux liquides se séparer, puis on fait écouler le mélange acide et l'on soumet le nitrobenzène à des lavages à l'eau; si l'on veut avoir un produit complètement pur, on le rectifie avec de la vapeur d'eau surchauffée. Le nitrobenzène entre en ébullition à 206-207°, mais il distille aussi avec les vapeurs d'eau. Il est employé comme succédané de l'essence d'amandes amères (*essence de mirbane*) et pour préparer des matières colorantes. Le nitrobenzène pour fuchsine contient beaucoup de nitrotoluène (voy. p. 265). — Le *dinitrobenzène*,  $C^6H^4(AzO^2)^2$ , obtenu par traitement du nitrobenzène avec de l'acide azoto-sulfurique, sert pour la préparation de substances explosives et de couleurs azoïques. — Les *nitrotoluènes* sont préparés d'une façon analogue.

On prépare l'**acide anthranilique** avec le nitrotoluène de la manière suivante, d'après les indications de la BADISCHE ANILINFABRIK (1900) : Dans un cylindre clos muni d'un agitateur et d'une soupape de sûreté, on chauffe à 150° environ 100 parties de lessive de soude à 40° B., puis, en agitant avec soin et maintenant la même température, on ajoute peu à peu 100 parties d'o-nitrotoluène et on agite (pendant 12 heures environ), jusqu'à ce que l'examen d'un échantillon montre que la majeure partie du nitrotoluène a disparu. On chasse ensuite l'huile avec de la vapeur d'eau et de la solution aqueuse résiduelle on sépare l'acide anthranilique (voy. p. 241).

Le **nitrobutyltoluène**, préparé par nitration du butyltoluène,  $C^6H^4.CH^3.C(CH^3)^3$ , obtenu en chauffant du toluène avec du bromure d'isobutyle et du chlorure d'aluminium, se rencontre dans le commerce sous le nom de *musc artificiel de Bauer* (voy. p. 255).

**Aniline.** — On prépare l'*aniline*,  $C^6H^5.AzH^2$ , en réduisant le nitrobenzène au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique. L'opération est pratiquée dans des appareils en plomb de 2 m. environ de hauteur et munis d'un agitateur. On charge dans l'appareil, par exemple, 200 kg. d'eau, 125 kg. de copeaux de fer et 40 à 50 kg. d'acide chlorhydrique et on fait couler en agitant 500 kg. de nitrobenzène. Au début, on introduit dans l'appareil un courant de vapeur et pendant huit heures on ajoute encore peu à peu 375 kg. de copeaux de fer; finalement, on procède à une nouvelle et dernière addition de fer de 50 à 100 kg. La réaction terminée, on ajoute un lait de chaux et on distille l'aniline au moyen de vapeur en tension. — Parmi les sels de l'aniline, on emploie surtout le *chlorhydrate d'aniline*,  $C^6H^5.AzH^2.HCl$  (voy. p. 265).

Pour préparer l'**acétanilide**,  $C^6H^5.AzH.CO.CH^3$ , on fait bouillir pendant 7 à 8 heures dans un appareil avec réfrigérant à rétrogradation et on distille. L'acétanilide bout à 295°. Elle sert comme médicament sous le nom d'*antifébrine*; on l'emploie aussi pour la préparation de la p-nitraniline (voy. p. 244).

**Nitraniline**,  $C^6H^4.AzH^2.AzO^2$ . — Pour préparer la *m-nitraniline*, on réduit le dinitrobenzène au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique ou du sulfure d'ammonium.

On obtient la *p-nitraniline*, en dissolvant l'acétanilide dans l'acide sulfurique et nitrant par l'acide azoto-sulfurique.

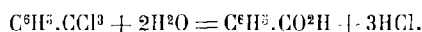
**Benzidine.** — Pour obtenir la *benzidine* (di-p-diamidodiphényle),  $AzH^2.C^6H^4.C^6H^4.AzH^2$ , on réduit d'abord en hydrazobenzène le nitrobenzène, en le traitant par la poudre de zinc et une lessive de soude. Dans un appareil muni d'un agitateur, on chauffe à l'ébullition 100 kg. de nitrobenzène et 5 kg. d'alcool, on ajoute 150-160 kg. de poussière de zinc et en faisant bouillir doucement le liquide pendant 3 ou 4 heures, on y introduit un mélange de 100 kg. d'alcool et 13 kg. de lessive de soude à 36° B. La réaction terminée, on sépare l'alcool par distillation. Après refroidissement, on peut séparer facilement les cristaux d'hydrazobenzène. En ajoutant peu à peu à ce dernier de l'acide chlorhydrique et chauffant, on le transforme en benzidine qui est précipitée, au moyen d'acide sulfurique, à l'état de *sulfate de benzidine*,  $C^{12}H^{12}Az^2.H^2SO^4$ . — D'une façon analogue, on prépare l'*o-toluidine*,  $CH^3.C^6H^4.AzH^2$ , avec l'*o*-hydrazotoluène obtenu avec l'*o*-nitrotoluène.

**Benzaldéhyde.** — Pour préparer la *benzaldéhyde* (*essence d'amandes amères*),  $C^7H^5.CO.H$ , on chauffe à l'ébullition pendant quelques heures, en faisant arriver un

courant d'acide carbonique, 1 partie de chlorure de benzyle avec 4,5 partie de salpêtre et 10 parties d'eau; la benzaldéhyde distille. Elle bout à 180°.

**Nitrobenzaldéhyde**,  $C^6H^4.AzO^2.CO.H$ . — Lorsqu'on nitre la benzaldéhyde, il se forme surtout, avec de l'o-nitrobenzaldéhyde, de la m-nitrobenzaldéhyde; on obtient la p-nitrobenzaldéhyde en faisant bouillir le chlorure de nitrobenzyle avec de l'azotate de plomb. Par réduction avec du sulfate ferreux, on obtient les *amidobenzaldéhydes* correspondantes,  $C^6H^4.AzH^2.CO.H$ .

**Acide benzoïque**. — L'*acide benzoïque*,  $C^6H^5.CO^2H$ , est préparé industriellement avec le chlorure ou le trichlorure de benzyle ou la benzaldéhyde. On chauffe, par exemple, du trichlorure de benzyle avec de l'eau à une haute température :



D'après SCHULTZE (1896), on charge dans une chaudière distillatoire, plombée intérieurement et munie d'un dispositif de chauffage à la vapeur, par exemple, 60 kg. de trichlorure de benzyle commercial à 36-39° B. et on chauffe à 25-30° avec de la vapeur indirecte; on ajoute ensuite, par exemple, 20 gr. de poudre de fer, on laisse reposer pendant un quart d'heure ou une demi-heure et l'on verse 12 kg. d'eau. Maintenant, on chauffe peu à peu à 90-95° avec de la vapeur indirecte sous une tension modérée. Au bout de 10 heures environ, on précipite l'acide benzoïque au moyen d'un lait de chaux (préparé avec 9-10 kg. de chaux) et on distille la benzaldéhyde à l'aide de vapeur directe. L'opération tout entière dure de 20 à 24 heures.

**Phénylènediamine**,  $C^6H^4(AzH^2)^2$ . — On obtient la *m-phénylènediamine* par réduction du m-dinitrobenzène avec du fer et de l'acide chlorhydrique, la *p-phénylènediamine* par réduction de l'amidoazobenzène en solution aqueuse avec de la poussière de zinc.

**Diphénylamine**. — Pour préparer la *diphénylamine*,  $(C^6H^5)^2AzH$ , on chauffe à 220-230°, dans un autoclave, de l'aniline avec du chlorhydrate d'aniline. Le produit de la réaction est mélangé avec de l'acide chlorhydrique, puis avec beaucoup d'eau, après quoi la diphénylamine se précipite sous forme d'une huile. L'acide azoteux la transforme en *diphénylnitrosamine*,  $(C^6H^5)^2Az.AzO$ , qui dans une solution alcoolique de potasse est convertie en *nitrosodiphénylamine*,  $C^6H^4.AzO.AzH$ .  $C^6H^5$ . La diphénylamine, traitée par l'acide azotique, fournit deux *dinitrodiphénylaminés* isomères, qui donnent avec l'acide acétique cristallisable et la poudre de zinc des *amidodiphénylaminés*.

**Diméthylaniline**,  $C^6H^5.Az.(CH^3)^2$ . — On chauffe sous pression, à 200-210°, du sulfate d'aniline avec de l'alcool méthylique, ou bien 100 parties de chlorhydrate d'aniline avec 50-80 parties d'alcool méthylique. La base formée est séparée au moyen d'un lait de chaux et distillée avec de la vapeur d'eau; elle bout à 192° et se solidifie à 0°,5. On obtient la *nitrosodiméthylaniline*,  $AzO.C^6H^4.Az(CH^3)^2$ , avec une solution de 17 kg. de diméthylaniline dans 46 litres d'eau et 46 litres d'acide chlorhydrique à 20° B.; après avoir refroidi cette solution à 12-15° en y projetant de la glace, on y verse 10,4 kg. d'azotite de sodium dissous dans 40 litres d'eau. La base, séparée par addition de carbonate potassique, fond à 92°.

**Résorcine**. — On obtient la *résorcine*,  $C^6H^4(OH)^2$ , en fondant du benzène-disulfonate de sodium avec de l'hydrate de soude, acidifiant avec de l'acide chlorhy-

drique, épuisant par l'alcool amylique, distillant ce dernier et purifiant par sublimation la résorcine obtenue.

Dans une chaudière double munie d'un agitateur, on introduit 300 kg. d'acide sulfurique à 67° B. et 60 kg. de benzène exempt de thiophène. Cela fait, on met la chaudière en communication avec un réfrigérant vertical. On commence la réaction en agitant continuellement et on la soutient en injectant de la vapeur dans la chaudière extérieure, de façon que le tube qui unit la chaudière et le réfrigérant ne soit trouvé que peu chaud lorsqu'on le touche avec la main. Les vapeurs de benzène qui se condensent dans le réfrigérant retombent dans la chaudière. Au bout d'environ dix heures, pendant lesquelles les matières modérément chauffées ont été mélangées sans interruption, la réaction se termine par la formation d'*acide benzène-monosulfonique*,  $C^6H^5.SO^2.OH$ . L'acide benzène-monosulfonique dissous dans l'acide sulfurique en excès est envoyé le jour suivant dans une chaudière en fonte placée dans un bain d'huile, munie d'un agitateur et communiquant avec un réfrigérant en plomb vertical; dans cette chaudière l'acide benzène-monosulfonique est transformé en *acide disulfonique*. A cet effet, on mélange avec la masse 85 kg. de sulfate moulu et complètement sec, on met l'agitateur en mouvement et l'on chauffe le bain d'huile à 240°. Après un chauffage de quatre heures environ, le contenu de la chaudière prend la température de 225° environ. On entretient cette température pendant à peu près huit heures, l'agitateur étant toujours en mouvement; dans les quatre premières heures, il distille du benzène et il se dégage de l'acide sulfureux. Le premier est recueilli dans le récipient et le dernier est entraîné au dehors.

Le jour suivant, le contenu de la chaudière encore modérément chaud est mélangé avec 15 hectolitres d'eau dans une cuve en bois d'une capacité de 30 hectolitres et ensuite il est additionné d'un lait de chaux préparé avec 200 kg. de chaux et passé dans un tamis. La masse faiblement alcaline portée à l'ébullition est additionnée de 8 hectolitres environ d'eau froide, de façon à produire la formation de gypse; le contenu blanc de la cuve est ensuite écoulé dans le monte-juis établi au-dessous et envoyé dans un filtre-pressé. Le liquide filtré est recueilli dans une grande chaudière évaporatoire. On fait bouillir les tourteaux sortant du filtre-pressé avec 15 hectolitres d'eau environ et, après remplissage de la cuve avec de l'eau, on soumet de nouveau la masse à l'action du filtre-pressé. On évapore les liquides filtrés réunis à 20 hectolitres environ, puis on fait couler la solution saline dans la caisse à précipitation. Une addition de 6 à 10 kg. de carbonate de sodium suffit pour précipiter toute la chaux. Le carbonate de calcium formé est séparé à l'aide d'un filtre-pressé. Le liquide filtré est évaporé dans deux chaudières, jusqu'à ce que les agitateurs dont celles-ci sont munies s'arrêtent, c'est-à-dire jusqu'à ce que la consistance de la masse ne permette plus l'agitation. Le sel humide est introduit dans une chaudière plate et double, où pendant qu'il est soumis à un brassage continu à l'aide d'une bague de fer, on le dessèche jusqu'à ce qu'il soit réduit en une farine pulvérulente, qu'après trituration on passe au tamis. Le rendement s'élève à 200 kg. de benzodisulfonate de sodium,  $C^6H^4(SO^3.Na)^2$ . Les chiffres suivants indiquent deux valeurs extrêmes pour l'huile dite de retour et le rendement de deux opérations différentes :



Acide sulfurique.	Benzène.	Sulfate.	Chaux.	Soude.	Huile de retour.	Rendement.
300	60	85	200	6,5	14	180
300	60	85	210	9,0	8	200

Dans la chaudière en fonte ouverte chauffée à feu nu et munie d'un agitateur, on introduit 250 kg. de soude caustique solide, à laquelle on ajoute, pour en hâter la dissolution, 10 kg. d'eau. La flamme du coke touche immédiatement la chaudière et la soude se liquéfie avec formation d'une pellicule à sa surface. Cette pellicule indique que la soude n'est pas encore suffisamment chaude pour pouvoir supporter l'addition du sel de soude, c'est-à-dire pour l'absorber sans que le mélange se solidifie. C'est pourquoi on chauffe jusqu'à liquéfaction complète aussi bien de la pellicule que des croûtes adhérentes aux parois de la chaudière. Si un petit morceau de sel projeté dans la masse se dissout rapidement en produisant un sifflement, la chaudière a acquis la température nécessaire pour le mélange. Maintenant, on met l'agitateur en mouvement et en peu de temps on introduit 125 kg. de sel sec, mais en faisant bien attention à ne pas faire déborder le contenu de la chaudière, ce à quoi on parvient en arrêtant l'agitateur ou le laissant marcher. L'introduction du sel dure environ 30 minutes. La masse commence par écumer, parce que l'eau se dégage. Peu à peu le contenu de la chaudière devient plus tranquille, huileux, et conserve une écume blanche. Au bout de quelque temps, la masse fondue blanc-jaunâtre devient jaune et enfin brune, changement de couleur qui est accompagné d'une vive projection de matière. On ne brasse plus aussi fortement la masse brune, le produit est alors achevé, et on le puise encore chaud à l'aide d'une poche en fer, pour le déposer sur une tôle, où il se refroidit. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :



Après avoir cassé la masse fondue, on la projette dans une grande auge en pierre contenant environ 5 hectolitres d'eau. 9 à 10 litres d'acide chlorhydrique concentré suffisent pour en chasser tout l'acide sulfureux et produire une *solution de résorcine* modérément acide. On ajoute de l'acide jusqu'à ce que le papier de tournesol bleu soit faiblement rougi par la dissolution. Le liquide écoulé dans des réservoirs en tôle garnis de plomb est ensuite envoyé dans la chaudière à mélange horizontale et munie d'un agitateur. Dans cette chaudière, on épuise la solution contenant la résorcine avec 4 hectolitres d'alcool amylique employés en quatre fois, et en mélangeant la solution et l'alcool pendant 30 minutes environ; le liquide résultant de l'extraction est envoyé dans un cylindre terminé en pointe placé à un niveau plus élevé. Après une heure de repos, on fait couler de nouveau la solution saline dans le mélange et l'on dirige l'alcool amylique brun foncé chargé de résorcine dans le réservoir destiné à recevoir ce liquide. Après une extraction répétée quatre fois avec 1 hectolitre d'alcool amylique dans chaque opération, la solution saline est épuisée et c'est à peine si le quatrième extrait est encore coloré. Après un nouveau repos de 12 heures et séparation de la solution saline encore adhérente, les extraits réunis sont envoyés dans l'appareil à distiller. La solution amylo-alcoolique de résorcine est chauffée à 100° environ au moyen de vapeur indirecte. Dès que cette température est atteinte, on fait arriver la vapeur directe, qui entraîne avec elle l'alcool

et laisse la résorcine dans la chaudière. Lorsqu'il ne sort plus que de l'eau du condensateur, on interrompt la distillation et on écoule la solution de résorcine dans une chaudière en fonte émaillée. Là, on élimine l'eau par évaporation. La dessiccation dure environ 12 heures. La résorcine brute est maintenant purifiée.

On *purifie* la résorcine par distillation dans le vide. A cet effet, on fait passer le contenu de la chaudière double (environ 30 kg.) dans une chaudière en cuivre munie d'un thermomètre et on ferme celle-ci. Un réfrigérant en cuivre de LIEBIG, adapté sur le couvercle, conduit le distillatum dans un récipient en cuivre muni d'un robinet de vidange, qui d'un côté est mis en communication avec une pompe aspirante. La masse chauffée laisse d'abord passer un peu d'eau et de phénol, qu'on fait écouler en ouvrant le robinet du récipient. A 190° environ, on ferme le robinet de vidange et l'on abaisse la pression à 630 mm. En continuant le chauffage, la résorcine commence à bouillir et elle distille dans le récipient. Pendant la distillation, il faut prendre les précautions nécessaires pour éviter l'obstruction du réfrigérant, ce qui est facile en ne laissant pas entrer trop d'eau froide dans le réfrigérant ou en supprimant de temps en temps son afflux. La résorcine liquide qui se rassemble dans le récipient est écoulée dans des moules en cuivre étamé et l'on obtient ainsi le produit commercial, avec un rendement de 20 à 23 kg. de résorcine pour 125 kg. de benzène-disulfate.

Pour préparer l'acide nitrotoluène-sulfonique,  $C^6H^3.CH^3. SO^3H.AzO^2$ , on introduit 1 partie de p-nitrotoluène dans 3 parties d'acide sulfurique fumant, on verse ensuite dans 15 parties d'une solution saturée de sel marin, après quoi on sépare le sel sodique de l'acide.

Acide sulfanilique (acide *p*-amidobenzène-sulfonique),  $C^6H^4.AzH^2.SO^3H$ . — On chauffe de l'aniline à 180° avec de l'acide sulfurique. L'acide azoteux transforme l'acide sulfanilique en acide *p*-diazobenzène-sulfonique,  $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^3 \\ Az = Az' \end{array} \right.$ .

**Préparation des dérivés du benzène, du toluène, etc., au moyen de l'électricité.** — La réduction et l'oxydation des substances organiques au moyen de l'électricité ont déjà été fréquemment tentées et elles ont même dans quelques cas été effectuées avec succès. On s'est beaucoup occupé du nitrobenzène.

Le nitrobenzène n'est pas un électrolyte, il ne participe donc pas à l'électrolyse et il est réduit secondairement par les cathions déchargés, lorsqu'il se trouve en dissolution dans l'électrolyte entourant la cathode. Pour faire du nitrobenzène une sorte d'électrode, BOEHRINGER (1900) le refoule sous une certaine pression (1,5 atm.) dans une cellule en charbon servant de cathode. Dans l'arrangement ordinaire, on emploie souvent comme cathode une toile de nickel et l'on travaille avec un liquide cathodique bouillant. Il est, en outre, convenable de ne pas rendre immédiatement alcalin ce dernier liquide, mais de produire sa conductibilité au moyen d'un sel d'un acide organique soluble dans l'alcool, comme, par exemple, l'acétate de sodium. On obtient ainsi, en même temps, trois avantages : 1° la solubilité de nombreux corps nitrés est moins fâcheusement influencée que par les alcalis caustiques ; 2° les corps nitrés sensibles et leurs produits de réduction sont moins exposés à se résinifier ; 3° les diaphragmes sont bien moins détériorés. D'après ELBS (1898), la densité du courant doit être beaucoup plus haute pour la réduction des corps nitrés en combinaisons azoïques, que pour la réduction ultérieure de ces derniers en composés

hydrazoïques; dans le premier cas, elle s'élève à 8-16 ampères, dans le second, à 1-4 ampères par décimètre carré. Si l'on prépare en une seule opération avec un corps nitré une combinaison hydrazoïque et si l'on travaille avec un courant constant de haute densité, on peut prévoir exactement à quelques fractions de minute près, quand se produit le dégagement d'hydrogène, qui indique la fin de la réduction en la combinaison azoïque et le commencement de celle en la combinaison hydrazoïque. C'est grâce à cette circonstance qu'il est possible d'obtenir si facilement, à l'état pur et avec un bon rendement, les combinaisons azoïques, comme produits intermédiaires. Mais il n'en est pas de même du degré intermédiaire des corps azoxy, qui se caractérise à peine par quelque signe extérieur, et généralement au moment où l'on donne la quantité de courant nécessaire pour la production d'un corps azoxy, le liquide cathodique contient déjà, outre des corps nitrés encore inaltérés, des corps azoïques. Par conséquent, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, on ne peut le plus souvent obtenir facilement des corps azoxy que s'ils se distinguent par leur difficile solubilité et s'ils cristallisent au fur et à mesure qu'ils se forment. — Nous donnerons les exemples suivants :

RHODE (1899) recommande pour la *réduction électrolytique du nitrotoluène* une addition d'acétate de sodium. On prend, par exemple, 10 gr. de m-nitrotoluène, 1 gr. d'acétate de sodium et 250 cm<sup>3</sup> d'alcool à 70 p. 100 et l'on opère avec :  $D^{100} = 7$  à 8 amp. et quantité de courant = 7-9 amp.-heure. Rendement (avec 30 gr. de m-nitrotoluène on obtient 21 gr. de m-azotoluène) = 91 p. 100 de la théorie. Il convient pour la préparation du corps azoïque d'envoyer un peu plus que la quantité de courant théorique de 7 amp.-heure, et, après l'électrolyse, de faire passer de l'air encore pendant quelque temps à travers la solution alcoolique encore chaude; de cette façon, on est sûr qu'il n'y a dans la solution que de l'azotoluène, l'hydrazotoluène qui a pu se former étant oxydé par l'air et transformé en azotoluène.

La *réduction électrochimique d'une combinaison nitrée* par l'hydrogène naissant sur une *cathode en toile de nickel* donne généralement, d'après RHODE (1901), une combinaison azoxy, azoïque ou hydrazoïque. Mais, dans les mêmes conditions, ou des conditions analogues, certaines combinaisons nitrées sont réduites en combinaisons amidées. Si l'on électrolyse de la m-nitrodiméthylaniline avec la quantité de courant théoriquement nécessaire pour la réduction de la combinaison nitrée en combinaison azoïque, on obtient le tétraméthyl-m-diamidoazobenzène; si l'on augmentait la quantité de courant, il se formerait du tétraméthyl-m-diamidohydroazobenzène. De même, la réduction de la diméthyl-m-nitro-o-toluidine a donné, avec la première quantité de courant, du tétraméthyl-m-diamido-p-azotoluène, et avec la seconde du tétraméthyl-m-diamido-p-hydrazotoluène, et on a obtenu par la réduction de la m-nitrométhylaniline du diméthyl-m-diamidoazobenzène et la combinaison hydrazoïque; la p-nitrodiméthylaniline a donné à la température de l'appareil dans la solution de la p-nitrodiméthylaniline et de la p-amidodiméthylaniline, sans qu'on ait obtenu une combinaison azoïque, mais à chaud on vit se former de la diméthylaniline et du p-amidophénol.

D'après WÜLFING (1899), la réduction électrolytique de la m-nitraniline en m-diamidoazobenzène ou en m-diamidohydroazobenzène peut être produite dans différentes conditions. Par exemple, on dissout 1 kg. de m-nitraniline et 250 gr. d'acétate de

sodium dans 8 kg. d'alcool à 50-60° environ et l'on traite cette dissolution dans le compartiment cathodique, d'abord avec 770 amp.-heure à une densité de courant de 1000-2000 ampères par m<sup>2</sup>. La m-nitraniline est alors transformée en m-diamidoazobenzène. Si on traite ensuite celui-ci avec 200-220 autres amp.-heure et une densité de courant de 200-100 ampères par m<sup>2</sup>, on obtient le m-diamidohydrázobenzène.

LES FABRIQUES DE COULEURS FR. BAYER (1891) ont constaté, contrairement à l'opinion généralement répandue jusqu'ici, que le corps à réduire doit se trouver en solution, qu'on peut facilement, sans dissolvant particulier comme l'alcool, transformer les corps nitrés en combinaisons azoïques et hydrázoiques. Comme liquide cathodique, on emploie une solution alcaline d'un métal, comme le zinc, l'étain, le plomb, etc., solution que l'on ajoute au corps nitré à réduire. On peut se servir comme cathode soit du métal dont la solution alcaline forme l'électrolyte, ou bien du fer, du platine, etc. L'anode, séparée de la cathode par un diaphragme, est en charbon, en platine ou en une autre matière, suivant la nature du liquide anodique, qui peut consister en une solution de carbonate, de sulfate ou de chlorure de sodium. Dans ce dernier cas, il se dégage du chlore à l'anode, en même temps que se produit la réduction à la cathode, de sorte que les frais du courant se répartissent sur deux produits. La densité du courant à la cathode peut être très différente; il est cependant convenable de ne pas la choisir trop basse. Le liquide cathodique reçoit d'un puissant agitateur un mouvement continu énergique. Comme, surtout lorsqu'on emploie une haute densité de courant à la cathode, l'électrolyte s'échauffe fortement, il est nécessaire, au moyen de réfrigérants appropriés, d'empêcher la volatilisation des corps nitrés soumis au traitement. Pendant l'électrolyse, une partie du métal qui se trouve en solution se sépare de la cathode sous forme spongieuse ou pulvérulente. L'opération terminée, le métal précipité est dissous dans des acides et retourné dans l'électrolyte. Suivant que l'on veut préparer des combinaisons azoïques ou hydrázoiques, on interrompt l'électrolyse plus ou moins tôt. Le temps nécessaire pour la réduction doit être fixé empiriquement pour chaque corps nitré. Les corps azoïques ou hydrázoiques produits sont isolés comme à l'ordinaire. — On emploie, par exemple, comme liquide cathodique 20 cm<sup>3</sup> d'une solution d'azotate de plomb (1 : 2), on la mélange avec une quantité de soude caustique suffisante pour que le précipité formé tout d'abord se redissolve, on verse ensuite assez d'eau pour avoir un volume de 200 cm<sup>3</sup> et l'on ajoute 50 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène. Le tout se trouve dans une cellule en argile. La cathode est formée d'un tube de plomb ou de nickel avec une surface active de 75 cm<sup>2</sup>, sur laquelle on fait agir un courant de 9 ampères (densité du courant à la cathode, 12 amp. par cm<sup>2</sup>). — Afin d'empêcher la volatilisation du nitrobenzène, le compartiment cathodique, d'ailleurs clos, est muni d'un dispositif de réfrigération. Un puissant agitateur communique un mouvement énergique au liquide cathodique. Comme liquide anodique, on prend une solution saturée de chlorure, de carbonate ou de sulfate de sodium, en se servant d'électrodes en platine, en charbon ou en plomb. Au bout de 6 à 7 heures, le nitrobenzène est transformé en azobenzène. L'électrolyse ayant été interrompue, tout l'azobenzène se sépare sous forme solide pendant refroidissement de la solution cathodique et on le purifie et on le traite comme à l'ordinaire. Si l'on veut préparer de l'hydrázobenzène, on laisse agir le courant pendant plus longtemps.

Pour *oxyder le paranitrotoluène et le transformer en acide paranitrobenzoïque*, on sépare, d'après BÖHRINGER (1901), une cellule à décomposition électrolytique, au moyen d'un diaphragme, en deux compartiments, le compartiment anodique et le compartiment cathodique, et dans le premier on verse comme électrolyte une solution de 7,5 parties de paranitrotoluène dans 40 parties d'acide acétique cristallisable, 20 parties d'acide sulfurique concentré et 20 parties d'eau, en ajoutant 0,1 partie de sulfate de manganèse par litre. On se sert comme anode d'une plaque positive d'accumulateur. Le liquide cathodique se compose d'acide sulfurique à 1,5 de densité, la cathode d'une plaque de plomb. La densité du courant s'élève à 175 amp. par m<sup>2</sup>. L'électrolyse est effectuée à la température de 80°. Lorsqu'elle est achevée, le liquide anodique est traité par la vapeur d'eau, afin de chasser le paranitrotoluène inaltéré et l'acide acétique, et la liqueur abandonnée à elle-même laisse déposer en se refroidissant l'acide paranitrobenzoïque formé. Le point de fusion de ce dernier, après avoir été recristallisé une fois, est à 288°. — Pour *oxyder l'aniline et la transformer en quinone*, on place dans une cellule à décomposition, contenant comme liquide cathodique de l'acide sulfurique à 20 p. 100 et comme cathode une électrode en plomb, un diaphragme en argile, qui sert de compartiment anodique et dans lequel se trouve comme anode un cylindre en plomb. Dans le diaphragme en argile on verse 25 parties de sulfate de manganèse en suspension dans 100 parties d'eau et 10 vol. d'acide sulfurique concentré et l'on entoure la cellule d'un bon mélange réfrigérant. En brassant avec soin le contenu du diaphragme, on fait passer un courant d'une densité de 175 amp. par m<sup>2</sup>, jusqu'à ce que la moitié à peu près du sulfate de manganèse soit oxydée, et en même temps on veille à ce qu'à l'intérieur du diaphragme la température ne s'élève pas au-dessus de 0°. On ajoute alors au contenu du diaphragme une solution également bien refroidie de 20 parties d'aniline dans 300 parties d'eau et 160 parties d'acide sulfurique concentré, et, tout en continuant d'agiter avec soin, on fait passer le courant jusqu'à ce que le noir d'aniline produit tout d'abord soit encore plus oxydé. De l'électrolyte anodique, on isole la quinone d'après les méthodes connues et on la purifie.

*Préparation électrolytique de benzidines.* — D'après LÖB (1900 et 1901), le nitrobenzène en suspension dans de l'eau est soumis à l'électrolyse dans un appareil muni d'un puissant agitateur. La solubilité du nitrobenzène dans une lessive de soude et une solution diluée d'un sel alcalin suffit pour permettre d'obtenir, l'agitation étant énergique, une utilisation quantitative du courant. Lorsque le dégagement de l'hydrogène commence, tout le nitrobenzène est transformé en azoxybenzène, sans que la conversion de ce dernier en hydrazobenzène se produise. Cela tient à ce que l'azoxybenzène (qui est déjà en solution alcaline un dépolarisateur lent), avec sa solubilité extrêmement faible dans les liquides aqueux, par conséquent en suspension dans une solution alcaline, ne réagit plus pratiquement comme dépolarisateur. Mais cela arrive en suspension acide, et c'est pour cela qu'il suffit, après que l'on a atteint la phase azoxy, d'acidifier convenablement pour obtenir immédiatement, en continuant l'oxydation, le sel de benzidine avec un bon rendement. — Le point délicat du procédé est donc la transformation exacte du corps nitré en le corps azoxy; le choix du corps nitré qui doit servir de point de départ pour la réaction acide offre aussi une grande importance et l'on devra naturellement éliminer tous les produits de transformation de la phénylhydroxylamine. Les densités du courant

à la cathode peuvent varier dans de larges limites; on ne doit employer comme cathodes que des métaux non chimiquement attaquables dans les alcalis, parce que les métaux lourds dissous exercent une grande influence sur la réduction. Le mercure, le platine et le nickel se sont montrés convenables. Il convient de donner aux cathodes elles-mêmes la forme d'agitateurs et de les séparer de la solution anodique au moyen de diaphragmes. — Tandis que lors de la réduction la température semble ne pas avoir beaucoup d'importance jusqu'à la phase azoxy, la réduction acide exige une basse température (jusqu'à  $+ 20^{\circ}$ ), pour entraver la formation de diphenyline. La concentration de l'acide doit être choisie de façon à éviter, lors de la réduction subséquente, la transformation ou le dédoublement de l'azoxybenzène. — 10 parties de nitrobenzène sont mises en suspension dans 40-60 parties d'une solution aqueuse de soude à 2-4 p. 100 ou dans une solution d'un sel alcalin de concentration correspondante et, après avoir mis en activité l'agitateur, qui peut former lui-même la cathode, et se servant de cathodes en platine, en nickel ou en mercure, on réduit jusqu'à la phase azoxy avec des densités de courant pouvant s'élever jusqu'à 10 amp. par 100 cm<sup>2</sup> et à une température de 80-100°. On ajoute ensuite 20 parties d'acide sulfurique mélangées avec 10 parties d'eau et on réduit à la température ordinaire jusqu'à ce que tout l'azoxybenzène soit transformé en sulfate de benzidine. — L'o-nitrotoluène est réduit exactement de la même manière en o-azoxytoluène et ce dernier, après acidification, est transformé comme plus haut en sulfate de lolidine.

#### DÉRIVÉS DU PHÉNOL

Le **phénol**, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.OH, qui se rencontre dans le goudron de houille (voy. p. 219), peut être préparé en petites quantités en fondant 100 parties de benzène-sulfonate de sodium avec 75 parties de soude caustique d'abord à 300° et ensuite à 330°. Il bout à 182° et il donne avec le chlore des produits de substitution fortement odorants.

**Nitrophénols**, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.AzO<sup>2</sup>.OH. — Dans 1 partie de phénol liquéfié avec un peu d'eau, on fait couler, en refroidissant, un mélange de 2 parties d'acide azotique à 1,38 de densité et 4 parties d'eau. La réaction terminée, on lave l'huile avec de l'eau et avec de la vapeur d'eau on chasse l'o-nitrophénol; le p-nitrophénol reste.

**Trinitrophénol**. — Pour préparer le trinitrophénol ou acide picrique, C<sup>6</sup>H<sup>2</sup>(AzO<sup>2</sup>)<sup>3</sup>.OH, on mélange parties égales de phénol et d'acide sulfurique concentré, on chauffe à 100° et l'on verse dans le mélange de l'acide azotique concentré. [D'après GUTENSHON (1901), on dissout d'abord l'acide phénique dans de l'huile à paraffine chauffée ou un autre hydrocarbure, puis on ajoute cette solution à une proportion convenable d'acide azotique (3,5-4 p. 100), recouvert lui-même d'une couche du même hydrocarbure pour en prévenir l'évaporation. La réaction se produit sans qu'il soit nécessaire de chauffer le mélange.]

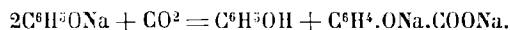
L'acide picrique purifié par recristallisation fond à 122°,5. Il était autrefois très employé comme matière colorante jaune; actuellement, on s'en sert surtout comme matière explosive (voy. t. I, p. 807). La formidable explosion qui s'est produite à Griesheim le 25 août 1901 montre combien l'acide picrique peut être dangereux<sup>1</sup>.

1. Vingt-quatre morts et de nombreux blessés. Les carreaux des fenêtres dans la

**Amidophénols**,  $C^6H^4.AzH^2.OH$ . — On obtient l'*o*-amidophénol en introduisant 50 parties d'*o*-nitrophénol dans 300 parties d'ammoniaque et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré. Pour préparer le *m*-amidophénol, on réduit le *m*-nitrophénol, ou bien on chauffe de la résorcine avec de l'ammoniaque; le *p*-amidophénol est obtenu avec le *p*-nitrophénol.

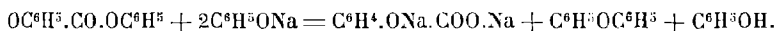
**Acide salicylique**. — L'*acide salicylique*,  $C^6H^4.OH.CO.OH$ , autrefois préparé avec l'aldéhyde salicylique, l'essence de Wintergreen et d'autres substances végétales, est maintenant obtenu synthétiquement avec le phénol.

D'après KOLBE, le phénol mélangé avec la quantité de lessive de soude nécessaire pour la formation de phénate de sodium,  $C^6H^5ONa$ , est évaporé à sec dans une cornue en fonte et chauffé à  $180^\circ$ . Maintenant, on fait passer un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que, en chauffant lentement jusqu'à  $220-250^\circ$ , il ne distille plus de phénol :

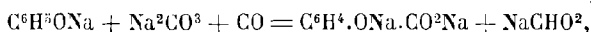


Le salicylate basique de sodium obtenu est dissous dans l'eau, acidifié avec de l'acide chlorhydrique, et l'acide salicylique précipité est séparé de la solution de sel marin, puis purifié. — D'après HOFMANN et SCHÖTENSACK, on évapore jusqu'à réduction à l'état de poussière, dans une chaudière double avec agitateur, du phénol et une lessive de soude dans la proportion de 3 molécules pour 4, puis lorsque la température est montée vers  $140^\circ$ , on fait passer un courant de gaz phosgène, en élevant peu à peu la température à  $200^\circ$ . Le phénol distille d'abord sous forme d'un courant; dès qu'il en est passé 90 p. 100 de la quantité calculée, on interrompt l'opération, on dissout dans l'eau le résidu pulvérulent de salicylate basique de sodium et l'on précipite l'acide salicylique brut par l'acide chlorhydrique, après avoir éliminé préalablement les dernières portions de phénol au moyen de la vapeur d'eau, en ajoutant 1 molécule d'acide chlorhydrique pour 1 molécule d'*acide salicylique*.

Pour préparer l'acide salicylique, la fabrique de SCHERING chauffe pendant 6 heures à environ  $160-170^\circ$ , dans un vase muni d'un agitateur, 50 kg. de carbonate de diphenyle et 54 kg. de phénate de sodium, et elle sépare ensuite l'acide salicylique du produit obtenu à la manière ordinaire. La réaction a lieu d'après l'équation suivante :



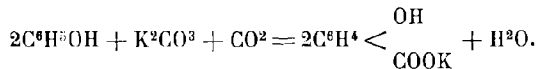
SCHRÖDER a trouvé que, conformément à l'équation :



il se forme du salicylate de sodium lorsque, à la température de  $200^\circ$ , on fait passer de l'oxyde de carbone sur un mélange de phénate de sodium et de carbonate de sodium.

fabrique, dans les bourgs de Griesheim, de Schwanheim et de Nied ont été en majeure partie brisés par la pression de l'air. De lourdes pièces de fer, des pierres et des morceaux de bois enflammés ont été projetés à de grandes distances; le feu se déclara non seulement dans la fabrique elle-même, mais encore dans les fabriques voisines et même dans les forêts situées près de Schwanheim.

D'après MARASSE (1894), on mélange intimement du phénol avec du carbonate de potassium et sur le mélange contenu dans un vase clos on fait agir à une température élevée la quantité nécessaire d'acide carbonique. La température la plus avancée est entre 130° et 160°.



L'acide salicylique est tout à fait convenable pour la *conservation des aliments*; l'addition de l'acide salicylique à la bière, au vin, etc. est généralement interdite. Les éthers phénoliques de l'acide salicylique, les *salols*, sont importants comme médicaments (voy. p. 243). L'acide salicylique sert en outre pour la préparation de matières colorantes.

#### DÉRIVÉS DE LA NAPHTALINE ET DE L'ANTHRACÈNE

**Nitronaphtaline**,  $\text{C}^{10}\text{H}^7.\text{AzO}^2$ . — D'après WITT (1887), l'agitateur employé pour la nitration de la naphthaline se compose de 4 à 6 ailes, disposées obliquement sous un angle de 45°. L'appareil en fonte (fig. 754), muni d'une double enveloppe pour recevoir de l'eau froide, est pourvu d'un couvercle (non figuré dans le dessin), dont

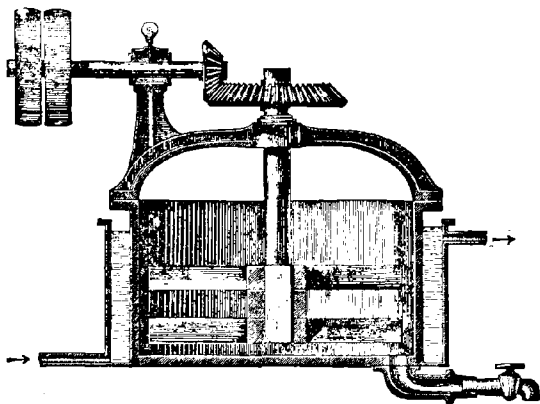


Fig. 754. — Appareil pour la préparation de la nitronaphtaline.

une moitié peut être relevée, tandis que l'autre moitié porte un large tube pour le dégagement du gaz produit, et la moitié inférieure de ce tube est entourée d'un manchon, dans lequel on introduit de temps en temps de la vapeur, afin de faire fondre le sublimé de naphthaline qui se dépose dans le tube. L'agitateur, pendant la nitration, doit être animé d'un mouvement relativement lent, qui permet de mélanger doucement, mais complètement, le contenu de l'appareil. La charge de ce dernier se compose de 250 kg. de naphthaline, 200 kg. d'acide azotique à 40° et 200 kg. d'acide sulfurique à 66°, en outre, pour étendre, de 600 kg. d'acide provenant d'un traitement précédent. Les acides ayant été versés, on met l'agitateur en mouvement et l'on commence l'introduction de l'hydrocarbure finement moulu. La naphthaline est aussitôt attaquée par l'acide; la température s'élève, mais en réglant convenablement l'introduction et l'afflux de l'eau dans l'enveloppe extérieure on la maintient à 45-50°. A cette température, la nitration marche tranquillement et avec la quantité indiquée elle est terminée en un jour. Ouvrant alors le robinet de vidange, on fait écouler le contenu de l'appareil dans une caisse en bois doublée de plomb. Par le refroidissement, la nitronaphtaline se sépare à la surface sous forme d'un gâteau, de sorte que l'acide qui



se trouve au-dessous de ce dernier peut être décanté parfaitement clair. Le gâteau de nitronaphtaline est débarrassé de l'acide adhérent par ébullition avec de l'eau dans une cuve revêtue de plomb et enfin granulé par agitation au milieu d'un courant d'eau froide. — Si l'on fond au bain-marie de la nitronaphtaline brute et si on la mélange avec 10 p. 100 de cumène ou de naphte pour dissolution, on obtient une huile restant longtemps liquide, que par filtration et même par chauffage sur du chlorure de calcium on peut dessécher complètement. On abandonne ensuite à lui-même le mélange limpide, et il se solidifie peu à peu en un amas de très beaux cristaux. Si maintenant on porte sous une presse hydraulique la masse cristalline ainsi obtenue, le dissolvant ajouté s'écoule en entraînant une partie de la nitronaphtaline et il peut être séparé de celle-ci par distillation à la vapeur d'eau et ainsi récupéré. Le tourteau resté dans la presse se compose de beaux cristaux jaunes de nitronaphtaline, qui se désagrègent facilement en une farine cristalline poreuse.

**$\alpha$ -Naphtylamine.** — L' $\alpha$ -naphtylamine,  $C^{10}H^7.AzH^2$ , est préparée par réduction de la nitronaphtaline, qui se fait avec du fer et un peu d'acide chlorhydrique, exactement comme pour la préparation de l'aniline.

On emploie ordinairement pour 600 kg. de nitronaphtaline séchée à l'air 800 kg. de copeaux de forêt et 40 kg. d'acide chlorhydrique. Le fer et l'acide chlorhydrique sont mélangés ensemble avec addition d'un peu d'eau et chauffés, puis aussitôt après la nitronaphtaline est introduite par portions.

Pendant ce temps l'agitateur est mis en mouvement. La réaction est assez vive; l'addition de la combinaison nitrée doit être réglée de façon que l'extérieur de l'appareil ait une température qui puisse être supportée par la main, ce qui correspond à une température intérieure de 50° environ. Lorsque l'introduction de la nitronaphtaline est achevée, on maintient l'appareil en activité encore pendant six à huit heures environ, en ayant soin de faire arriver un courant de vapeur par l'axe creux de l'agitateur, afin de maintenir la température convenable. Vers la fin du traitement, on prend de temps en temps des échantillons, dont on détermine la teneur en nitronaphtaline (par distillation et dissolution du distillat dans l'acide chlorhydrique). Dès que la réaction est terminée, on ajoute de la chaux éteinte en lait (pour les quantités indiquées 50 kg. environ sont suffisants) et après agitation énergique on extrait la masse de l'appareil, afin de la

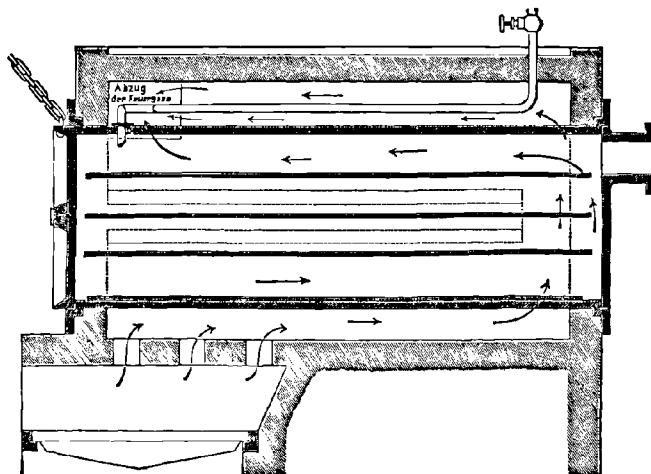
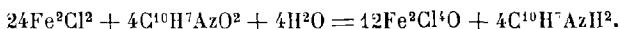
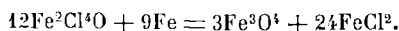


Fig. 755. — Cornue à étages pour la distillation de la naphtylamine (coupe longitudinale).

soumettre à la distillation. — Pour WITT, le véritable agent réducteur est le protochlorure de fer et il admet que pendant la réduction il se transforme en un chlorure basique, peut-être en le chlorure  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4\text{O}$ . Dans ce cas, la réduction pourrait être représentée par l'équation suivante :



Le chlorure basique formé est de son côté attaqué par le fer en excès et réduit, avec formation d'oxyde salin, en protochlorure, qui peut agir de nouveau comme réducteur sur la nitronaphtaline :



On emploie pour la *distillation de la naphtylamine* des cornues dites à étages (fig. 755 et 756) et l'on y introduit le produit brut de la réduction disposé dans des caisses plates en tôle. Les cornues sont chauffées énergiquement et, pour entraîner rapidement les vapeurs de naphtylamine, on introduit par la partie supérieure de la vapeur d'eau, dont le tube adducteur peut être surchauffé facilement par les gaz venant du foyer. Les serpents en fer qui communiquent avec les cornues sont établis dans des cuves, dont l'eau est maintenue à la température de 60°, afin que la naphtylamine ne vienne pas obstruer le serpent en s'y solidifiant. La naphtylamine distille, mélangée avec un peu d'eau, sous forme d'une

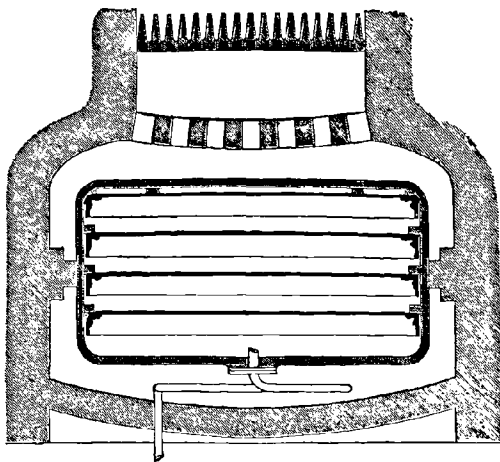


Fig. 756. — Cornue à étages pour la distillation de la naphtylamine (coupe transversale).

huile noirâtre, qui dans les récipients se prend en une masse cristalline. Pour être transformée en produit commercial, la naphtylamine n'a plus besoin que d'une rectification.

On prépare la  $\beta$ -naphtylamine,  $\text{C}^6\text{H}^4$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH.C.AzH}^2 \\ \text{CH.CH} \end{array} \right.$ , en chauffant dans un autoclave à 150-160°, pendant 60-70 heures, 10 kg. de  $\beta$ -naphtol, 4 kg. de soude caustique et 4 kg. de sel ammoniac, ou le  $\beta$ -naphtolate de sodium avec du chlorure d'ammonium. Elle fond à 112° et entre en ébullition à 294°, tandis que l' $\alpha$ -naphtylamine fond à 50° et bout à 300°.

L' $\alpha$ -amidoazonaphtaline,  $\text{Az.C}^{10}\text{H}^9.\text{AzH}^2$ , se forme lorsqu'on mélange une solution de 12 parties d' $\alpha$ -naphtylamine avec une solution de 3 parties d'azotite de potassium et 2 parties de potasse caustique; l'amidoazonaphtaline se sépare.

L' $\alpha$ -naphtylamine donne avec l'acide sulfurique concentré un mélange d'acides amidonaphtaline-sulfoniques, que l'acide azoteux transforme en acides diazonaphtaline-sulfoniques,  $\text{C}^{10}\text{H}^6.\text{Az}^2.\text{SO}^3$ . Avec l'acide sulfurique fumant l' $\alpha$ -naph-

tylamine donne l'acide  $\alpha$ -naphtylamine- $\alpha$ -sulfonique ou acide naphtionique,  
 $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C.AzH^2.CH \\ C.SO^3H.CH. \end{array} \right.$

La naphthaline, chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, donne un mélange des acides  $\alpha$  et  $\beta$ -monosulfoniques,  $C^{10}H^7SO^3H$ . Le sel calcaire de l'acide  $\beta$ -naphthaline-sulfonique est beaucoup plus difficilement soluble que celui de l'acide  $\alpha$ -naphthaline-sulfonique; c'est pourquoi ces acides sont généralement séparés à l'état de sels de calcium.

L' $\alpha$ -naphtol,  $C^8H^4 \left\{ \begin{array}{l} C.OH.CH \\ HC.CH \end{array} \right.$ , résulte de l'action de l'acide azoteux sur l' $\alpha$ -naphtylamine, mais il est souvent préparé par fusion de l'acide  $\alpha$ -naphthaline-sulfonique avec de l'hydrate de soude. Ou bien, on chauffe dans un autoclave à 210°, pendant 4-4 heures, 30 kg. d' $\alpha$ -naphtylamine avec une solution de 55 kg. de bisulfate de sodium dans 150 kg. d'eau. — On peut aussi chauffer en autoclave à 200°, pendant 4-4 heures, 15 kg. d' $\alpha$ -naphtylamine avec 150 kg. d'une solution de chlorure de zinc (à 20 p. 100); ou bien encore, on chauffe également en autoclave à la même température et pendant le même temps 15 kg. d' $\alpha$ -naphtylamine avec 150 kg. d'une solution de chlorure d'aluminium (à 20 p. 100).

Pour préparer le  $\beta$ -naphtol,  $C^8H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH.C.OH \\ CH.CH \end{array} \right.$ , on fond 2 parties de soude caustique avec un peu d'eau et on ajoute 1 partie de  $\beta$ -naphthaline-sulfonate de sodium, en élevant peu à peu la température à 300°. On dissout la masse fondue dans l'eau, on décompose par l'acide chlorhydrique et on purifie par distillation le  $\beta$ -naphtol précipité.

Traités par l'acide sulfurique, les deux naphtols donnent des *acides naphtolsulfoniques* différents; l'acide  $\beta$ -naphtolmonosulfonique (BAYER), l'acide  $\beta$ -naphtolmonosulfonique de SCHÄFFER, ainsi que les deux acides  $\beta$ -naphtoldisulfoniques R et G, sont surtout importants.

Parmi les innombrables acides sulfonés de la naphthaline, de la naphtylamine et du naphtol, nous ne pouvons donner ici que les exemples suivants.

**Acides naphthaline-sulfoniques**,  $C^{10}H^7SO^3H$ . — Lorsqu'on traite de la naphthaline finement divisée par 2 parties d'acide sulfurique concentré ou d'acide sulfurique fumant à 20-25 p. 100  $SO^3$ , il se produit à 20-40° l'acide  $\alpha$ -naphthaline-sulfonique et à 160-180° l'acide  $\beta$ , qui peuvent être séparés sous forme de sels de chaux.

**Acides naphthaline-disulfoniques**,  $C^{10}H^6(SO^3H)^2$ . — La naphthaline est traitée pendant 4 heures à 160-180° par 5 parties d'acide sulfurique concentré; les acides  $\alpha$  et  $\beta$  produits à peu près en quantités égales sont séparés à l'état de sels calcaires.

**Acides naphtylamine-sulfoniques**,  $C^{10}H^6(Az)H^2 SO^3H$ . — Des sept acides isomères, les plus importants sont: l'acide naphtionique, obtenu en faisant agir, à 100°, 4 parties d'acide sulfurique concentré sur 1 partie d' $\alpha$ -naphtylamine, et l'acide de BRÖNNER, résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'acide  $\beta$ -naphtol-sulfonique.

**Acides naphtol-sulfoniques**,  $C^{10}H^6(OH)SO^3H$ . — Il peut exister sept isomères de l'acide  $\alpha$ , comme de l'acide  $\beta$ . On emploie aussi plusieurs isomères des *acides naphtol-disulfoniques*,  $C^{10}H^5(OH)(SO^3)^2$ .

Parmi les autres nombreux acides sulfonés, nous citerons les exemples suivants :

D'après l'ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILIN (1984), on chauffe pendant 18 heures, à 180-220°, 25 kg. de  $\beta_1\beta_4$ -dioxynaphtaline-disulfonate de sodium avec 75 kg. d'ammoniaque tenant 22 p. 100  $\text{AzH}^3$ . La transformation se fait sans difficulté. Après élimination de l'ammoniaque par ébullition, on acidifie; l'acide  $\beta_1\beta_4$ -amidonaphtol-disulfonique, difficilement soluble, ainsi produit, se sépare sous forme d'un précipité blanc grisâtre.

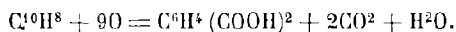
Pour préparer les *acides dioxy- $\beta$ -dinaphtylamine-sulfoniques*, les FARBENFABRIKEN BAYER (1901) chauffent avec de l'eau à une haute température les sels des acides  $\beta$ -amidonaphtol-sulfoniques. Pour obtenir l'acide *dioxy- $\beta$ -dinaphtylamine-disulfonique* avec l'acide  $\beta_1$ -amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_4$ -monosulfonique, on chauffe à 200° environ, dans un autoclave muni d'un dispositif pour l'échappement des gaz, 250 kg. de  $\beta_4$ -amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_1$ -monosulfonate de sodium avec 150 kg. d'eau. De temps en temps, on laisse échapper l'ammoniaque qui se forme pendant le cours de la réaction. L'opération est terminée, lorsque dans un échantillon on ne trouve plus d'acide amidonaphtol-sulfonique inaltéré. La masse fondue, mélangée avec un excès d'acide chlorhydrique, laisse déposer en se refroidissant l'acide dioxidinaphtylamine-disulfonique. Ce dernier est séparé de l'eau mère par aspiration, il est ensuite redissous dans aussi peu d'eau que possible et précipité de nouveau par addition d'un excès d'acide chlorhydrique.

*Acide amido-dioxynaphtaline-sulfonique* des mêmes fabriques (1894). 100 kg. d'acide  $\alpha_1\alpha_4$ -amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfonique sont chauffés à 250° environ dans un autoclave avec 500 kg. de lessive de soude à 60 p. 100, jusqu'à dissolution complète; la température est ensuite élevée peu à peu à 210-215°, ce qui amène la fusion. La réaction est terminée, lorsqu'un échantillon ne donne plus la combinaison diazoïque de l'acide *amidonaphtol-disulfonique* cristallisant en fines aiguilles jaune d'or tout à fait caractéristiques, mais forme une combinaison diazoïque rouge brunâtre facilement soluble et donne avec la benzidine, en solution alcaline sodique, une matière colorante violette tirant sur le rouge. La masse fondue est alors refoulée dans de l'eau et neutralisée par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, le sel sodique de l'acide  $\alpha$ -amidodioxynaphtaline-monosulfonique se sépare en aiguilles. Sa solution alcaline offre une fluorescence bleue tirant sur le vert. — Le nouvel acide  $\alpha$ -amido-dioxynaphtaline-sulfonique contient les groupes amide et hydroxyle en position *peri*, et par suite de cette circonstance il possède, comme l'acide  $\alpha_1\alpha_4$ -amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfonique et contrairement aux autres acides amidonaphtol-sulfoniques, la précieuse propriété de fournir avec les corps diazoïques des couleurs claires variant du rouge fuchsine au violet.

Pour préparer des *acides dinitronaphtaline-sulfoniques*, les HÖCHSTER FARBWERKE (1901) chauffent avec de l'acide sulfurique un peu fumant, à une température dépassent notablement 50°, la  $\alpha$ -dinitro-naphtaline que l'on peut obtenir par nitration de la naphtaline. 40 kg. de dinitronaphtaline brute sont dissous à 100-110° dans 240 kg. d'acide sulfurique monohydraté et dans cette dissolution maintenue à la même température on ajoute 80 kg. d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100  $\text{SO}^2$ . Lorsqu'il ne reste plus de dinitronaphtaline inattaquée, la masse est délayée dans une solution peu concentrée de chlorure de sodium et, au bout de quelques instants, les sels sodiques des acides dinitrosulfoniques se séparent complètement sous forme d'un précipité brun cristallin. Les sels peuvent être facilement obtenus

purs par recristallisation dans l'alcool. — Si l'on emploie pour la sulfuration de l' $\alpha_1, \alpha_2$ -dinitronaphtaline pure, on peut opérer dans les conditions qui viennent d'être indiquées; mais si l'on se sert d' $\alpha_1, \alpha_3$ -dinitronaphtaline pure, une quantité un peu plus grande d'acide sulfurique fumant est nécessaire. — L' $\alpha_1, \alpha_2$ -dinitronaphtaline- $\beta_2$  sulfonate de sodium se dissout dans 6,5 parties environ d'eau bouillante, d'où il cristallise en petites aiguilles incolores.

**Acide phtalique.** — On obtient l'*acide phtalique*,  $C^6H^4(COOH)^2$ , en traitant la naphtaline par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique :



D'après l'indication de la BADISCHE ANILINFABRIK (1897), on mélange 100 parties de naphtaline avec 1500 parties d'acide sulfurique monohydraté et 50 parties de sulfate de mercure et on chauffe, de façon à dissoudre la naphtaline. On chauffe ensuite cette dissolution dans un appareil à distillation. A 300° environ, on peut observer le commencement de l'oxydation et à 250° les phénomènes qui accompagnent celle-ci sont nettement reconnaissables : de la solution d'acide naphtaline-sulfonique devenue foncée, il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. Finalement, on élève la température à 300° et au-delà et l'on chauffe jusqu'à ce que le contenu de l'appareil distillatoire soit devenu visqueux ou tout à fait sec. Le résidu contenant du sulfate de mercure peut, à la place de sulfate frais, être employé pour de nouvelles opérations. Il renferme, suivant le degré de la dessiccation, plus ou moins d'*acides sulfophtaliques*. L'acide phtalique produit ou son anhydride, ainsi qu'une partie des acides sulfophtaliques et de l'acide sulfurique passent avec les gaz qui se dégagent et peuvent être recueillis dans un récipient. L'acide phtalique se sépare presque complètement du distillatum par refroidissement et il peut en être isolé par filtration ou turbinage. — 100 parties de  $\beta$ -naphtol sont brassées avec 300 parties d'acide sulfurique fumant (contenant environ 20 p. 100 d'anhydride sulfurique libre), jusqu'à ce que le naphtol soit entré en dissolution. On ajoute ensuite 1000 parties de monhydrate et 40 parties de sulfate de mercure et, dans un appareil distillatoire, on chauffe le mélange jusqu'à siccité. Du distillatum, on retire, comme il a été dit plus haut, l'acide phtalique formé.

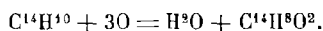
Lorsqu'on distille l'acide phtalique ou qu'on le chauffe avec du chlorure d'acétyle, il se forme de l'*anhydride phtalique*,  $C^6H^4(CO)^2O$ , qu'un courant de gaz ammoniac sec convertit en *phtalimide*,  $C^6H^4(CO)^2AzH$ .

**Acide anthranilique.** — L'*acide anthranilique* ou *acide o-amidobenzoïque*,  $C^6H^4(AzH^2)CO^2H$ , est préparé de la manière suivante, d'après la BADISCHE ANILINFABRIK (1891) : On dissout dans 7 parties d'eau, en refroidissant, 4 partie de phtalimide et 2 parties d'hydrate de soude, puis on ajoute en agitant sans interruption 10 parties d'une solution d'hypochlorite de sodium (contenant 5,06 p. 100 NaOCl) et l'on chauffe pendant quelques minutes à 80°. Après refroidissement, on neutralise et on ajoute de l'acide acétique en excès, après quoi une grande partie de l'acide anthranilique formé se sépare. Après avoir isolé ce dernier, on précipite sous forme de sel de cuivre la partie qui se trouve encore dans la dissolution, en traitant celle-ci par l'acétate de cuivre (voy. p. 226). L'acide anthranilique est important pour la préparation de l'*indigo* (voy. p. 302).

**Dichloranthracène.** — On obtient du *dichloranthracène*,  $C^{14}H^8Cl^2$ , en traitant

l'anthracène par le chlore; il se forme une huile foncée, de laquelle cristallise le dichloranthracène, tandis que le phénanthrène chloré reste liquide. La chloration de l'anthracène dissous dans le nitrobenzène est plus facile.

L'**anthraquinone**,  $C^{14}H^8O^2$ , résulte de l'oxydation de l'anthracène par l'acide chromique et l'acide sulfurique :

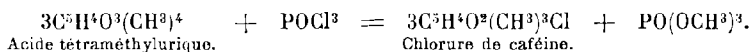


Elle est surtout employée pour la fabrication de l'alizarine (voy. Alizarine).

### MÉDICAMENTS

**Alcaloïdes.** — On désigne sous le nom d'alcaloïdes<sup>1</sup> des bases organiques azotées, qui jusqu'à présent ont été extraites de plantes. On a reconnu que la plupart des alcaloïdes étudiés jusqu'à ce jour d'une façon approfondie étaient des dérivés des bases pyridiques et quinoliques, de sorte qu'on peut prévoir qu'ils pourront être un jour préparés artificiellement. Dans les végétaux, les alcaloïdes sont presque toujours combinés à des acides organiques. Les alcaloïdes volatils (la conine et la nicotine) sont par suite de cela extraits par distillation avec de l'eau alcaline. Les autres sont généralement obtenus par extraction au moyen d'eau chargée d'acide chlorhydrique ou sulfurique et précipitation subséquente par des alcalis ou des terres alcalines, et ils sont ensuite décolorés en solution acide ou alcoolique au moyen de noir animal. Quelques-uns sont extraits avec de l'alcool ou de l'éther, puis transformés en sels, qu'on laisse ensuite cristalliser. La préparation à l'état pur des alcaloïdes offre une importance particulière, lorsque les matières végétales renferment plusieurs alcaloïdes, comme l'écorce de quinquina, les feuilles de coca, l'opium. Il faut alors avoir recours à des précipitants, tels que le tanin, l'acide phosphomolybdique, le chlorure mercurique, etc. Ne pouvant nous étendre ici plus longuement sur ce sujet, nous renverrons aux traités de chimie ou de pharmacie<sup>2</sup>.

Parmi les *alcaloïdes préparés artificiellement*, nous devons mentionner tout spécialement la *caféine* et la *théobromine* obtenues par E. FISCHER (1897). Suivant ce dernier, les dérivés tétralkylés de l'acide urique peuvent être transformés par les chlorures du phosphore en combinaisons halogénées de xanthine alkylées, en même temps qu'il se sépare un alkyle. Ainsi, si l'on chauffe de l'acide tétraméthylurique avec de l'oxychlorure de phosphore, il se forme du chlorure de caféine. En supposant que l'on emploie le méthyle pour la formation d'éther phosphorique, le processus peut être représenté par l'équation suivante :

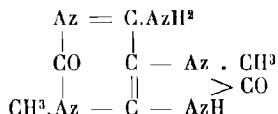


En outre, la *diméthylidioxychlorpurine* prend naissance lorsqu'on traite l'acide 3.7-diméthylurique par un mélange de perchlorure et de pentachlorure de phos-

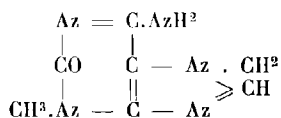
1. La morphine est le premier alcaloïde qui a été isolé : sa découverte est due à SERTURNER (1805), qui plus tard, en 1817, en a donné une description exacte; après la morphine, la strychnine, la brucine et la quinine ont été successivement découvertes par PELLETIER de 1818 à 1820.

2. Voy. notamment L. PRUNIER, *Les médicaments chimiques*, t. II, Paris, MASSON ET C<sup>o</sup>.

phore. En chauffant la diméthylidioxychlorpurine avec de l'ammoniaque, on la transforme en la combinaison aminée correspondante :



Si l'on effectue un nouveau traitement par l'oxychlorure de phosphore, l'atome d'oxygène qui se trouve dans la position 8 est remplacé par du chlore et il se forme alors la 3.7-diméthyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurine, qui par réduction se transforme en la 3.7-diméthyl-6-amino-2-oxypurine :



Enfin, cette base, traitée par l'acide azoteux, perd le groupe amine et la *théobromine* prend naissance.

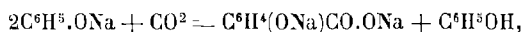
La **créosote du goudron de bois de hêtre** se compose, d'après BEHAL (1894), de phénol, d'*o*-, *m*-, *p*-crésol, d'*o*-éthylphénol, de 1, 3, 4 — et 1, 3, 5 *m*-xylénol, de gaiacol, de crésol et d'éthylgaiacol; elle renferme en outre de petites quantités de combinaisons sulfurées, probablement de *thiophénols*. La créosote et le *gaiacol* pur qui en est extrait sont employés comme médicaments<sup>1</sup>.

Le *goudron de houille* fournit le **phénol** (voy. p. 219) et les **créosols**<sup>2</sup>, qui sont surtout employés comme agents de désinfection. La fabrique de SCHERING (1894) a recommandé sous le nom de tricrésol le mélange des crésols isomères. Le *sapocarbol*, la *créoline*, le *lysol* se composent de crésol brut en solution savonneuse<sup>3</sup>.

Parmi les nouveaux médicaments extrêmement nombreux, nous mentionnerons les suivants :

L'**acide salicylique** sert pour la préparation de différents médicaments (voy. p. 235).

**Salols**. — D'après J. NENCKI (1886), le produit brut de la réaction, tel qu'on l'obtient lors de la préparation de l'acide salicylique d'après l'équation :



1. Voy., relativement à la préparation de la créosote et du gaiacol : E. BARILLOT, *Distillation des bois*. Paris, MASSON ET C<sup>ie</sup>.

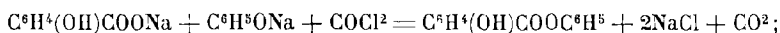
2. *Insecticide* de la fabrique de couleurs d'Elberfeld. Les sels solubles dans l'eau du dinitro-*o*-crésol se sont montrés tout à fait convenables pour la destruction des chenilles et autres insectes. Ils sont inoffensifs pour les plantes, tandis que les chenilles et autres insectes nuisibles sont tués dans l'espace de vingt-quatre heures, même par une solution aqueuse à 1 : 300. (Ce produit, désigné sous le nom d'*antilonnine*, est beaucoup vanté.)

3. La rage des médicaments secrets se fait ici également largement sentir. Le *javal* est, d'après AUFRICHT (1900), une eau de toilette lancée dans le commerce avec force réclame. L'analyse a donné : acides gras, 1,04, substances extractives, 1,68, alcool, 17,42, eau, 74,98, huile essentielle, 5,0, substances minérales, 0,18 p. 100. Un mélange d'environ 1 gr. de suif, 5 gr. d'essence de citron, 15 à 20 gr. de teinture de quinquina, 0,2 gr. de carbonate de potassium et d'eau en quantité suffisante pour compléter les 100 gr. serait à peu près équivalent au javal.

est traité, après qu'il s'est un peu refroidi, par l'oxychlorure ou le pentachlorure de phosphore; la réaction qui se produit alors peut être représentée par l'équation suivante :



On peut employer le même procédé lorsqu'on part de l'éther phénylcarbonique  $\text{CO}(\text{O}.\text{C}^6\text{H}^5)^2$ . On chauffe d'abord pendant longtemps à 180-200°, le mieux dans des appareils clos, un mélange d'éther phénylcarbonique, d'hydrate de soude et de phénol, on laisse un peu refroidir et on traite la masse résiduelle par l'oxychlorure ou le pentachlorure de phosphore. — On obtient aussi les *salols*, en traitant le salicylate et le phénylate de sodium par l'oxychlorure de carbone, comme l'explique l'équation suivante :



ou bien on chauffe pendant longtemps jusqu'à 180° du phénate de sodium dans une atmosphère d'oxychlorure de carbone :

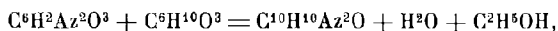


On obtient le **salophène**,  $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{AzHCOCH}^3 \\ \text{OCOC}^6\text{H}^4(\text{OH}) \end{matrix}$ , en étherifiant le p-nitrophénol au moyen de l'acide salicylique, réduisant le corps nitré obtenu par l'étain et l'acide chlorhydrique en un groupe amidé et acétylant ce dernier (ELBERFELDER FARBEN-FABRIK, 1881). Excellent analgésique.

La **phénacétine**,  $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{O}.\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{matrix}$ , s'obtient en faisant bouillir du paraamidophénétol,  $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{O}.\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{AzH}^2 \end{matrix}$ , avec de l'acide acétique cristallisable.

La **méthacétine**,  $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{O}.\text{CH}^3 \\ \text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3 \end{matrix}$ , ou l'éther formyl-p-amidophénolique, est analogue. — L'**antifèbrine** est de l'acétanilide,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}(\text{CH}^3.\text{CO})$ . — L'**exalgine** est la méthylacétanilide.

**Antipyrine**,  $< \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}^3)\text{CO} \\ \text{CH}.\text{Az}(\text{CH}^3) \end{matrix} > \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)$ . — D'après KNORR, la phénylhydrazine et l'ester acétylacétique donnent la méthoxyquinizine :



et celle-ci fournit par méthylation la diméthoxyquinizine ou antipyrine. Les fabriques de couleurs d'Höchst (1893) dissolvent 216 parties de phénylhydrazine dans de l'acide sulfurique étendu (300 gr. d'acide sulfurique concentré étendu avec de l'eau à 2 litres). A la solution chauffée à environ 40°, on ajoute, en agitant bien, 260 parties d'ester acétylacétique. La réaction étant terminée, on mélange la solution avec un excès de lessive de soude, afin de faire entrer en dissolution tout le pyrazolon. La solution alcaline est épuisée par l'éther, la solution éthérée est agitée avec une lessive de soude, puis desséchée avec du chlorure de calcium, l'éther est séparé par distillation et l'huile qui reste est distillée dans le vide. 20 parties du corps qui passe dans le vide à 200° environ sont chauffées à 100-110°, pendant à peu près 12 heures,



avec 14 parties d'iode de méthyle et 20 parties d'alcool méthylique. Le produit de la réaction est ensuite chauffé au bain-marie, afin d'éliminer l'alcool méthylique ; le résidu est décoloré avec un peu de solution d'acide sulfureux, puis traité par une lessive de soude concentrée et l'huile qui se sépare est enlevée par agitation avec du benzène. Après évaporation partielle de la solution benzénique, l'*antipyrine* s'en sépare à l'état cristallisé avec le point de fusion de 112-113°. — L'*antipyrine* est employée pour combattre la fièvre et comme antinévralgique.

**Saccharine.** — Pour préparer la *saccharine* (sucre de houille), d'après FAHLBERG, on sulfone le toluène par l'acide sulfurique à une température qui ne doit pas dépasser 100°. Les acides sulfoniques sont neutralisés par de la craie et le sel calcaire qui en résulte est transformé en sel sodique. Le sel sodique sec est mélangé avec du trichlorure de phosphore et sur le mélange, qu'on agite continuellement, on fait passer un courant de chlore. La réaction terminée, on distille l'oxychlorure de phosphore formé et l'on refroidit fortement le mélange des chlorures qui ont pris naissance. L'acide paratoluène-chlorosulfonique cristallise, tandis que l'acide ortho reste liquide et est séparé par turbinage. A l'aide d'un courant de gaz ammoniac sec ou par mélange avec du carbonate ou du bicarbonate d'ammonium, on convertit l'acide orthotoluène-chlorosulfonique en orthotoluène-sulfamide, qui, difficilement soluble dans l'eau, est débarrassée du chlorure d'ammonium par lavage. Par oxydation, on transforme l'amide en l'imide sulfobenzoïque ; à cet effet, on introduit l'amide dans une solution de permanganate de potassium très étendue et à mesure que de l'alcali devient libre et qu'il se produit un carbonate alcalin, on neutralise ce dernier en ajoutant un acide avec précaution. Il se forme d'abord une dissolution d'orthosulfamido-benzoate de sodium, qui est séparée de l'hydrate de bioxyde de manganèse ; en ajoutant un acide à la dissolution, elle laisse déposer des cristaux. La *saccharine* brute ainsi obtenue se compose de 60 p. 100 d'anhydro-orthosulfamide benzoïque,  $C^6H^4.CO.SO^2AzH$ , et de 40 p. 100 de parasulfamide benzoïque,  $C^7H^7O^4SAz$ . Ce n'est qu'à la première combinaison que le mélange doit la propriété de sucrer environ 300 fois plus que le sucre, c'est pour cela qu'elle en est séparée.

D'après BINDSCHEDLER (1895), en broyant 15,3 kg. d'acide thiosalicyclique,  $S^2(C^6H^4CO^2H)^2$ , avec 21 kg. de pentachlorure de phosphore, il se forme le chlorure acide correspondant. En chauffant doucement 13 kg. de ce chlorure avec 20 kg. de carbonate d'ammonium solide, on obtient l'amide de l'acide thio-salicyclique, qui après plusieurs recristallisations dans l'acide acétique cristallisable fond à 239°. 21,5 kg. de l'amide sont mis en suspension dans 25 hectolitres environ d'eau chaude ; et on y fait ensuite couler lentement 39,5 kg. de permanganate de potassium en dissolution dans 12 hectolitres d'eau environ, on filtre pour séparer le précipité de bioxyde de manganèse, on évapore à  $1/5$  du volume et par addition d'acide chlorhydrique on sépare la *saccharine* qui s'est formée. — SANDOZ (1900) traite l'acide orthosulfamidobenzoïque par l'acide chlorosulfonique. — Les fabriques de couleurs d'Elberfeld (1895) chauffent l'acide orthosulfobenzoïque avec du sulfocyanure d'ammonium.

La **dulcine**, *sucrol* ou *paraphénétole-carbamide*,  $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} O.C^2H^5 \\ AzH.CO.AzH^2 \end{array} \right.$ , s'obtient par l'action de la para-phénétidine sur l'urée.

Sous les noms de *saccharine*, de *dulcine*, de *sucrol*, de *sycose*, etc., on a employé

de grandes quantités de ces substances comme matières édulcorantes <sup>1</sup>. Mais une loi récente (du 7 juillet 1902), qui interdit en Allemagne l'emploi de ces matières par les pharmaciens, anéantit cette branche d'industrie <sup>2</sup>.

Les **sérums** thérapeutiques contenant des substances antitoxiques ou bactéricides sont destinés à conférer l'immunité pour certaines affections ou à enrayer le développement de celles-ci.

Le **sérum antidiphthérique** donne notamment d'excellents résultats. Pour le préparer, on injecte à un cheval des doses croissantes de toxine diphthérique très active, mélangée au début avec une solution iodo-iodurée; on arrive ainsi jusqu'à 5 cm<sup>3</sup> de toxine pure, et après deux ou trois mois, le sérum du cheval ainsi traité peut être employé pour le traitement préventif et curatif de la diphthérie. On a, en outre, essayé de préparer une substance immunisante avec les *bacilles de la tuberculose*, ainsi que des sérums pour combattre la fièvre aphteuse et le piétin et en préserver les animaux; on a également préparé un **sérum antiérysipélateux**, etc.

Les FABRIQUES DE COULEURS D'ELBERFELD et d'autres industriels préparent les principes actifs du corps thyroïde, des glandes bronchiques, de la rate, des testicules, du pancréas (peptenzyme), du thymus (acide nucléique), etc.

De nombreuses tentatives ont été faites en vue de la préparation de substances jouant en même temps le rôle de *médicaments* et d'*aliments*.

D'après HOMMEL (1895), on peut préparer de l'**hémoglobine** liquide avec le sang des animaux par traitement alternatif dans le vide et mélange avec de l'eau, en ajoutant au sang pendant la première phase de son traitement une substance antiseptique volatile, comme la créosote, l'alcool, etc., de façon qu'elle soit chassée dans le vide en même temps que les substances étrangères favorisant la putréfaction.

**Ferro-hémol.** — Pour préparer ce produit, on procède, d'après E. MERCK (1895), de la manière suivante : Une solution de sang de bœuf à 5 p. 100, débarrassée des enveloppes des globules sanguins, est mélangée, en agitant sans interruption, avec une solution de sulfate ferreux à 1 p. 100, ne contenant pas d'acide libre et en quantité telle qu'il y ait pour 1 litre de sang 4,5 gr. de fer. Après avoir bien agité, on neutralise, avec une solution de carbonate sodique, à 1 p. 100 tout au plus, le mélange devenu fortement acide; pendant cette opération, il faut aussi avoir soin d'agiter le liquide sans interruption et d'y verser lentement la solution de soude. Il se forme un volumineux précipité brun de ferro-hémol, auquel, avec un léger excès de solution de fer, est mélangée une petite quantité d'hydrate de sesquioxyde de fer. Le précipité est passé au filtre-pressé, lavé avec de l'eau et desséché.

D'après d'autres indications, le sang défibriné est d'abord soumis à l'action d'une solution d'acide tartrique à 20 p. 100 environ et il est ensuite chauffé avec précaution à 40-50°, pendant à peu près 36 heures, avec une solution d'ammoniaque à 10 p. 100. A la solution claire ainsi obtenue, on ajoute de l'acide chlorhydrique, afin de précipiter les matières albuminoïdes, que l'on sépare du liquide par expres-

1. La fabrication de ces matières, qui s'élevait en Allemagne en 1895-1896 à 33 528 kg., était montée en 1898-1899 à 132 287 kg.

2. [Par un décret en date du 30 mars 1902, l'emploi de la saccharine est interdit en France pour tous usages autres que la thérapeutique, la pharmacie et la préparation de produits non alimentaires.]

sion. — D'après un autre procédé, le sang défibriné est dépouillé d'une grande partie de son sérum, puis mélangé avec des solutions de sels de fer ne contenant pas d'acide libre; le mélange est ensuite précipité par l'alcool et le résidu est exprimé, desséché et pulvérisé. — Enfin, suivant une autre méthode, du sang frais est défibriné, puis étendu avec son volume d'eau environ et ensuite soumis à l'action d'un courant électrique de faible tension. Le précipité vert-grisâtre qui se sépare à la cathode est desséché et pulvérisé.

On emploie également l'albumine unie au chlore, au brome, à l'iode (eigon), à des métaux, etc. — Dans le chapitre relatif aux aliments, il sera question des *aliments concentrés*.

### HUILES ESSENTIELLES OU ESSENCES ET PARFUMS

**Extraction des essences.** — Les recherches approfondies de WALLACH, qui ont servi de base à la chimie des huiles essentielles, ont aussi exercé une influence favorable sur l'extraction de ces substances, de sorte que celle-ci, avec l'aide d'appareils perfectionnés, a pris un essor inattendu.

Les matières premières, convenablement divisées, sont chauffées dans de grands appareils avec de l'eau ou de la vapeur d'eau. Bien que le point d'ébullition des huiles essentielles soit plus élevé que celui de l'eau, toutes les essences sont cependant entraînées par les vapeurs aqueuses. Le chauffage à feu direct est maintenant remplacé dans la plupart des fabriques par le chauffage à la vapeur. Le mélange des vapeurs dégagées est liquéfié dans des serpentins refroidis et l'huile est ensuite séparée de l'eau. L'odeur dite de *chaudière*, que présentent les essences fraîchement distillées, est due à la présence de petites quantités de produits volatils de décomposition, d'hydrogène sulfuré, d'ammoniaque, de triméthylamine, etc., qui par un séjour prolongé au contact de l'air se volatilisent, mais qu'il est bien préférable d'éliminer par un procédé d'épuration convenablement choisi.

Pour séparer de l'eau l'huile passée en même temps que celle-là à la distillation, on se sert du *réipient florentin* (fig. 757). [Cet appareil consiste en un vase de verre B ayant la forme d'une carafe dont le col va en se rétrécissant vers le sommet a; à la base se trouve un bec bc, qui s'élève le long du vase, mais ne monte pas aussi haut que son col. Le mélange d'eau et d'essence, en sortant condensé dans le réfrigérant de l'appareil distillatoire, est reçu dans le réipient, et l'huile, qui est ordinairement plus légère que l'eau, se rassemble dans le col, tandis que l'eau sort goutte à goutte par l'orifice c du bec tant que dure la distillation; lorsque celle-ci est terminée, on retire l'essence avec une pipette. Lorsqu'on a affaire à une essence plus lourde que l'eau, on remplace le réipient florentin par une éprouvette cylindrique munie à sa partie supérieure d'un tube latéral, par lequel l'eau s'écoule, tandis que l'essence se rassemble au fond de l'éprouvette.]

La figure 758 représente l'appareil imaginé par MÜLLE (1887) pour l'extraction des essences. Dans le fourneau cylindrique O en fer, est établie la chaudière en cuivre

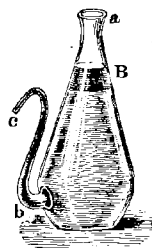


Fig. 757. — Réipient florentin.

A munie d'un indicateur de niveau. La vapeur passe par le tube E dans le récipient B, sur le fond perforé s duquel se trouvent les parties de plantes dont il s'agit d'extraire l'essence, et elle se rend ensuite avec l'essence dans le serpentín réfrigérant C, après avoir traversé le tube b. Le distillatum se rassemble d'abord dans le récipient florentin D, dans lequel l'essence monte à la surface de l'eau, tandis que celle-ci, plus lourde, retourne par le tube à entonnoir dans la chaudière, pour y être de nouveau vaporisée. On continue la distillation jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule du serpentín soit inodore. — La distillation terminée, on détache le chapeau et à l'aide de K on le soulève; on peut alors enlever le récipient B par les deux poignées b. Le fond perforé est enlevé par en dessous et le résidu vidé. Le charge-

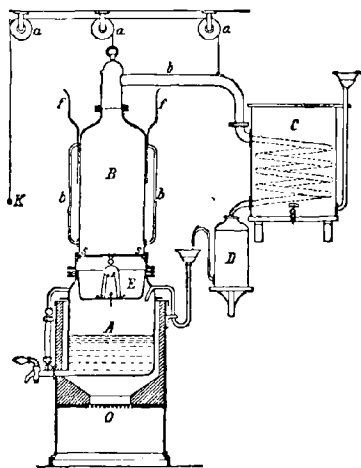


Fig. 758. — Appareil de Mürle pour l'extraction des essences.

ment de l'appareil peut également être effectué très rapidement : on ferme l'ouverture supérieure de B à l'aide d'un couvercle à vis et on le retourne, position dans laquelle il repose sur ses trois pieds f. Les plantes étant chargées, on met le fond perforé en place, on retourne le tout et on rétablit B sur la chaudière A. En ayant un deuxième récipient B, on peut augmenter beaucoup le rendement de l'appareil, parce qu'alors il y en a toujours un en marche, pendant que l'autre est vidé et chargé à nouveau. Le vase E empêche les substances extractives tombant de B de couler dans la chaudière et d'altérer l'essence par leur décomposition sous l'influence de la chaleur.

Tandis que les fleurs d'oranger, les roses, etc. contiennent les substances odorantes presque entièrement formées, nombre de fleurs, comme le jasmin et la tubéreuse, par exemple, produisent ces substances pendant tout le temps de leur floraison, mais toujours seulement en petites quantités à la fois. Pour ces espèces, tous les procédés qui commencent par tuer les fleurs, comme la distillation, l'enfleurage à chaud, la dissolution au moyen d'agents volatils, se trouvent immédiatement exclus. On n'obtient par ces moyens que le principe odorant formé dans le moment entre la mort de la fleur et le contact de celle-ci avec les substances. Cependant, cela n'est qu'une faible fraction du principe odorant que la fleur est en état de produire pendant le cours de sa vie. D'après Hesse (1900 et 1901), les fleurs de jasmin,

1. [L'enfleurage consiste à imprégner d'huile d'olive un tissu de laine ou de coton, que l'on étend ensuite sur des cadres garnis d'une toile métallique et sur lequel on dépose les fleurs dont on veut extraire les essences. On empile les cadres les uns sur les autres et au bout de un à trois jours on renouvelle les fleurs, en continuant ainsi jusqu'à ce que l'huile grasse soit bien chargée d'odeur. On soumet alors le tissu à l'action d'une presse pour en extraire l'huile grasse parfumée. On peut aussi faire absorber l'essence par de la graisse extrêmement divisée, qui est placée sur des tablettes, dans un appareil approprié, entre des claies sur lesquelles sont disposées les plantes; au moyen d'un courant d'air produit à l'aide de soufflets, l'enfleurage est terminé en un temps très court. L'extraction des essences par les huiles grasses peut également être effectuée par infusion des plantes dans de l'huile chauffée au bain-marie.]

par exemple, donnent à l'enfleurage à froid environ neuf fois plus de principe odorant qu'elles n'en contenaient au moment où elles ont été cueillies. Des expériences ont donné les résultats suivants :

1000 KG. DE FLEURS DE JASMIN			
Contiennent d'après les résultats de l'extraction :		Donnent à l'enfleurage :	
178 gr. d'huile essentielle	la distillation : 194 gr. d'huile essentielle	Essence absorbée par la graisse : 1784 gr.	Essence restée dans les fleurs traitées : 195 gr.
Renfermant :		Renfermant :	
5,7 gr. de jasmone. 35,6 gr. d'acétate de benzyle. 21,3 gr. d'alcool benzylique. — éther méthylanthranilique (non dosé).	6,2 gr. de jasmone. 44,2 gr. d'acétate de benzyle. 23,2 gr. d'alcool benzylique. 2,87 gr. d'éther méthylanthranilique.	58,5 gr. jasmone. 248,8 gr. d'acétate de benzyle. 107,0 gr. d'alcool benzylique. 5,3 gr. d'éther méthylanthranilique. 44,6 gr. d'indol.	6,2 gr. de jasmone. 68,2 gr. d'acétate de benzyle. 34,3 gr. d'alcool benzylique. 2,86 gr. d'éther méthylanthranilique.

C'est pour cela que cette espèce de fleur peut être traitée pendant un temps extraordinairement long au moyen du procédé par enfleurage, dans lequel les fleurs, placées entre deux couches de graisse, abandonnent à celle-ci leurs principes odorants au fur et à mesure qu'elles les produisent. Ce procédé présente cependant de nombreux inconvénients : perte considérable de parfum, beaucoup de main-d'œuvre, nécessité d'une extraction subséquente avec de l'alcool, ce qui occasionne encore de nouvelles pertes de parfum, impossibilité d'extraire de la graisse le principe odorant dans un état de pureté réelle et, enfin, l'odeur de graisse qui accompagne nécessairement le parfum ainsi obtenu. — Le procédé d'ESPINASSE (1898) consiste à plonger les fleurs dans de l'eau pure et à les y laisser tant que la fleur demeure intacte. L'eau pure, qui n'a aucune action destructive sur les cellules, joue le rôle d'une atmosphère indifférente et absorbe le parfum formé. L'eau est renouvelée au fur et à mesure qu'elle se sature. Le traitement est continué jusqu'à ce que la fleur soit flétrie, ce qui a lieu au bout de 24 à 48 heures, suivant les circonstances. L'eau est ensuite saturée de sel et traitée par de l'éther pur. Ce dernier, évaporé et récupéré, laisse le parfum comme résidu. Celui-ci dissous dans l'alcool fournit immédiatement un extrait pour mouchoirs. Même avec des fleurs sensibles, avec lesquelles des extraits ne peuvent être préparés que sans de très grandes difficultés, avec le muguet par exemple, on peut, avec 1 kg. de fleurs, obtenir 15 kg. d'eau parfumée, qui fournit, d'après le procédé que l'on vient d'indiquer, 200 gr. d'un extrait suffisamment fort pour servir comme parfum pour mouchoir.

L'essence de roses provient principalement de la Turquie, de la Bulgarie, de la Perse, de la Tunisie, etc. 1000 roses fournissent en moyenne 1 kg. de pétales et 3000 kg. de pétales donnent tout au plus 1 kg. d'essence. L'essence de roses est

ordinairement mélangée avec de l'essence de schéanthe (*Andropogon schœnanthus*), celle-ci étant ajoutée à l'essence elle-même ou versée sur les pétales de roses au moment de la distillation. SCHIMMEL ET C<sup>ie</sup> (1896) recommandent pour le même objet le géraniol.

Les *éléments* les plus importants *des huiles essentielles* sont classés dans les tableaux suivants d'après leur nature chimique :

#### Hydrocarbures.

DÉNOMINATION	FORMULE	ÉTAT NATUREL
Pinène.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup>	Essence de térébenthine.
Camphène.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup>	Essences de gingembre, de lavande, de citronnelle, de valériane.
Fénène (fenchène)....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup>	Essence de térébenthine française (?).
Limonène.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup>	Essences d'écorce d'orange, de citron, de bergamote.
Sylvestrène.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup>	Essence de térébenthine de Russie.
Phellandrène.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup>	Essences de fenouil d'eau, d'élémi, d'eucalyptus d'Australie.
Terpinène.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup>	Essence de cardamome.
Caryophyllène.....	C <sup>15</sup> H <sup>24</sup>	Essence d'oëillet.

#### Aldéhydes.

DÉNOMINATION	FORMULE	ÉTAT NATUREL
Citral.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Essences de citron, de lemon grass.
Citronellal (citronelle). .....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{H}^3 \end{array}$	Essences de citronnelle, de citron.
Benzaldéhyde. ....	C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> — CHO	Essences d'amandes amères, de laurier-cerise.
Aldéhyde cinnamique. C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> — CH = CH — CHO		Essences de cassie, de cannelle.
Aldéhyde cuminique. C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> (4).CHO(4)		Essence de cumin.
Aldéhyde salicylique. C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> .OH(2).CHO(4)		Essence de spirée.
Vanilline. ....	C <sup>8</sup> H <sup>3</sup> .OH(4).OCH <sup>3</sup> (3).CHO(4)	Vanille, benjoin, baume du Pérou.
Héliotropine (piperonal). ....	C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> .O(4)CH <sup>2</sup> O(3).CHO(4)	Essence de spirée.

Alcools et éthers.

DÉNOMINATION ET FORMULE	ÉTAT NATUREL
Rhodinol (géraniol) : $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}^2.\text{OH}$	Essences de roses, de géranium, de lemon grass.
Linalol : $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}}(\text{OH}) - \text{CH} = \text{CH}^2$	Essences de linalol, de bergamote, de lavande, néroli, jasmin.
Citronellol : $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \underset{\text{CH}^3}{\text{CH}} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2.\text{OH}$	Essence de bergamote, néroli, essences de roses, de citronelle.
Menthol : C <sup>10</sup> H <sup>19</sup> : OH Eucalyptol (cinéol) : C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> .O	Essence de menthe poivrée. Essences de semen-contra, d'eucalyptus.

Cétones.

DÉNOMINATION	FORMULE	ÉTAT NATUREL
Méthylamylcétone..	CH <sup>3</sup> - CO - C <sup>5</sup> H <sup>11</sup>	Essence d'aillet.
Méthylnonylcétone..	CH <sup>3</sup> - CO - C <sup>9</sup> H <sup>19</sup>	Essence de rue.
Méthylhepténone ..	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$	Essences de linalol, de lemon grass.
Pseudoionone.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$	
Carvone.....	C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O	Essence de cummin.
Fénone.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O	Essences de fenouil, de thuya.
Tuyone.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O	Essences de thuya, de tanaïsie.
Pulegone.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O	Essence de pouliot.
Menthone.....	C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O	Essence de menthe poivrée.
Irone.....	C <sup>13</sup> H <sup>20</sup> O	Racine d'iris.
Ionone.....	$\begin{array}{c} \text{H}^2\text{C} \quad \text{C} \quad \text{CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}^2\text{C} \quad \text{C}.\text{CH}^3 \\ \quad \quad \text{CH} \end{array}$	

La plupart des huiles essentielles renferment plusieurs substances auxquelles elles doivent leur odeur et qui ne sont encore que peu connues ; ainsi, l'essence de *menthe poivrée* américaine contient, d'après Power (1895), les substances suivantes :

1. Acétaldéhyde,  $\text{CH}_3\text{COH}$ .
2. Aldéhyde isovalérique,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COH}$ .
3. Acide acétique,  $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$ .
4. Acide isovalériannique,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}^2\text{H}$ .
5. Pinène (inactif?),  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ .
6. Phellandrene,  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ .
7. Limonène gauche,  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ .
8. Cinéol,  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ .
9. Menthone,  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ .
10. Menthol,  $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{OH}$ .
11. Acétate de menthyle,  $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\cdot\text{C}_7\text{H}^3\text{O}_2$ .
12. Isovalérianate de menthyle,  $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\cdot\text{C}_5\text{H}^9\text{O}_2$ .
13. Ester menthylique de  $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^2$  :  $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\cdot\text{C}^8\text{H}^{11}\text{O}^2$ .
14. Une lactone,  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^2$ .
15. Cadinène,  $\text{C}^{15}\text{H}^{24}$ .

**Parfums artificiels.** — [La fabrication des parfums artificiels a son point de départ dans les travaux de CAHOURS, de GRIMAUX et de LAUTH, qui les premiers ont indiqué les modes de préparation synthétique de l'essence Wintergreen ou essence de *Gaultheria procumbens* (salicylate de méthyle) et de l'essence d'amandes amères (aldéhyde benzylique). Mais c'est surtout en Allemagne que l'étude des parfums artificiels a été poursuivie et a donné lieu à de nombreuses et importantes découvertes. Il convient toutefois de faire remarquer que c'est un industriel français, G. DE LAIRE, qui a su mettre à profit ces découvertes en indiquant des procédés économiques pour la fabrication synthétique des parfums et qui en a même découvert de nouveaux. Jusqu'en 1876, cette industrie n'offrit que peu d'importance, on ne connaissait guère dans le commerce que le nitrobenzène ou essence de mirbane, l'aldéhyde benzylique ou essence d'amandes amères et quelques essences de fruits préparées par mélange de produits artificiels odoriférants. A partir de cette époque, la préparation des parfums artificiels a pris un rapide essor et actuellement elle a acquis une place importante dans l'industrie chimique. Aux parfums synthiques, il convient de rattacher les principes odorants qui ont été séparés des autres principes à côté desquels ils se trouvent dans les essences naturelles et à l'aide desquels on prépare actuellement de nombreux parfums artificiels. — Les parfums artificiels, synthétiques ou extraits des essences naturelles, peuvent être classés de la manière suivante, d'après leur nature chimique :

1. *Alcools et éthers* : — Terpinéol,  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$  ; géraniol,  $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}$ , citronellol,  $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$ , et succédanés de l'essence de roses (rhodinol, roséol et réuniol), menthol,  $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$ , alcool cinnamique ou styrone (jacinthe),  $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}$ , benzoates de méthyle ou d'éthyle (essence de Niobée), salicylate de méthyle (essence de Wintergreen), et essence de fruits préparés par mélange d'éthers composés.

2. *Aldéhydes* : — Essence d'amandes amères (aldéhyde benzylique),  $\text{C}^7\text{H}^8\text{O}$ , essence de cannelle (aldéhyde cinnamique),  $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}$ , vanilline,  $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^3$ , aldéhyde anisique (aubépine),  $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$ , pipéronal (héliotropine),  $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$ , aldéhyde salicylique



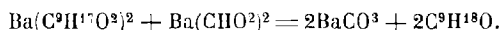
(essence de reine des prés),  $C^7H^6O^2$ , coumarine,  $C^6H^9O^2$ , citral,  $C^{10}H^{16}O$ , aldéhyde  $\alpha$ -toluïque (jacinthe),  $C^8H^8O$ .

3. *Cétones* : — Irone (principe odorant de l'iris),  $C^{12}H^{20}O$ , ionone (essence de violette artificielle),  $C^{12}H^{20}O$ , pseudoionone, isoionone et dérivés.

4. *Corps nitrés* : — Nitrobenzène ou essence de mirbane, muscs artificiels.

5. *Phénols et éthers de phénols* : — Thymol,  $C^{10}H^{12}O$ , eugénol et isoéugénol (essence d'œillet artificielle),  $C^{10}H^{12}O^2$ , estragol et isoestragol ou anéthol,  $C^{12}H^{12}O$ , safrol et isosafrol,  $C^{10}H^{10}O^2$ , éthers éthylique et méthylique du  $\beta$ -naphтол (yara-yara ou néroline),  $C^{11}H^{10}O$ .]

Pour préparer de l'essence de roses artificielle, on ajoute, d'après SCHIMMEL ET C<sup>ie</sup> (1901), de l'aldéhyde nonylique normale et du linalol à un mélange de géraniol, de citral, de citronellol et de l'alcool éthylphénylique. Dans ce mélange, le géraniol et le citronellol forment quantitativement les éléments principaux. L'aldéhyde nonylique est le composé normal avec point d'ébullition = 80-83° à 13 mm., poids spécifique = 0,8277 à 15° et  $n_D^{16} = 1,42452$ . — Les aldéhydes employées sont obtenues par distillation dans le vide, avec du formiate de baryum, du sel barytique de l'acide correspondant. Pour préparer l'aldéhyde nonylique, on distille dans le vide un mélange de nonylate de baryum et de formiate de baryum :



Les proportions à employer de chaque substance varient avec le caractère de l'odeur que l'on désire obtenir; les proportions suivantes se sont cependant montrées comme tout à fait convenables :

Géraniol.....	80	parties
Citronellol.....	10	—
Alcool éthylphénylique.....	1	—
Linalol.....	2	—
Citral.....	0,25	—
Aldéhyde octylique.....	0,50	—

Le mélange suivant donne l'essence de mandarine artificielle :

Limonène droit.....	800	gr.
Dipentène.....	250	—
Aldéhyde décyclique.....	1	—
Aldéhyde nonylique.....	2	—
Linalol.....	4	—
Terpinéol.....	3	—
Ester méthylique de l'acide méthylantranilique.....	40	—

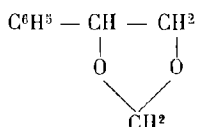
L'essence de jasmin naturelle offre, d'après HESSE (1899), la composition suivante :

Jasnone, $C^{14}H^{16}O$ .....	3,0	p. 100
Indol, $C^8H^7Az$ .....	2,5	—
Ester méthylantranilique, $C^8H^9AzO^2$ .....	0,5	—
Acétate de benzyle, $C^9H^{10}O^2$ .....	65,0	—
Acétate de linalyle, $C^{12}H^{20}O^2$ .....	7,6	—
Alcool benzylique, $C^7H^8O$ .....	6,0	—
Linalol, $C^{10}H^{18}O$ .....	15,5	—

On obtient l'essence de jasmin artificielle, d'après HEINE ET C<sup>ie</sup> (1901) avec :

Jasmone.....	0,03	partie
Acétate de benzyle.....	0,55	—
Acétate de linalyle.....	0,15	—
Linalol.....	0,10	—
Indol.....	0,025	—
Éster méthylantranilique.....	0,005	—
Alcool benzylique.....	0,14	—

Pour préparer des substances ayant l'odeur du jasmin, on chauffe au bain-marie, d'après VERLEY (1900), 50 gr. de phénylglycol, 500 gr. d'eau, 125 gr. d'acide sulfurique à 66 p. 100 et 100 gr. de formaldéhyde à 40 p. 100. Au bout de quelques instants, il se sépare une huile légère, qui flotte à la surface. On la recueille, on l'épure par l'éther et ensuite on rectifie dans le vide. Le produit offrirait la constitution d'un éther méthyl-phénylglycolique :

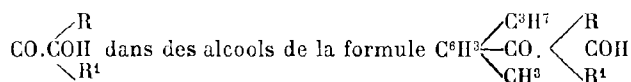


Il possède l'odeur caractéristique de jasmin.

On obtient l'ionone, d'après HAARMANN ET REIMER (1894), en condensant d'abord le citral et l'acétone au moyen des alcalis en une nouvelle cétone, la pseudoionone et en transformant, au moyen d'acides, la pseudoionone ou ses produits de condensation avec la phénylhydrazine ou d'autres dérivés ammoniacaux en une cétone isomère avec la pseudoionone, l'ionone proprement dite, C<sup>13</sup>H<sup>20</sup>O. L'ionone possède une odeur de fleurs fraîches, qui rappelle l'odeur de la violette et en même temps un peu celle des fleurs de la vigne. — Comme citral, on peut employer non seulement les citrals naturels des essences de citron, de lemon grass, etc., mais encore les citrals artificiels, que l'on obtient par oxydation des alcools de la formule C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O, qui se trouvent dans un grand nombre d'essences, comme, par exemple, le géranol, le rhodinol, le linalol, l'aurantiol, le lavandol, le licaréol.

D'après d'autres indications (1899 et 1900), on ajoute un mélange de 50 parties de cyclocitral brut et de 100 parties d'acétone à une dissolution de 5 parties de sodium dans un peu d'alcool et on abandonne le liquide clair à lui-même, pendant trois heures environ, à la température ordinaire. On neutralise avec de l'acide tartrique ou un autre acide, on expulse l'ionone formée dans un fort courant de vapeur et on la soumet dans le vide à la distillation fractionnée, en recueillant comme ionone la fraction bouillant entre 130 et 140° sous la pression de 16 mm. L'ionone suffisamment purifiée par fractionnement a un poids spécifique de 0,9435 à 20° et est riche en β-ionone. — L'isoirone a aussi une odeur analogue à celle de la violette.

VERLEY (1899) transforme le cymène par introduction du résidu cétone-alcool

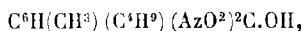


ou leurs esters, dans lesquels R et R<sup>1</sup> peuvent être de l'hydrogène ou des radicaux alcooliques quelconques monovalents. Ces alcools et esters possèdent une très agréable odeur analogue à celle de la violette ou de l'iris.

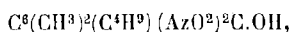
On a en outre recommandé comme parfums : l'ester méthylique de l'acide méthylantranilique, le diméthylcétaldienal, les terpénglycols et les bases hexahydrooxybenzylamiques; la néroline ou yara-yara, l'éther méthylique du β-naphтол, est obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique sur le β-naphтол en présence d'éther méthylique; elle offre l'odeur de l'essence de néroli.

*Musc artificiel.* — D'après BAUER (1893), on obtient le musc artificiel en traitant par l'acide azotique et l'acide sulfurique l'hydrocarbure bouillant entre 170 et 200° et qui se forme par l'action du chlorure, du bromure ou de l'iode de butyle sur le toluène, en présence de chlorure d'ammonium; il se sépare alors par cristallisation un dérivé nitré qui dégage une forte odeur de musc. — A 1 kg. de butylxylène symétrique tenant un peu d'iode en dissolution, la fabrique de Thæn ajoute peu à peu en refroidissant bien 1 kg. de brome. Au bout de quelque temps, le tout se solidifie en une masse solide rougeâtre. Celle-ci est déversée dans de l'eau, lavée et finalement recristallisée dans l'alcool. On obtient ainsi le bromobutylxylène, que l'on introduit dans dix fois son poids d'acide azoto-sulfurique. Ce bromo-dinitrobutylxylène présente une très forte odeur de musc.

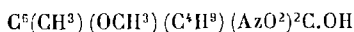
La dinitro-méthyl-butyl-benzaldéhyde :



la dinitro-diméthyl-benzaldéhyde :

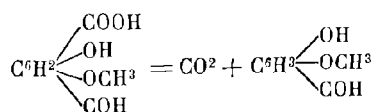


et la dinitro-diméthyl-méthoxyl-butyl-benzaldéhyde :



sont également des combinaisons offrant une odeur de musc très intense.

*Vanilline.* — Pour préparer la vanilline, d'après HAARMANS et REIMER, on dissout 10 parties d'isoeugénol dans 250 à 400 parties d'une lessive de soude à 8 p. 100 et l'on chauffe la solution à l'ébullition. On éteint environ 80 parties de peroxyde de sodium avec aussi peu de glace que possible, de façon à avoir une bouillie épaisse d'hydrate de peroxyde de sodium. Cette bouillie est introduite par petites quantités dans la solution alcaline bouillante de la combinaison d'isoeugénol et de sodium et le chauffage de la liqueur alcaline est continué pendant trois quarts d'heure environ. Lorsqu'il ne se produit plus du tout de mousse, on refroidit la solution, on l'acidifie avec de l'acide sulfurique et on extrait la vanilline au moyen de l'éther ou un autre dissolvant approprié. — D'après HEYDEN (1893), si on chauffe l'acide aldéhydogaiacolcarbonique, l'acide carbonique se sépare et il reste l'aldéhydogaiacol, qui est la vanilline :



D'après un autre procédé plus récent, les sels alcalins de l'isoeugénol sont décomposés *par électrolyse*.

Suivant l'indication de la fabrique de SCHERING (1895), on dissout 8 gr. de p-aldéhyde-benzène-sulfoprotocatéchiq. dans 8 gr. d'alcool méthylique absolu et on chauffe à 130° environ, pendant 4 à 5 heures, avec 12,3 cm<sup>3</sup> d'une solution de méthylate de sodium (à 10 p. 100 en vol.). Après distillation de l'alcool, on fait bouillir le résidu avec une lessive de soude, puis on acidifie et l'on reprend par l'éther le mélange d'aldéhyde protocatéchiq. et de *vanilline* ainsi produit. — D'après SOMMER (1901), on dissout dans 100 gr. d'alcool 14,2 kg. d'aldéhyde protocatéchiq. et 11,2 kg. de soude caustique et on ajoute 12,6 kg. de sulfate diméthylique. On chauffe pendant plusieurs heures, au réfrigérant à reflux, on évapore l'alcool, on acidifie, on extrait par le chloroforme et on fait recristalliser la *vanilline*.

[*Essence de fruits*. — Voici, d'après PIESSE et MASSIGNON, la composition de quelques *essences de fruits artificielles* :

Essence de pêche.	Essence de framboise.
Éther formique..... 5 parties	Éther nitrique..... 10 gr.
— valérianique..... 5 —	Aldéhyde..... 10 —
— butyrique..... 5 —	Acétate d'amyle..... 50 —
— acétique..... 5 —	Formiate d'éthyle..... 10 —
Glycérine..... 5 —	Benzote d'éthyle..... 10 —
Huile de persico..... 5 —	Sol. alcool. d'acide tartrique
Aldéhyde..... 2 —	saturée à froid..... 30 —
Alcool amylique..... 2 —	Glycérine..... 40 —
Éther sébacilique..... 1 —	Alcool à 100°..... 1 litre
Essence de fraise.	Essence d'ananas.
Éther nitrique..... 10 gr.	Chloroforme..... 10 gr.
Acétate d'amyle..... 50 —	Aldéhyde..... 10 —
Formiate d'éthyle..... 10 —	Butyrate d'éthyle..... 50 —
Butyrate d'éthyle..... 50 —	— d'amyle..... 100 —
Salicylate d'éthyle..... 10 —	Glycérine..... 30 —
Acétate d'amyle..... 30 —	Alcool à 100°..... 1 litre
Butyrate d'amyle..... 20 —	
Glycérine..... 20 —	
Alcool à 100°..... 1 litre	

On pourra naturellement apporter à ces formules les modifications que l'on jugera convenables.]

## CHAPITRE VII

### MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES

---

#### MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

**Pourpre antique.** — Les pourpres, mollusques des genres *Murex* et *Purpura*, servaient dans l'antiquité pour la teinture de la laine et du lin, et plus tard aussi pour celle de la soie. La pourpre était considérée chez les peuples de l'antiquité comme un insigne de la royauté. En Phénicie, les mollusques étaient coupés en morceaux, puis saupoudrés de sel et projetés dans une chaudière chauffée. Le suc des animaux sortait, les restes ratatinés étaient enlevés et les tissus qui étaient de laine étaient plongés dans le bain de teinture chaud. La matière colorante ne se développait qu'au contact de l'air, absolument comme c'est le cas pour la cuve d'indigo. En réalité, la pourpre se composait de bleu d'indigo et d'une matière colorante rouge, qui avec le temps disparaissait, de sorte qu'il ne restait que de l'indigo.

**Cochénille.** — La *cochenille* est la femelle desséchée d'un insecte du genre *coccus* (*Coccus cacti*), qui vit à l'état sauvage sur plusieurs espèces de nopals, particulièrement sur les *Opuntia coccinifera*, *vulgaris* et *tuna*; elle est cultivée dans de grands champs ou *nopalerias* au Mexique, dans l'Amérique Centrale, en Algérie, au Cap de Bonne-Espérance, etc. Les mâles ont des ailes, tandis que les femelles en sont dépourvues. Après l'accouplement, on fait la récolte des femelles, qui a lieu deux fois par an; les insectes sont tués par une exposition à la vapeur d'eau bouillante ou à la chaleur d'un four, puis desséchés. On distingue dans le commerce deux sortes de cochenilles : la *cochenille fine* ou *cochenille mestèque*, qui se récolte principalement à Mestèque dans la province de Honduras sur les nopals cultivés, et la *cochenille sauvage* ou *sylvestre*, que l'on recueille sur les nopals sauvages; cette dernière espèce est inférieure à la première. La cochenille se présente sous forme de petits grains rouge-brun foncé et anguleux. Elle est quelquefois recouverte d'une poussière blanchâtre, mais souvent elle est aussi d'un noir brillant. Cet enduit blanc, que très souvent on donne à la cochenille en la saupoudrant avec du talc, de la craie ou du blanc de plomb, est essentiellement composé d'une espèce de cire, la *coccérine*  $C^{30}H^{60}(C^{31}H^{61}O^3)^2$ . Dans la cochenille se trouve l'*acide carminique*, qui sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et d'autres agents se

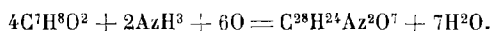
transforme en rouge de carmin (carmin),  $C^{14}H^{12}O^7$ , et en dextrose. En oxydant la matière colorante de la cochenille, on obtient l'acide cochenillique.

Pour préparer le *carmin*, on épuise la cochenille par l'eau bouillante, on mélange la solution claire avec de l'alun et on laisse reposer; le précipité qui se dépose est lavé et desséché. Les détails du procédé ne sont pas connus. D'après LIEBERMANN (1885), le carmin est une combinaison de protéine, d'alumine et de chaux du pigment rouge de la cochenille. Si l'on calcule les quantités des deux oxydes dans le carmin de cochenille, on arrive à ce résultat surprenant, qu'ici ils sont presque exactement dans les mêmes proportions que dans le rouge turc ( $Al^2O^3 : CaO + MgO = 1 : 2$ ).

**Lac-dye.** — C'est une matière colorante rouge extraite de la laque en bâtons ou de la laque en grains. L'*acide laccaïque*, qui est le principe colorant du lac-dye, a beaucoup d'analogie avec le carmin, et il en est de même pour les pigments fournis par le *kermès* (*Coccus ilicis*), par le *Coccus polonicus* et par le *Coccus fabæ*.

Le **jaune indien** est préparé aux Indes occidentales et en Chine avec l'urine de vaches qui ont été nourries avec des feuilles de manguiier; il se compose essentiellement du sel de magnésium de l'acide *euxanthique*.

**Orseille et persio.** — Sous les noms d'*orseille* (archil), de *persio* et de *cudbear*, on désigne des matières colorantes rouges obtenues en transformant en une poudre fine plusieurs espèces de lichens (*Roccella tinctoria*, *R. fuciformis*, *R. Montagnei*, *Usnea barbata*, *U. Florida*, *Lecanora parella*, *Urceolaria scruposa*, *Ramalina calicaris*, *Gyrophora pustulata*, etc.) et laissant se putréfier la poudre délayée avec de l'urine. Le carbonate d'ammonium résultant de la putréfaction de l'urine agit sur les acides contenus dans les lichens : acides lécanorique, alpha-orcellique, bêta-orcellique, érythrique, gyrophorique, évernique, etc., et, avec absorption ou élimination d'eau et le plus souvent avec séparation d'acide carbonique, il transforme ces substances non azotées en *orcine* (dihydroxytoluène),  $C^7H^8O^2$  ou  $C^6H^8CH^3.(OH)^2$ , qui en présence de l'ammoniaque et de l'air, se transforme en *orcéine*.



L'orcéine communique à la laine une belle couleur rouge amarante, et son pouvoir colorant est à peu près 150 à 200 fois plus grand que celui de l'extrait d'orseille. — Le *persio* (*cudbear* ou *indigo rouge*) était autrefois préparé en Écosse avec les lichens de ce pays, mais plus tard on l'a aussi fabriqué en Allemagne (Stuttgart), en France et en Angleterre. Depuis le développement acquis par l'industrie des couleurs de goudron, les couleurs rouges et violettes des lichens n'ont que peu d'importance.

**Tournesol.** — Le tournesol est préparé principalement en Hollande avec des lichens des genres *Roccella* et *Lecanora*, qui croissent dans des îles de la Méditerranée. Dans ce but, les lichens sont arrosés avec de l'eau et abandonnés à la fermentation avec de l'ammoniaque. Lorsque le mélange a acquis une coloration rouge pourpre, on ajoute de l'urine en putréfaction et du carbonate de potassium et on laisse la fermentation se continuer, jusqu'à ce que la coloration bleue soit suffisante. On obtient le meilleur produit en 40 jours environ. Le liquide bleu est ensuite mélangé avec de la craie, du plâtre, du sable et de l'alun, afin de rendre la masse

solide. Celle-ci est ensuite moulée en petits pains et desséchée. La matière colorante du tournesol est surtout employée dans l'analyse chimique.

**Bois de teinture.** — Les bois de teinture se rencontrent dans le commerce sous forme de copeaux, que l'on fait bouillir avec de l'eau, lorsqu'on veut s'en servir pour teindre. Mais il est plus commode de se servir d'extraits.

SOXHLET (1891) recommande pour la préparation de l'*extrait de bois de Campêche* une batterie de cinq extracteurs en cuivre, dont quatre servent pour l'extraction, c'est-à-dire sont chargés de bois, puis vidés après cinq extractions et de nouveau chargés, tandis que le cinquième appareil est toujours rempli d'eau bouillante, et celle-ci étant maintenue sous pression refoule les extraits, en même temps qu'elle remplit successivement les différents vases. Chaque extraction dure 15 minutes sous une pression de 1,5 atmosphère; dans l'extracteur fraîchement chargé de bois, on ajoute du sel marin, du salpêtre ou du bisulfite de sodium (en solution aqueuse) et on y laisse pénétrer immédiatement de l'extrait faible (0,5° B.) en ébullition ou de l'eau bouillante. L'opération étant achevée, les extraits sont reçus dans un récipient, d'où ils sont envoyés dans l'appareil à évaporer dans le vide immédiatement ou après avoir été abandonnés à eux-mêmes pendant 24 heures, afin qu'ils se clarifient. Lorsque l'extrait a acquis la concentration convenable (25° B. chaud pour un extrait à 30°), on y fait arriver une solution de prussiate rouge et on laisse tomber le vide. La quantité de prussiate à ajouter dépend de l'espèce de l'extrait et de la matière colorante. Les *extraits de bois de Brésil, de bois jaune et de quercitron* sont préparés avec des colorations beaucoup plus intenses et plus nourries; avec la laine et le coton notamment, qui ont été traités par des mordants alumineux, on peut obtenir des résultats beaucoup meilleurs.

HECKMANN (1893) recommande de faire d'abord le vide autant que possible dans l'appareil à extraction préalablement chargé de bois coloré et d'introduire ensuite de la vapeur, afin d'obtenir une meilleure lixiviation. — FÖLSING (1893 et 1895) propose de clarifier les extraits de bois de teinture au moyen de l'électricité, et LEPETIT (1897) de les traiter par le bisulfite de sodium. — BÉRINGER (1899) recommande l'extraction avec des cétones, comme, par exemple, la méthyléthylcétone, la diéthylcétone, la dipropylcétone, la diisobutylcétone, la butylpropylcétone, l'éthylbutylcétone, la méthylalérylcétone, la méthylamylcétone, la caprone, la valérone. Pour extraire les matières colorantes du bois de Campêche, l'*hématoxyline* et l'*hématine*, des copeaux de ce bois sont traités par l'une quelconque des cétones précédentes ou par un mélange de celles-ci.

Le **bois de Campêche** ou *bois bleu* est le cœur dépouillé d'écorce et d'aubier du tronc de l'*Hæmatoxylon campechianum*, qui est originaire de l'Amérique Centrale et que l'on cultive aux Antilles. L'*hématoxyline*,  $C^{16}H^{14}O^8$ , séparée de l'extrait du bois de Campêche, se transforme en solution ammoniacale au contact de l'air en hématine,  $C^{16}H^{12}O^8$ . Le bois de Campêche est encore employé en grandes quantités dans la teinture (voy. chap. VIII).

**Bois rouge ou bois de Brésil.** — La meilleure sorte est le *bois de Fernambouc*, fourni par le *Cæsalpina brasiliensis* (il est ainsi nommé parce qu'il croît abondamment dans le voisinage de la ville de Fernambouc). Le *bois de sapan* (*Cæsalpina sapan*), qui croît au Japon, le *bois de Lima* ou de *Nicaragua* (*C. echinata*) et le *bois de Brésillet* (*C. vesicaria*) sont de mauvaises espèces. Ces bois contiennent la

*brésiline*,  $C^{16}H^{14}O^5$ , combinaison cristallisant en aiguilles incolores, et qui en solution aqueuse se transforme au contact de l'air ou d'autres agents oxydants en la matière colorante proprement dite, la *brésiléine*,  $C^{16}H^{12}O^5$ . Les teintes obtenues avec ces bois ne sont pas très pures, aussi ne sont-ils que peu employés.

Le **bois de santal** (*bois de Caliatow*) fourni par le *Pterocarpus santalinus*, qui croît à Ceylan et aux Indes Orientales, renferme la *santaline*,  $C^{17}H^{16}O^6$ . Le même principe colorant se rencontre dans le *barwood* ou *camwood*, qui est fourni par le *Raphia nitida*, arbre croissant en Afrique.

Le *minghite*, bois de teinture provenant de l'Inde, donne des teintes analogues à celles de l'alizarine.

Le **bois jaune** ou *bois de Cuba*, fourni par le *Morus tinctoria*, est importé de Cuba, de Saint-Domingue et de Haïti. Il contient la combinaison désignée sous le nom de *morin*,  $C^{15}H^{10}O^7$ , et l'*acide morintannique* ou maclurine.

Le **fustet** ou *fustic*, fourni par le *Rhus cotinus*, contient une matière colorante particulière, la *fustine* ou *féline*,  $C^{22}H^{16}O^3(OH)^6$ , et de l'acide tannique.

Le **bois de quebracho** (*Aspidosperma quebracho*) serait employé pour la teinture en brun.

Le **cachou**, extrait du bois des *Mimosa catechu* et *Areca catechu*, arbres croissant aux Indes orientales, contient la *catéchine*; il est surtout employé pour la teinture en noir.

Les écorces tannifères du saule, du chêne, de l'aulne, du châtaigner et du noyer peuvent également être employées pour la teinture en noir.

L'écorce de bouleau contient une matière colorante jaune.

Le **quercitron** est l'écorce du *Quercus tinctoria*. Il renferme une matière colorante jaune, le *quercitrin*,  $C^{23}H^{30}O^{17}$ , qui au contact des acides étendus, se dédouble en sucre et *quercétine*,  $C^{27}H^{18}O^{12}$ , qui constitue une poudre jaune, que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de *flavine*.

Le liber de la racine du *Ventilago Madraspatuna*, plante de la famille des rhamnées, fournit dans l'Inde méridionale une matière colorante rouge foncé. Ce produit est livré au commerce sous différents noms, tels que ceux de *pitti*, *raktapita*, *pappili-chakka*, *lokandi*. La couleur est peu solide.

Le *mang-koudu*, *oung-koudou* ou *jong-koutong* est le suc de la racine du *Morinda umbellata*; il est quelquefois employé à Java pour la teinture en rouge des indiennes. Il contient la *chlororubine* ou *morindon*, qui se trouve dans la racine à l'état de morindine, le glucoside du morindon.

La *gaude* se compose de la tige, des feuilles et des fleurs du *Reseda luteola*; le principe colorant qu'elle renferme est la *lutéoline*,  $C^{15}H^{10}O^6$ . — Les feuilles du *Bignonia chica*, qui croît au Vénézuëla, fournissent le *rouge de chica*.

**Indigo**<sup>1</sup>. — L'indigo est extrait de différentes espèces de plantes du genre *Indigofera*. Ces plantes (*Indigofera tinctoria*, *anil*, *disperma*, *argentea*), cultivées aux Indes, dans l'Indoustan, les îles de la Sonde et en Chine, leurs pays d'origine,

1. L'*indigo* est employé pour teindre depuis des siècles dans l'Inde et en Égypte. PRINCE fait remarquer qu'une dissolution d'indigo présente un mélange étonnant de pourpre et de bleu. En Europe, l'usage de l'indigo s'est généralisé à partir du commencement du xvi<sup>e</sup> siècle, lorsqu'il fut importé des Indes Orientales par voie de mer. La culture du pastel, qui était si florissante aux xvi<sup>e</sup> et xvii<sup>e</sup> siècles en Allemagne (Thuringe) et en France, fut ainsi anéantie.



le sont également en Amérique et en Afrique, où elles ont été transportées. Dans l'Inde, on sème en mars, et en juin on coupe les jeunes plantes un peu avant leur floraison. Une seconde récolte a lieu en septembre et une troisième en janvier. Pour extraire la matière colorante, on procède de la manière suivante à Pondichéry et sur la côte de Coromandel :

[Les plantes sont apportées dans la *fabrique d'indigo (indigoterie, factorerie)*, où elles sont disposées horizontalement dans la *cuve à fermentation (trempoire ou pourriture)*, contenant une quantité d'eau suffisante pour que ce liquide s'élève de quelques centimètres au-dessus des plantes. Celles-ci restent dans la cuve de 18 à 20 jours; lorsque les bulles gazeuses, produites par la fermentation qui s'est développée, crèvent aussitôt qu'elles apparaissent à la surface du liquide, lorsque celui-ci présente une couleur vert-jaune quand on l'a agité et une saveur moins agréable, lorsque son niveau s'abaisse peu à peu, on interrompt la fermentation et on décante l'eau de la trempoire dans la *cuve à transvaser (la batterie)*, qui se trouve placée plus bas; on laisse reposer le liquide pendant quelques minutes et 10 à 12 hommes nus descendent ensuite dans la batterie avec des pelles en bois, afin de battre pendant une heure et demie ou trois heures le liquide coloré en vert. Par le battage, la liqueur prend peu à peu une coloration d'abord bleu clair et enfin bleu foncé, et se recouvre d'une écume de même couleur. S'il se forme trop d'écume, on la fait disparaître en ajoutant un peu d'huile de sésame. De temps en temps, on prend dans la cuve un échantillon du liquide, afin de s'assurer si la séparation de l'indigo en flocons et en granules a lieu régulièrement, et pour suivre la transformation progressive de la couleur, on suspend dans la batterie un petit fragment de tissu attaché à une corde. Lorsque la nuance verte du liquide a tout à fait disparu, on arrête le battage et on laisse le précipité d'indigo se déposer. On peut, d'ailleurs, lorsque cela paraît nécessaire, favoriser le dépôt de l'indigo par une addition d'alcalis, d'acétate neutre de plomb, d'une décoction de noix de galle, de suc de citron et surtout d'eau de chaux. A Pondichéry, on emploie principalement dans ce but une décoction de l'écorce du jamblon (*Syzigium jambolanum*). Lorsque l'indigo s'est complètement déposé, on ouvre avec précaution de haut en bas, et l'un après l'autre, les quatre robinets de vidange dont la cuve est munie, on laisse couler le liquide clair, on rassemble la bouillie d'indigo qui reste au fond de la cuve sur des filtres en toile et on la lave avec un peu d'eau. La quantité de l'indigo précipité est égale à un demi ou trois quarts de millième du poids de la liqueur. Du filtre, le dépôt d'indigo est versé dans une chaudière, réduit en bouillie épaisse avec de l'eau et cuit pendant 4 ou 5 heures; pendant la cuite, la bouillie est brassée avec soin. On laisse ensuite refroidir la masse, on la fait couler dans des caisses collectrices où on la laisse bien égoutter, enfin on l'introduit dans des sacs et l'on soumet ceux-ci à une pression aussi uniforme que possible, afin d'éviter que les tourteaux se fendent et se brisent lors de la dessiccation. Les tourteaux solides, qui pèsent de 9 à 10 kg., sont coupés à l'aide d'un fil de laiton en 49 morceaux de 200 à 210 gr., ceux-ci sont disposés sur des claies recouvertes d'une couche de cendre et desséchés, d'abord lentement à l'abri de tout courant d'air et ensuite plus rapidement; la dessiccation complète exige 60 jours.]

D'après CAMPAGNE (1893 et 1899), si la fermentation des feuilles d'indigo ne dure pas plus de 7 à 8 heures (ce qui est le temps ordinaire pour l'indigo du Guatemala),

l'indican, pendant la diffusion dans le liquide qui se trouve en dehors de la feuille, est, sous l'influence d'un enzyme qui existe dans le protoplasma (mort), dédoublé, avec absorption d'eau, en *indigo blanc*, autres substances azotées et glucose. L'indigo blanc, ainsi qu'une partie de l'indican non décomposé, se dissolvent avec de la chaux et les autres produits azotés du dédoublement dans le liquide ambiant. La solution a une réaction légèrement alcaline. Plus tard, lors de l'introduction d'air dans la masse par le battage, l'indigo blanc s'oxyde et se transforme en indigo bleu, et lors de l'oxydation des autres produits du dédoublement, il se forme entre autres corps, de l'*indigo brun*, qui se sépare avec l'indigo bleu, tandis que d'autres produits restent dissous après l'oxydation. L'*indigo rouge* (*indirubine* et substances résineuses) peut, par exemple, être un produit de dédoublement oxydé de l'indican décomposé par absorption d'oxygène ou d'une autre manière. — Suivant GALLENKAMP (1901), il reste beaucoup d'indigo dans les plantes et, d'après son opinion, il est détruit par la fermentation inutile. Il serait plus avantageux de placer les feuilles (qui seules contiennent de l'indigo), préalablement coupées, dans des diffuseurs analogues à ceux en usage dans les sucreries et de les lessiver avec de l'eau chaude, en évitant la fermentation.

L'indigo de Java passe pour le meilleur, viennent ensuite les indigos du Bengale et de Madras; l'indigo du Guatémala est souvent de très mauvaise qualité; les indigos chinois et africain sont de qualité variable.

Le *pastel des teinturiers* (*Isatis tinctoria*) n'est plus employé que pour préparer des cuves d'indigo (voy. *Teinture*); le *Polygonum tinctorium* sert en Chine pour la préparation de l'indigo.

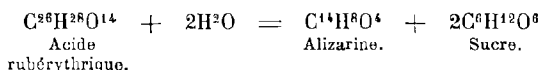
L'Inde fournit la majeure partie de l'indigo. La quantité de l'indigo exporté des ports indiens de Calcutta, de Madras, de Bombay et de Kurachée s'est élevée aux chiffres suivants :

1895-1896.....	9 430 tonnes
1896-1897.....	8 506 —
1897-1898.....	6 757 —
1898-1899.....	6 790 —
1899-1900.....	5 596 —

La production a donc beaucoup diminué dans ces dernières années et cela par suite de la préparation de l'*indigo artificiel* (voy. p. 302).

D'après une communication de l'*India-Office*, sur la récolte de l'indigo en 1901, celle-ci s'est étendue sur une surface de 40 000 hectares environ, surface qui est de 39 p. 100 plus petite que celle qui avait été cultivée en indigo dans l'année précédente, et presque de 50 p. 100 moins grande qu'elle n'avait été 5 et 10 ans auparavant. On a déjà commencé dans l'Inde à cultiver la *canne à sucre* dans une partie des terrains autrefois employés à la culture de l'indigo.

**Garance.** — La garance est la racine des *Rubia tinctorium* (dans l'Europe méridionale et centrale), *Rubia peregrina* (Orient) et *Rubia munjista* (Indes Orientales et Japon); elle renferme l'*acide rubérythrique*, qui se dédouble en *alizarine* et sucre :



La garance renferme en outre la *purpurine*,  $C^{14}H^5.O^2(OH)^3 =$  trioxyanthraquinone. On trouve dans la garance des Indes Orientales, à côté de la purpurine, la *munjistine*,  $C^{14}H^5(OH)^2O^2CO^2H$ , qui se comporte comme l'alizarine. — L'*azale* (de *azala*, nom arabe de la garance) est préparée par épuisement de la garance avec de l'esprit de bois; c'est de l'alizarine brute. — Le produit désigné sous le nom de *pincoffine* est obtenu par lixiviation de la garance ou de la garancine. — Pour préparer la *garancine*, on arrose avec 1/2 partie d'acide sulfurique concentré et 1 partie d'eau de la garance finement moulue et mouillée avec de l'eau, on chauffe le mélange jusqu'à 100°, on lave la masse pour en éliminer l'acide, on comprime et on fait sécher. — La *colorine* est l'extrait alcoolique évaporé à sec de la garancine. — Depuis que l'on prépare artificiellement l'alizarine, la culture de la garance a été presque complètement abandonnée <sup>1</sup>.

La racine de l'*Oldenlandia umbellata* est employée aux Indes comme la garance pour la teinture des tissus.

Le *curcuma* est la racine desséchée des *Curcuma longa* et *rotunda*, qui sont cultivés aux Indes Orientales, à Java, etc. Le principe colorant du curcuma est la *curcumine*; celle-ci est jaune, très peu solide et colorée en brun rouge par les alcalis.

L'*alkanna* est la racine de l'*Anchusa tinctoria*, dont le principe colorant est l'*alkannine*.

**Carthame.** — Le *carthame* ou *safflor* se compose des pétales desséchés du *Carthamus tinctorius*, qui est cultivé aux Indes Orientales, en Egypte et dans l'Europe méridionale. Pour préparer la *carthamine*, le principe colorant du carthame, on épuise celui-ci avec une solution très diluée de carbonate sodique, on plonge dans la solution des écheveaux de coton et on neutralise l'alcali avec de l'acide sulfurique étendu. Les écheveaux teints en rouge sont ensuite lavés, puis traités par une solution de carbonate de sodium et celle-ci est précipitée par un acide. Le précipité ainsi obtenu, qui constitue la *carthamine*, est lavé et desséché sur des assiettes. Le carthame est actuellement sans importance.

**Rocou.** — Le *rocou* est une matière colorante rouge jaunâtre, qui était autrefois surtout employée pour la teinture de la soie, mais dont on ne se sert plus maintenant que pour colorer le beurre et les vernis. Il se rencontre dans le commerce sous forme d'une pâte épaisse. Suivant HARTWIG (1891), le *Bixia orientalis*, dont les fruits fournissent le rocou, est une plante indigène du nord et du centre du Brésil, surtout des provinces qui bordent le fleuve des Amazones : Para, Amazonas; on la rencontre en outre dans les provinces orientales de Piauby, Maranhás, Pernambuco, ainsi que dans les provinces méridionales d'Alagoas, Sergipe, Bahia, Espiritu Santo et Rio de Janeiro. Le principe colorant du rocou, la *bixine*, est dissous par le chloroforme.

1. La valeur annuelle des produits du sol cultivé en garance s'élevait autrefois pour la France seule à 42 300 000 francs; l'alizarine naturelle extraite de la garance que la France exportait représentait les valeurs suivantes :

1868.....	30 843 750 francs
1871.....	20 668 750 —
1874.....	12 225 000 —
1875.....	8 905 000 —
1876.....	4 606 250 —

actuellement l'exportation de ce produit est nulle.

**Graines jaunes.** — Les *graines jaunes* (graines d'Avignon, graines de Perse, graines d'Espagne) sont les fruits des *Rhamnus infectorius*, *amygdalinus* et *saxatilis* et elles proviennent du Levant ou de la France méridionale ou de la Hongrie. Elles contiennent une matière colorante jaune d'or, la *chrysorhamnine* et une matière jaune-olive, la *xanthorhamnine*.

Les semences des *Lomatia ilicifolia* et *longifolia*, qui croissent dans la Nouvelle-Galles du Sud et la colonie de Victoria, contiennent, d'après RENNIE (1893), une matière colorante jaune, qui est voisine de celle que HOOKER a décrite sous le nom de *lapachol*. — La *fève du Queensland* fournie par l'*Entada scandens* est recommandée pour la teinture. — Les semences du *Peganum harmala* contiennent un principe colorant désigné sous le nom de *rouge d'harmala*.

### MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DU GOUDRON DE HOUILLE<sup>1</sup>

**Généralités.** — La plupart des matières colorantes actuellement employées et en même temps les plus importantes sont préparées avec les éléments du goudron de houille (voy. p. 207).

On a souvent essayé de classer en groupes naturels les matières colorantes dérivées du goudron de houille. NIETZKI, par exemple, distingue :

1. Corps nitrés.
2. Matières colorantes azoïques.
3. Matières colorantes hydrazoniques et polyazoniques.
4. Azométhynes et couleurs de stilbène.
5. Oxyquinones et quinoxymes.
6. Couleurs de diphénylméthane et de triphénylméthane.
7. Couleurs dérivées de la quinone imide.
8. Noir d'aniline.
9. Couleurs de quinoléine et d'acridine.
10. Couleurs thiazoliques.
11. Oxycétones, xanthones, etc.
12. Indigo.

G. SCHULTZ dans son *Traité synoptique* partage en dix-huit groupes les 681 matières colorantes dont il parle. Pour la technologie, il est préférable de suivre la marche de la fabrication, c'est-à-dire de partir du benzène, ce qui correspond aussi au développement historique.

On a commencé d'abord, en 1858, par la préparation des *couleurs d'aniline*, auxquelles vinrent ensuite se joindre l'alizarine, la fluorescéine et les couleurs azoïques. En Allemagne, on prépare actuellement pour 150 millions de francs environ de matières colorantes organiques artificielles, tandis que la France, la Suisse et l'Angleterre n'en fournissent ensemble que pour 37 500 000 francs environ.

**Couleurs d'aniline.** — L'*aniline*<sup>2</sup>, obtenue par réduction du *nitrobenzène* au

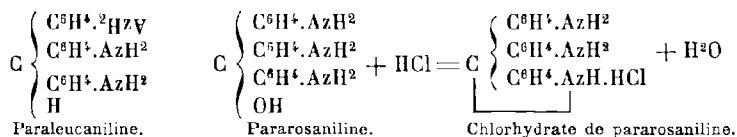
1. VOY. A. SEYEWETZ et P. SISLEY, *Chimie des matières colorantes artificielles*, et L. LEFÈVRE, *Traité des matières colorantes organiques artificielles*, Paris, MASSON et C<sup>ie</sup>.

2. L'aniline a été observée pour la première fois en 1826 par UNVERDORFEN parmi les

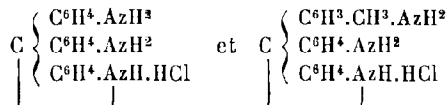
moyen du fer et de l'acide chlorhydrique et contenant 1 p. 100 tout au plus de toluidine, est surtout employée pour la fabrication du bleu de fuchsine, de la méthylaniline, de la diphenylamine et du noir d'aniline. L'huile d'aniline préparée en très grande quantité est l'aniline ordinaire pour rouge; c'est un mélange d'aniline, d'ortho et de para-toluidine et d'un peu de xylidine. Elle se compose approximativement de 20 p. 100 d'aniline, 40 p. 100 de paratoluidine et de 40 p. 100 d'ortho-toluidine. Outre l'aniline pour rouge, on prépare aussi l'aniline pour safranine, qui contient environ 33 p. 100 d'aniline pure, avec de la toluidine. Elle a généralement une composition analogue à celle des échappés de la fabrication de la fuchsine et ces derniers sont aussi fréquemment employés comme aniline pour safranine.

Parmi les matières colorantes préparées avec l'aniline, les plus importantes sont les suivantes :

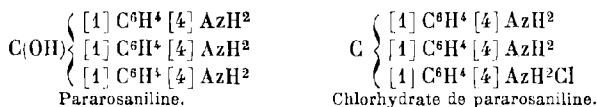
**Fuchsine.** — La fuchsine (rouge d'aniline, azaléine, harmaline, magenta, solfé-rino, tyraline, etc.) appartient aux dérivés du triphénylméthane, C<sup>19</sup>H<sup>16</sup>, ou du tolyldiphénylméthane, C<sup>20</sup>H<sup>18</sup>. Si dans le triphénylméthane on remplace l'hydrogène par AzH<sup>2</sup>, et ensuite l'hydrogène de ce dernier par C<sup>2</sup>H, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, etc., il se produit des leucobases, qui donnent avec les acides des sels incolores, mais se transforment par oxydation en bases colorées, qui fournissent des sels colorés; par exemple :



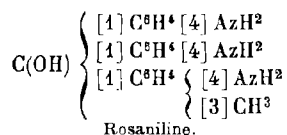
La fuchsine est un mélange de chlorhydrate ou d'acétate, rarement d'azotate ou de sulfate de pararosanine et de rosanine, qui (cette dernière) dérive du tolyldiphénylméthane; le chlorhydrate, par exemple, est ainsi composé : C<sup>19</sup>H<sup>26</sup>Az<sup>3</sup>ClO<sup>4</sup> et C<sup>20</sup>H<sup>28</sup>Az<sup>3</sup>ClO<sup>4</sup>, ou



SCHULTZ donne les formules suivantes :

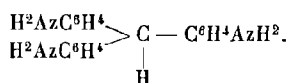


produits de la distillation de l'indigo et elle a été trouvée en 1833, par RUNGE, parmi les éléments du goudron de houille. Ce dernier découvrit en même temps que le nouveau corps mis en contact avec une solution de chlorure de chaux prend une coloration violette magnifique, et c'est pourquoi on lui donna le nom *kyanol*. FRITZSCHE étudia, en 1841, le corps extrait de l'indigo par UXVEDORBBEN, il détermina sa composition et le nomma *aniline* (*d'anil*, nom portugais de l'indigo). Enfin, ZINN trouva, en 1842, que lors du traitement de la nitrobenzine par l'hydrogène sulfuré, il se formait une base qu'il nomma *benzidame*. Les recherches ultérieures de EADMAN et de A.-W. HOFMANN ont montré que le kyanol, le benzidame et l'aniline sont identiques. Le dernier nom a été conservé.

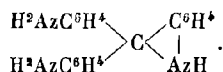


D'après NIETZKI, si l'on introduit des groupes amides ou des hydroxyles dans la position para du résidu méthane du triphénylméthane, il se produit des combinaisons qui, incolores par elles-mêmes, doivent être considérées comme les leucobases de ces matières colorantes.

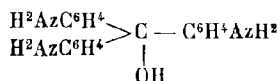
Si, par exemple, trois groupes amides, en position para du résidu méthane, entrent dans les trois noyaux benzéniques, il se forme de la *paraleucaniline* :



Si on oxyde cette combinaison, il se sépare deux atomes d'hydrogène, et il se produit une condensation entre l'azote d'un groupe amide et le carbone méthanique; il se forme la *pararosaniline* :



La pararosaniline n'existe que sous forme de sels; mise en liberté, elle prend de l'eau et se transforme en triamidoltriphénylcarbinol, qui est incolore :



Cette transformation en dérivés incolores du carbinol a lieu avec toutes les couleurs de triphénylméthane basique.

La fuchsine peut être préparée à l'aide de différents procédés.

*Procédé à l'arsenic.* — Si l'on chauffe à 180-190° un mélange de biarséniate d'aniline, il se forme, l'acide arsénique étant réduit à l'état de trioxyde d'arsenic, une masse vert-cantharide, qui contient, sous forme d'arsénites ou d'arsénates, les bases de la fuchsine : pararosaniline, méthylpararosaniline et probablement aussi la diméthylpararosaniline; les bases de la phosphine : chrysaniline et méthylchrysaniline, et les bases de l'induline : violaniline et mauvaniline.

La formation de la méthylpararosaniline (rosaniline) et de la diméthylpararosaniline (rosotoluidine) a lieu d'une manière analogue aux dépens de mélanges alcaloïdiques correspondants.

La chaudière en fonte employée pour le procédé à l'arsenic a, d'après SCHOOP, 1 m. de hauteur (fig. 759), et est munie d'un couvercle qui peut être soulevé à l'aide d'une moufle. Dans un ajutage latéral est vissé le tube abducteur pour le distillatum. Pendant toute la durée de la fusion, le contenu de la chaudière est maintenu en mouvement au moyen d'un agitateur. Une petite ouverture sert pour prélever des échantillons de la masse fondue. La chaudière est établie de façon que la flamme arrive sur le fond du vase en traversant une voûte perforée, et de là elle contourne

uniformément les parois, pour s'échapper finalement dans la cheminée, après avoir traversé un canal annulaire. — Voici la composition de deux huiles d'aniline pour rouge, qui donnent d'excellents résultats :

	A	B
Aniline.....	22 p. 100	16,3 p. 100
Orthotoluidine.....	58,4 —	68,4 —
Paratoluidine.....	19,6 —	13,3 —

Dans la chaudière on verse : 700 kg. d'acide arsénique (à 75° B.), 300 kg. d'acide arsénique régénéré (à 75° B.), 300 kg. d'aniline pour rouge et 200 kg. d'échappés des précédentes distillations. Lorsque la chaudière est froide, le mélange se prend en une gelée épaisse. Mais ordinairement la chaudière a conservé assez de chaleur du précédent chauffage pour que le mélange reste liquide. Maintenant, on allume le feu (à 6 heures du matin), de façon qu'au bout de 7 heures environ (à 1 ou 2 heures de l'après-midi) la distillation commence. On règle alors le feu de telle sorte qu'il passe par heure 10 litres de distillatum. Au bout de 20 heures, on chauffe plus fortement, jusqu'à ce qu'on recueille par heure 20 litres de distillatum. Lorsqu'il est passé en tout 400 litres environ, la cuite est déjà devenue épaisse. Maintenant, on prélève avec soin des échantillons et l'on arrête l'opération dès que la masse est devenue pâteuse. On soulève rapidement le couvercle et on puise la masse dans des poches en cuivre pour la verser sur des plaques de tôle; il est bon de plonger de temps en temps les poches dans l'eau pour éviter que la masse ne s'y attache. La durée de la cuite s'élève donc assez exactement à 30 heures. Dès que la masse s'est épaissie, on n'entretient qu'un feu très faible, la température de la chaudière suffisant seule pour terminer la réaction. Ce n'est que par une longue expérience que l'on apprend à connaître le moment exact où l'opération doit être interrompue. Si la cuite est trop fluide, le rendement en fuchsine est un peu trop bas, mais si elle est devenue solide, il faut la détacher des parois de la chaudière avec un ciseau, ce qui est un travail très pénible. Pendant la vidange, il se dégage en abondance des vapeurs d'aniline; l'ouvrier s'en préserve au moyen d'une éponge mouillée d'acide acétique, qu'il s'applique sur la bouche et le nez.

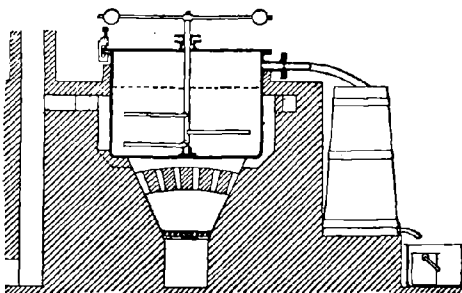


Fig. 759. — Chaudière pour la préparation de la fuchsine brute.

De plus, on relaie les hommes toutes les 2 ou 3 minutes. Après le refroidissement, la cuite est cassée en morceaux de la grosseur du poing et pesée; poids moyen 886 kg. La cassure de la cuite est conchoïdale, d'un jaune d'or brillant. — Les échappés (le distillatum) sont introduits dans un grand entonnoir à séparation, et 100 kg. environ de sel sont ajoutés au liquide. Maintenant, l'huile se sépare facilement à la surface. La solution saline est décantée, et après détermination de sa teneur en aniline, elle est diazotée, puis précipitée par une solution de naphтол et traitée pour orange de naphтол. La couche huileuse est rectifiée dans une cornue et

employée pour les cuites subséquentes. Les échappés des huiles pour rouge A et B offrent la composition suivante :

	A	B
Aniline.....	29 p. 100	21 p. 100
Orthotoluidine.....	71 —	79 —
Paratoluidine.....	— —	— —

La meilleure manière d'utiliser les échappés consiste à les transformer en *safranine* (p. 307). Une opération donne en moyenne 220 kg. de ces huiles.

La *cuite brute de fuchsine* est broyée (par portions de 100 kg. environ) sous une meule, en présence d'eau, de manière à la transformer en une bouillie impalpable; un broyage de deux heures est ordinairement suffisant. La bouillie est introduite dans

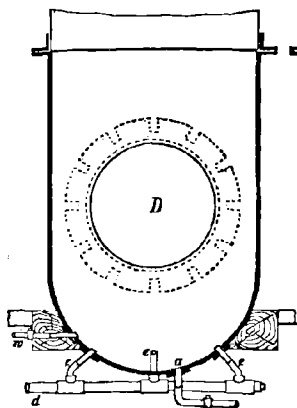


Fig. 760.

Extracteur pour le traitement de la fuchsine brute par l'eau bouillante.

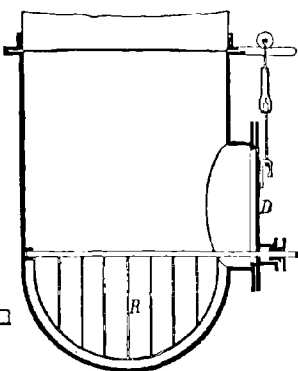


Fig. 761.

un monte-jus et envoyée dans un filtre-pressé. Le liquide filtré est évaporé dans une chaudière en fonte, pour régénérer l'acide arsénique. Les tourteaux sortant du filtre-pressé sont de nouveau broyés avec de l'eau tiède et filtrés. Cette seconde eau de filtration est employée pour broyer une seconde portion de la cuité. La cuité ainsi lavée offre l'aspect d'une poudre vert-jaune, qui est soumise à une nouvelle lixiviation à l'eau bouillante, dans la chaudière dite *extracteur*, qui est représentée par les figures 760 et 761. D est la porte qui ferme l'ouverture circulaire par laquelle on introduit la cuité pulvérisée; sur le fond hémisphérique se trouvent trois tubes *e*, de 37 mm. de diamètre, disposés symétriquement et destinés à l'introduction de la vapeur, qu'ils reçoivent de la conduite commune *d*. En outre, un tube *w*, adapté un peu plus haut, sert pour l'introduction de l'eau et dans le point le plus bas se trouve le tuyau de vidange *a*. La porte D est fixée à l'aide de vis; elle est munie d'une boîte à étoupes, que traverse l'axe d'un agitateur R, qu'à l'aide de la main on met de temps en temps en activité. La partie inférieure de la chaudière, dont il vient d'être question, est en fonte; elle est surmontée d'une hausse en tôle à chaudière rivée, qui supérieurement est fermée par un couvercle légèrement voûté. A peu près aux trois quarts de la hauteur de l'appareil, se trouve un petit robinet, qui sert à indiquer jusqu'à quel point la chaudière doit être remplie d'eau. En outre, sur le couvercle est adapté un manomètre, qui indique la pression de la vapeur à l'intérieur de la chaudière. La partie supérieure en tôle est fixée sur l'inférieure au moyen de vis. Tout l'appareil, qui a un diamètre de 1 m. et une hauteur de 4,5 m., repose par sa partie inférieure



hémisphérique sur un cadre en forts madriers. Aux trois quarts de sa hauteur, il est également soutenu par un cadre, afin d'éviter les secousses.

Il est convenable de diviser tout d'abord la cuite brute en 10 parties égales. Chaque partie, c'est-à-dire 88,6 kg., est broyée à part, et la poudre lessivée est ensuite introduite dans la chaudière. Le couvercle est mis en place et de l'eau est versée jusqu'à ce qu'elle s'échappe par le robinet supérieur. On ferme aussi ce robinet et l'on fait arriver la vapeur. Le contenu liquide s'élève à environ 36 hectolitres. Lorsque l'eau est en ébullition, on règle la vapeur de façon que le manomètre marque 1,5 à 2 atmosphères. Au bout de 4 heures (en tout), on envoie la masse dans un filtre-pressé et l'on dirige le liquide filtré dans un grand réservoir. Le résidu est introduit dans la deuxième chaudière et encore épuisé de la même manière avec 3 600 litres d'eau. Le liquide provenant de ce second épuisement est envoyé dans le premier appareil, qui a déjà reçu une charge fraîche, de sorte que le liquide de la deuxième extraction est toujours employé pour le traitement d'une nouvelle portion de la cuite. Le résidu deux fois épuisé, poudre analogue à de l'humus, forme une partie des résidus de fuchsine vénéneux et impossibles à utiliser.

Le liquide fourni par le premier traitement (environ 36 hectolitres) laisse déposer au bout d'une demi-heure quelques impuretés. On le fait écouler dans un vase placé à un niveau inférieur et on l'additionne encore chaud de 200 kg. de sel marin. La matière colorante qui se trouvait en dissolution sous forme d'arsénite se transforme maintenant en chlorhydrate, lequel, en présence du sel marin, se sépare assez complètement par le refroidissement. La lessive décantée au bout de deux jours est recueillie dans un grand réservoir et la matière colorante encore présente est précipitée de temps en temps avec un lait de chaux; cette matière est filtrée et retraitée à part. Le liquide résultant de la filtration, lequel renferme beaucoup d'acide arsénieux, devrait être complètement précipité par la chaux, afin d'éliminer l'arsenic. Mais, malheureusement, il arrive souvent qu'on ne fait pas du tout cette précipitation, ou seulement d'une manière incomplète, de sorte que les eaux vénéneuses sont envoyées à la rivière, dont elles altèrent profondément la pureté. Le précipité calcaire ainsi obtenu forme des masses considérables et constitue la dernière portion, la plus grande, des résidus vénéneux.

La *fuchsine brute*, séparée par le sel marin, est maintenant soumise à l'épuration; outre différentes fuchsines, *chrysaniline*, *mauvaniline*, *violaniline*, elle contient encore d'autres éléments, qui jusqu'à présent ne sont pas encore connus. La séparation des éléments les uns des autres repose sur une précipitation systématique fractionnée. La fuchsine brute provenant de deux extractions (correspondant au cinquième de la cuite) est introduite dans une cuve en bois, où on la dissout dans 10 hectolitres d'eau chauffée à l'ébullition au moyen de vapeur; au liquide bouillant on ajoute peu à peu 40 litres de solution de soude (à 4 p. 100, préparée par conséquent en dissolvant 40 kg. de soude calcinée dans 100 litres d'eau). Il se sépare alors une partie de la matière colorante sous forme d'une résine à reflet métallique vert ou doré sur les parois de la cuve et à la surface de la solution. La résine est enlevée et le liquide est filtré rapidement à travers un filtre à larges mailles dans une autre cuve en bois. Au liquide filtré on ajoute 2 litres d'acide chlorhydrique pour empêcher, d'une part, la séparation de la chrysaniline et, d'autre part, pour retarder la cristallisation de la fuchsine. On munit le cristalliseur d'un couvercle

avec des tiges de bois plongeant dans le liquide, de façon à ralentir le refroidissement. Lorsque, au bout de 2 jours, on enlève le couvercle, on trouve les tiges recouvertes d'une couche de beaux cristaux. On fait alors écouler l'eau mère dans un réservoir et on laisse égoutter les cristaux adhérents aux parois et au fond. On laisse sécher à l'air cette cristallisation de fuchsine et on achève sa dessiccation dans une étuve chauffée à 40°. On obtient ainsi 20 kg. de cristaux de fuchsine, l'eau mère contient encore 4 kg. environ de fuchsine et le poids de la *résine* séparée s'élève à 15 ou 16 kg. L'eau-mère est précipitée par la soude caustique et la base de la matière colorante se sépare sous forme d'une boue brun-rouge; lorsqu'on a rassemblé environ 40 kg. (calculés en substance sèche) de précipité, on les dissout dans l'acide chlorhydrique. Avec cette dissolution, on procède exactement comme pour la purification de la solution de fuchsine brute, c'est-à-dire qu'en ajoutant une solution de carbonate de sodium on précipite sous forme de résine un tiers environ de la matière colorante; le liquide filtré fournit ensuite en se refroidissant des cristaux de fuchsine. Les eaux mères, beaucoup plus pauvres en fuchsine, contiennent maintenant une grande quantité de chrysaniline. En précipitant celle-ci par une lessive de soude caustique, filtrant et évaporant la base avec de l'acide acétique, on obtient le *brun-cannelle*.

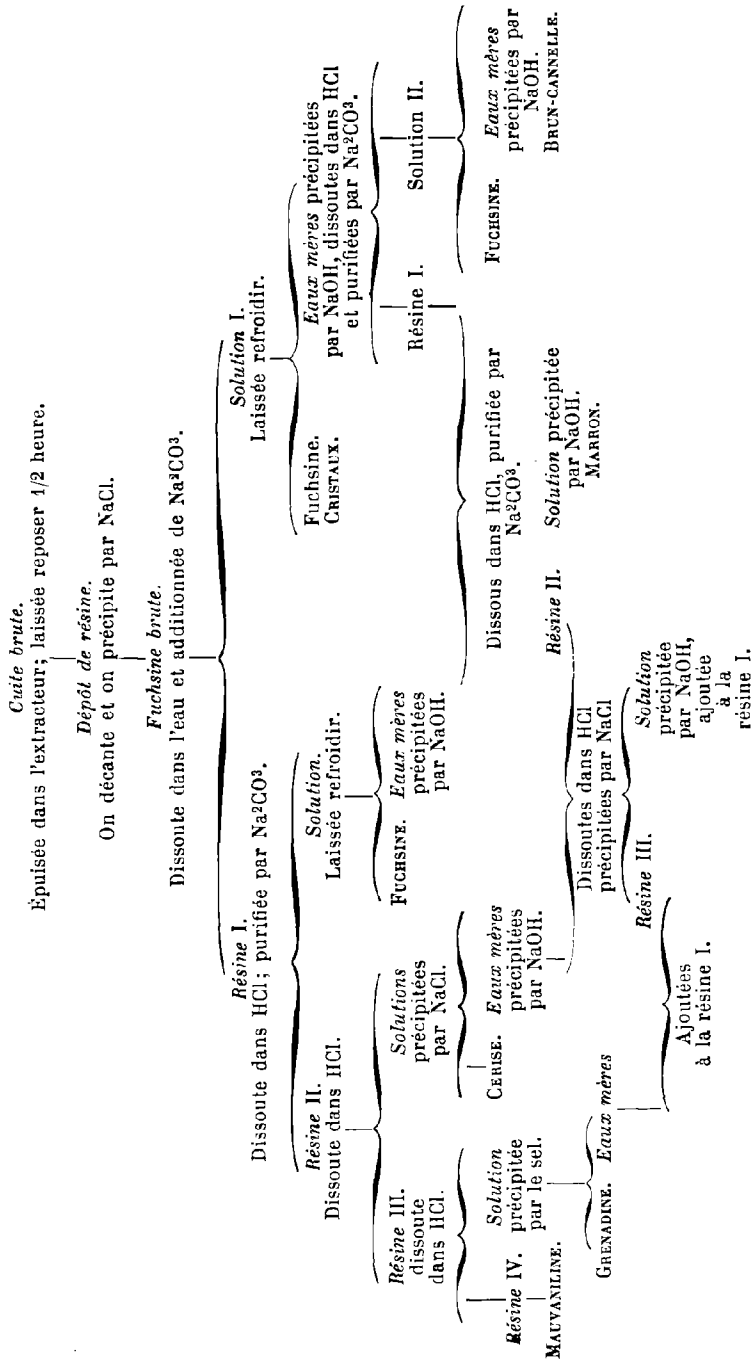
La résine provenant de la purification de la fuchsine brute (résine I) est dissoute dans l'acide chlorhydrique; la solution acide laisse déjà déposer par l'ébullition un peu de résine, qui est surtout composée de *mauvaniline*. En ajoutant avec précaution une solution de carbonate de sodium, on sépare de nouveau une partie de la matière colorante et l'eau mère (après filtration et refroidissement) fournit encore un peu de fuchsine. L'eau mère de cette cristallisation de fuchsine est réunie à la résine I (voy. plus haut). La résine II provenant de la purification de la résine I est redissoute dans l'acide chlorhydrique, et cette solution acide est soumise à l'ébullition; il se sépare encore un peu de mauvaniline, que l'on élimine. La liqueur bouillante est maintenant mélangée avec du sel marin, qui précipite le cerise. On filtre et après lavage on neutralise la base colorée par l'acide chlorhydrique et on évapore dans une chaudière en tôle chauffée à la vapeur. On obtient ainsi le *cerise* du commerce.

Du liquide filtré provenant de la séparation du cerise on précipite par la soude la fuchsine restée en dissolution, et on réunit la base obtenue avec la résine II laissée par la résine I. Le traitement ultérieur du résidu est indiqué dans le schéma suivant. La séparation plus ou moins complète des produits secondaires est effectuée suivant les besoins du marché. Les nuances désirées de la fuchsine, du cerise, du brun-cannelle, du marron, etc. sont obtenues par mélanges de produits convenablement choisis. La mauvaniline (avec la violaniline) est un produit presque sans valeur, qui très rarement est rendue soluble par l'acide sulfurique fumant.

La préparation de la fuchsine peut être représentée par le tableau schématique suivant (p. 271).

*Procédé Coupier.* — Le procédé de préparation de la *fuchsine* d'après COUPIER, est basé sur l'action oxydante du nitrobenzène contenant du nitrotoluène sur l'huile d'aniline en présence de fer et d'acide chlorhydrique. Dans une chaudière en fonte émaillée, munie d'un agitateur et d'un tube de dégagement, on introduit 38 kg. d'huile d'aniline, 17 à 20 kg. de nitrobenzène, 18 à 22 kg. d'acide chlorhydrique

TABLEAU SCHÉMATIQUE DE LA PRÉPARATION DE LA FUCHSINE

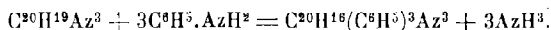


et 2 à 2,5 kg. de tournure de fer. On chauffe jusqu'à 180° pendant 4 ou 5 heures en agitant. La cuite brute contient encore environ 25 p. 100 d'aniline. On la dissout dans l'eau, on sépare la rosaniline par le sel marin et, après addition de chaux à la lessive, on distille l'aniline. LANGE (1885) a trouvé que dans le procédé de COUPIER les composés nitrés agissent simplement comme oxydants, ou si ceux-ci renferment des groupes méthylés ils ne participent à la formation de la rosaniline qu'en fournissant l'atome de carbone nécessaire pour la formation du carbinol.

Pour préparer la *parafuchsine*, d'après CASELLA (1893), on chauffe, en agitant et élevant peu à peu la température à 150°, 150 kg. d'orthotoluidine et 300 kg. d'acide arsénique (à 2,0 de densité), avec addition, par exemple, de 25 kg. de méthylsulfate de soude. A la température indiquée, la fusion est achevée en 24 heures environ. L'opération est plus rapide, si l'on élève peu à peu la température à 180°. De l'eau et un peu d'orthotoluène distillent et la masse fondue devient d'un vert brillant et presque solide. La masse refroidie est broyée, puis introduite dans 10 hectolitres d'eau; la toluidine encore présente ayant été chassée au moyen de vapeur, on filtre la solution bouillante et on la traite par le sel. Afin de purifier la matière colorante, on la dissout dans 15 hectolitres d'eau bouillante et avec un peu de soude on précipite une petite quantité d'une matière colorante jaune brunâtre. Du liquide filtré, on sépare la couleur pure par salage; on l'obtient ainsi sous forme de petites écailles vertes très brillantes.

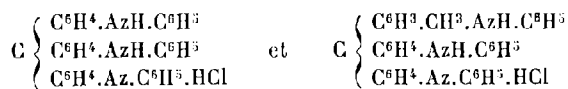
La *fuchsine S*, *rubine S*, *fuchsine acide* ou *rubine acide*, se compose de mélanges de sels sodiques de la pararosaniline trisulfonique et de la rosaniline trisulfonique. Pour l'obtenir, on chauffe de la fuchsine avec l'acide sulfurique fumant à 100-170°, on verse le produit dans l'eau, on sursature par un lait de chaux et après élimination du sulfate de calcium on traite la dissolution par le carbonate sodique. Le sel sodique obtenu par évaporation se dissout facilement dans l'eau. Il se distingue de la fuchsine ordinaire en ce qu'il peut teindre dans un bain fortement acide, mais il a l'inconvénient d'être sensible aux alcalis.

**Bleu d'aniline.** — Si l'on chauffe de la rosaniline avec 10 parties environ d'aniline et un peu d'acide benzoïque jusqu'à l'ébullition de l'aniline, il se dégage de l'ammoniaque et l'aniline en excès distille :



Le résidu est neutralisé par l'acide chlorhydrique; le chlorhydrate de triphénylrosaniline est insoluble dans l'eau (tandis que l'aniline en excès entre en dissolution sous forme de chlorhydrate), mais il se dissout facilement dans l'alcool (bleu à l'alcool).

Si l'on fait agir de la même manière de l'aniline sur un mélange de pararosaniline et de rosaniline, on obtient le mélange des chlorhydrates, sulfates ou acétates de triphénylrosaniline et de triphénylpararosaniline, que l'on rencontre dans le commerce sous les noms de *bleu d'aniline soluble dans l'alcool*, *bleu de gentiane*, *bleu opale*, *bleu lumière* :

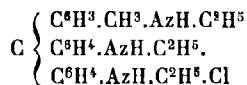


Pour rendre le bleu d'aniline soluble dans l'eau, on le traite par l'acide sulfurique concentré. Le mélange ainsi obtenu des sels sodiques de la triphénylrosaniline monosulfonique et de la triphénylpararosaniline monosulfonique se trouve dans le commerce sous les noms de *bleu alcalin*, de *bleu de Nicholson*, de *bleu d'aniline soluble*. S'il contient aussi une certaine quantité des acides disulfoniques, on a le *bleu de Chine*, le *bleu marine*, le *bleu à l'eau*.

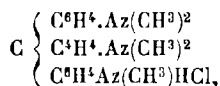
Pour préparer des couleurs de triphénylméthane basiques, d'après l'indication des HÖCHSTER FARBWERKE, on introduit peu à peu, en refroidissant avec de l'eau glacée et agitant, par exemple, 10 kg. de chlorhydrate de triamidotriitolyméthane (c'est-à-dire le trichlorhydrate de la leucobase de la fuchsine nouvelle) dans 50 à 150 kg. d'acide sulfurique fumant à 30-70 p. 100 SO<sup>3</sup>. Le mélange ainsi obtenu se colore peu à peu en rouge-orange; après un repos de 12 heures environ, on le met dans 200-500 parties de glace broyée. On obtient ainsi une solution colorée en bleu pâle; si l'on chauffe celle-ci à l'ébullition, elle prend une coloration bleu foncé, après quoi, par le refroidissement, une partie de la matière colorante se précipite en cristaux à reflet cuivré magnifique, que l'on sépare par filtration. Mais on obtient une quantité beaucoup plus grande de la couleur en chauffant l'eau mère presque à l'ébullition avec un agent oxydant, par exemple, avec le perchlorure de fer, le bichromate de potasse, le peroxyde de manganèse ou de plomb, etc. — On peut aussi produire l'oxydation par voie électrolytique. La nouvelle couleur teint en bleu magnifique le coton mordancé au tanin.

Si l'on chauffe de l'aniline avec du chlorhydrate d'aniline à 250°, on obtient du chlorhydrate de diphénylamine (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sub>2</sub>AzH.HCl. Le chlorhydrate se rencontre dans le commerce sous le nom de *bleu de diphénylamine* soluble dans l'alcool ou de *bleu de Bavière*. Rendus solubles par traitement avec de l'acide sulfurique concentré, les sels sodiques se rencontrent dans le commerce sous les noms de *bleu alcalin D* et de *bleu de Bavière D.S.F.*

**Violet d'aniline.** — Si l'on chauffe la rosaniline en solution alcoolique avec du chlorure de méthyle, de l'iodure de méthyle ou du bromure d'éthyle, on obtient les dérivés méthylés et éthylés de la rosaniline, dont les chlorhydrates, iodhydrates et acétates sont connus sous les noms de *violet Hofmann*, *violet à l'iode*, *dahlia*, *primula*, *violet rouge*, *violet R*, etc. Au chlorhydrate de triéthylrosaniline violet bleu correspond la formule :



**Violet de méthyle.** — Le *violet de méthyle* ou *violet de Paris*, essentiellement composé du chlorhydrate de la pentaméthylpararosaniline :



se forme par oxydation de la diméthylaniline (p. 227) à l'aide du bichlorure de cuivre, en mélangeant ce dernier avec beaucoup de sel marin, puis avec la diméthylaniline et de l'acide acétique et desséchant à environ 50°. On élimine la majeure

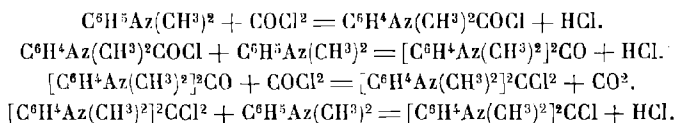
partie du sel marin avec un peu d'eau, on dissout ensuite le résidu dans l'eau, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, puis la matière colorante par une grande quantité de sel marin et on purifie par recristallisation.

D'après NIETZKI, l'élément principal du violet de méthyle commercial est l'*hexaméthylparosanine*, qui se forme par l'action du tétraméthylidiamidobenzophénone sur la diméthylaniline, sous l'influence d'un agent déshydratant, d'après la formule :



D'après l'indication de la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, on prépare le *violet de méthyle* de la manière suivante : Dans 100 kg. de diméthylaniline on introduit, à la température de 20°, 10 à 20 kg. d'oxychlorure de carbone et au bout de 24 heures on ajoute encore 50 kg. de diméthylaniline et 30 kg. de chlorure de zinc pulvérisé. Ensuite, en agitant continuellement, on fait arriver à 40-50° de l'oxychlorure de carbone jusqu'à augmentation de poids de 20 kg., et l'on termine la réaction en chauffant pendant une heure à 50°. De la matière colorante brute ainsi obtenue, on sépare comme à l'ordinaire la base colorée, en sursaturant par une lessive de soude et distillant à l'aide d'un courant de vapeur d'eau, puis on la transforme en son sulfate. De la solution bouillante de ce dernier, on peut, en ajoutant du sel marin, séparer le chlorhydrate du violet de méthyle cristallisant en beaux cristaux. On procède de la même manière pour préparer avec la diéthylaniline et la méthyléthylaniline les couleurs violettes correspondantes.

A.-W. HOFMANN (1885) donne les équations suivantes relativement à la formation de la matière colorante produite par l'action du phosgène sur la diméthylaniline :



Cette *hexaméthylparosanine* se rencontre dans le commerce à l'état de chlorhydrate, sous la désignation de *violet cristallisé* ou de *violet 6 B*.

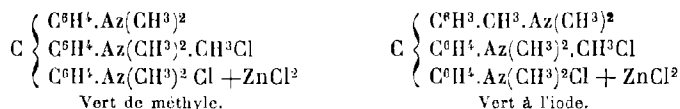
Si l'on chauffe du chlorure de méthyle en solution alcoolique avec du chlorure de benzyle,  $C^6H^5.CH^2Cl$ , et du carbonate de sodium, une partie des groupes méthyle est remplacée par le benzyle et le ton de la couleur est ainsi rendu plus bleu. Le

chlorhydrate de pentaméthylbenzylparosanine,  $C \begin{cases} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(C^6H^3)^2 \\ C^6H^4.Az.CH^3.C^6H^5.CH^2Cl \end{cases}$

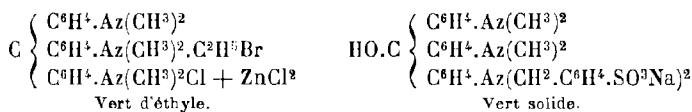
se rencontre dans le commerce sous le nom de *violet de méthyle 6 B* ou de *violet de benzyle*.

**Vert d'aniline.** — Au chlorhydrate de chlorméthylhexaméthylrosanine, obtenu par l'action du chlorure ou de l'iodure de méthyle sur la rosanine et dont le sel double de chlorure de zinc se trouve dans le commerce sous les noms de *vert à l'iode*, de *vert de nuit*, de *vert Metternich*, on préfère souvent le chlorhydrate de chlorméthylhexaméthylparosanine résultant de l'action du chlorure de méthyle sur le violet de méthyle en solution dans l'alcool amylique, et dont le sel double de chlorure de zinc est vendu sous les dénominations de *vert de méthyle*, de *vert de*

Paris, de vert lumière. La composition de ces deux verts correspond aux formules suivantes :



Le sel double de chlorure de zinc de la brométhylhexaméthylpararosanine, qui se rencontre dans le commerce sous le nom de *vert d'éthyle*, résulte de l'action du bromure d'éthyle sur le violet de méthyle. Le sel sodique vert bleu de la tétraméthylidibenzylpseudorosanine disulfonique est désigné sous le nom de *vert solide*. La composition de ces deux verts est représentée par les formules suivantes :



**Noir d'aniline.** — Le noir d'aniline est un vert d'aniline foncé, qui prend naissance par oxydation de l'aniline. On le produit presque exclusivement sur la fibre même (voy. *Teinture et impression des tissus*). Pour oxyder l'aniline, on emploie le chlorate de potassium et le bichlorure de cuivre, le ferricyanure d'ammonium, le chromate de potassium et depuis quelque temps surtout le vanadate d'ammonium; 1 partie de vanadate peut transformer en noir 1000 parties de chlorhydrate d'aniline, en présence de la quantité nécessaire de chlorate de potassium. — Depuis quelques années, on emploie le noir d'aniline comme *encre à marquer le linge* sous le nom de *jétoline*.

**Vert malachite,  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}$**   $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}^3)^2\text{Cl} \end{array} \right.$  — Ce vert a d'abord été préparé d'après le procédé de DÖBNER, en faisant agir le trichlorure benzoïque sur la *diméthylaniline* et le chlorure de zinc; maintenant on l'obtient généralement à l'aide du procédé de O. FISCHER, en oxydant le tétraméthylidiamidotriphénylméthane, obtenu avec la benzaldéhyde (essence d'amandes amères) et la diméthylaniline.

*Préparation de la diméthylaniline.* — D'après MÜHLHAUSER (1887), on introduit dans un autoclave en fonte émaillée 60 kg. d'huile d'aniline pour bleu, puis 45 kg. d'esprit de bois et enfin 18 kg. d'acide chlorhydrique à 21° B. L'appareil étant chargé, on le ferme hermétiquement et on le chauffe directement sur un feu de coke. En commençant la réaction avec un feu modéré, la pression à l'intérieur de l'autoclave s'élève rapidement à 25-28 atmosphères, pression que l'on maintient pendant 4 ou 5 heures. Au bout de ce temps, la méthylation de l'aniline est terminée et on peut alors laisser refroidir l'appareil. — Après un repos de 12 heures environ, le contenu de l'autoclave n'est plus que modérément chaud, et la pression moindre. En dévissant avec précaution et peu à peu le couvercle, on amène le contenu du vase à la pression atmosphérique ordinaire, et en même temps il se dégage un courant de *chlorure de méthyle*. Lorsque le gaz a cessé de se dégager, on enlève le couvercle et on met à sa place un tube à l'aide duquel l'huile est retirée de l'appareil par pression. Ce tube, qui peut être vissé de façon à fermer hermétiquement l'auto-

clave et descend jusqu'au fond de celui-ci, est à deux voies, dont l'une sert pour l'introduction de l'air comprimé et l'autre pour la sortie du contenu de l'appareil. La masse liquide encore un peu chaude est reçue dans une caisse en bois revêtue de plomb. Pour décomposer le chlorhydrate de diméthylaniline et séparer celle-ci, on ajoute en agitant un lait de chaux préparé la veille avec 20 kg. de chaux de marbre. Le contenu de deux autoclaves est ainsi alcalisé, puis on le fait couler dans l'appareil distillatoire et on lave la caisse avec de l'eau. On ferme l'appareil et on distille l'huile en chauffant à feu nu et injectant de la vapeur d'eau. Au bout d'une heure environ de chauffage à feu nu, l'eau contenue dans la chaudière entre en ébullition; elle se dégage et se condense avec les huiles entraînées dans le réfrigérant. Dès que la distillation de l'eau commence, on laisse pénétrer un courant de vapeur et l'on donne ainsi à la distillation une vive impulsion. Au bout de 5 heures environ, la distillation est terminée, toute l'huile est passée, il ne se condense plus que de l'eau claire dans le réfrigérant; il faut alors interrompre l'opération en fermant le robinet de vapeur. — Le résidu que renferme la chaudière est perdu; un robinet adapté au fond de celle-ci permet d'écouler le liquide au dehors.

Pour séparer l'huile et l'eau, on emploie un récipient d'une forme particulière, consistant en une combinaison d'entonnoir à séparation et de récipient florentin. Le distillatum, sortant du réfrigérant sous forme d'un filet gros comme le doigt, tombe dans le récipient, où il se partage en une couche d'huile supérieure et une couche d'eau inférieure. Dès que le niveau du liquide dans le récipient a atteint la hauteur de l'orifice d'écoulement, l'eau s'écoule par le tube adapté tout près du fond du récipient et dont l'orifice supérieur coïncide avec le niveau du liquide. On obtient ainsi une première séparation de la majeure partie de l'eau d'avec l'huile. La distillation terminée, on abandonne le récipient pendant quelque temps à lui-même, puis en ouvrant un robinet adapté dans le point le plus bas du fond du récipient on sépare complètement l'huile et l'eau. On fait écouler l'huile dans un cylindre en tôle, puis on y ajoute du sel, qui enlève les dernières portions d'eau.

*Fabrication du vert malachite.* — D'après MÜLLHÄUSER, la fabrication du vert malachite comprend quatre opérations différentes : 1° Préparation de la leucobase pure et sèche; 2° Oxydation de cette base pour vert et obtention de ce dernier sous forme solide; 3° Purification de la matière colorée verte et production de la base verte; 4° Préparation du vert cristallisé. A ces quatre opérations correspondent quatre systèmes d'appareils particuliers, auxquels il faut encore ajouter un appareil pour le traitement des résidus. Pour une production journalière de 70 kg. de vert cristallisé, on a besoin des appareils suivants :

Un système d'appareils pour la *préparation de la leucobase*, composé de 3 chaudières doubles en fonte, munies d'agitateurs, de conduites amenant l'eau et la vapeur dans la chaudière extérieure, d'un couvercle pourvu d'un trou d'homme, d'un manomètre et d'un tube à air; d'un distillateur avec trou d'homme et chapeau, pouvant être chauffé à la vapeur directe ou indirecte; enfin, d'une chaudière à dessiccation placée au-dessous du distillateur. — Un système de cuves pour l'*oxydation de la leucobase* et l'obtention du vert sous forme solide, qui comporte : la cuve pour la dissolution de la leucobase (établie à un niveau plus élevé que les autres), les trois cuves à oxydation munies d'agitateurs et les cuves à précipitation correspondant à ces trois cuves d'oxydation, disposées au-dessous d'elles



et pourvues de caisses filtrantes établies au-dessus et au-dessous pour filtrer avant et après la précipitation. — Le *système d'épuration* se compose d'une chaudière horizontale de 35 hectolitres de capacité et munie d'un agitateur. Cette chaudière porte un dôme élevé avec trou d'homme. Une deuxième ouverture de même grandeur se trouve tout près du fond et permet de vider complètement la chaudière un peu inclinée. Cette dernière communique avec les conduites d'eau et de vapeur, ainsi qu'avec un filtre à pression, qui est une caisse en fonte dont le fond supérieur peut être fixé à l'aide de vis. Cette caisse est divisée en deux compartiments par un épais tissu de coton, de telle sorte que le liquide arrivant par-dessous sous pression ne laisse pénétrer dans le second compartiment que les substances dissoutes, et retient les matières solides. Le liquide filtré sort ensuite de la caisse par une ouverture latérale et s'écoule par un tube dans les cuves à précipitation. Enfin, on a encore besoin de 3 cuves à précipitation avec trois caisses filtrantes établies au-dessous. — Le *système de cristallisation* se compose de la cuve de dissolution des bases, de 20 hectolitres de capacité, et de six cuves à cristallisation munies de couvercles flottants formés de plusieurs pièces et contenant également 20 hectolitres.

Pour la *préparation de la leucobase*, on introduit dans la chaudière double munie d'un agitateur 100 kg. de diméthylaniline et 40 kg. de benzaldéhyde. A la masse maintenue en mouvement au moyen de l'agitateur on ajoute ensuite dans l'espace de 2 heures 40 kg. de chlorure de zinc anhydre en poudre, qu'à l'aide d'une pelle on projette par le trou d'homme. On ferme la chaudière et on chauffe : le premier jour à 60°, le second à 80°, le troisième enfin à 100°, en portant à l'ébullition l'eau de la chaudière extérieure. Au bout de 3 jours, la condensation est terminée et la leucobase peut être séparée de la diméthylaniline non entrée en réaction et ajoutée en excès ; on envoie alors le contenu encore chaud dans l'appareil distillatoire.

La masse contenue dans le distillateur est exposée à l'action de vapeur directe, qui entraîne l'huile avec elle ; la vapeur et l'huile sont liquéfiées dans le tube réfrigérant et recueillies dans un récipient. On distille jusqu'à ce qu'il passe de l'eau pure. En ouvrant le robinet de vidange adapté au fond bombé de l'appareil, on vide complètement le contenu de celui-ci dans la chaudière en cuivre placée au-dessous, où on le laisse refroidir. A l'aide d'un siphon, on sépare la solution de chlorure de zinc d'avec la base solide qui la surnage et on termine par un lavage à l'eau froide. La base solide qui est restée dans la chaudière en cuivre est d'abord fondue par chauffage à la vapeur indirecte et ensuite desséchée pendant qu'on l'agite, ce qui exige 12 heures environ. La base fluide et sèche est versée sur des lames de zinc, de façon que chaque lame reçoive un poids net de 33 kg. ; s'il y a un reste, on le pèse pour le faire entrer dans la prochaine opération. Avec 100 parties de diméthylamine, 40 parties de benzaldéhyde et 40 parties de chlorure de zinc solide, le rendement s'élève à 123 parties.

Pour séparer la base de la lame de zinc, on introduit celle-ci dans une cuve en bois de 400 litres environ de capacité et dans laquelle se trouve un serpentín à vapeur percé d'un grand nombre de trous ; on place la lame renversée sur le serpentín, puis on ouvre le robinet de vapeur et alors la base en fondant se détache complètement de la lame métallique. Lorsqu'il en est ainsi, on enlève cette dernière, on fait couler dans la cuve 200 litres d'eau environ et l'on chauffe à l'ébullition de façon à fondre la base. Au mélange bouillant on ajoute 25 kg. d'acide chlorhydrique

à 21° B., quantité juste suffisante pour la dissolution complète. Si, après dissolution complète apparente, un échantillon versé dans l'eau donne encore un précipité blanc laiteux de sel basique, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique dans la cuve, jusqu'à ce que l'essai indique que la dissolution est achevée, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'un échantillon versé dans l'eau reste clair et que toute la leucobase soit transformée en sel biacide. On fait passer la solution claire dans une cuve placée à un niveau inférieur et contenant environ 10 hectolitres d'eau mélangés avec 31 kg. d'acide acétique à 40 p. 100; pendant ce temps, on a soin d'agiter. On charge ainsi trois cuves.

*Oxydation de la leucobase ou préparation du vert.* — Pour préparer le peroxyde de plomb nécessaire pour l'oxydation de la leucobase, on prend 67 kg. de litharge, 123 kg. d'acide acétique à 40 p. 100 et 81 kg. de chlorure de chaux (voy. la note de la page 284). La pâte brun-noir ainsi obtenue est introduite dans un tonneau et son poids net est porté à 168 kg.; le tout est distribué uniformément dans trois petites cuves, de façon que dans chacune il y ait exactement 56 kg. de pâte, ce qui correspond à 33 kg. de leucobase.

Pour produire le vert, on ajoute dans l'espace de 5 à 10 minutes, dans chacune des 3 cuves, la bouillie de peroxyde destinée à cet usage, en ayant soin de mettre l'agitateur en activité. La solution incolore devient alors vert foncé. — Pour précipiter le plomb, on a préalablement dissous, dans la petite cuve où a été effectuée la séparation de la base de la lame de zinc et qui se trouve au-dessous de la cuve à oxydation, 72 kg. de sulfate de sodium dans 2 hectolitres d'eau et porté le tout au volume de 3 hectolitres. Immédiatement après l'oxydation, on fait couler en agitant dans chacune des trois cuves d'oxydation un litre de la solution de sulfate de sodium. On verse la solution dans une cuve contenant exactement 3 hectolitres et munie intérieurement d'une règle divisée en 3 parties égales. Le sulfate de sodium précipite tout le plomb à l'état de sulfate. Si l'on voulait filtrer immédiatement, la filtration serait très lente, à cause du sulfate de plomb disséminé dans le liquide; c'est pour cela qu'on laisse reposer le contenu de la cuve pendant 12 heures environ, et on ne filtre que le lendemain dans les caisses garnies de feutre, desquelles le liquide, ainsi séparé du sulfate de plomb, tombe dans les cuves à précipitation placées à un niveau plus bas.

Pour précipiter la matière colorée de la dissolution, on transforme d'abord le vert en sel double de zinc difficilement soluble dans l'eau. Comme le sel double de chlorure de zinc est lui-même difficilement soluble dans la solution de chlorure de zinc étendue, on ajoute un excès de chlorure de zinc et ensuite on précipite complètement par le sel marin. Dans chaque cuve, on délaye d'abord 20 kg. de chlorure de zinc en les projetant dans le liquide et on précipite entièrement le sel double de zinc en dissolvant encore 173 kg. de chlorure de sodium. La précipitation est achevée dès qu'une goutte déposée à l'aide d'une baguette de verre sur une bande de papier ne laisse plus qu'une trace peu colorée. Les trois cuves sont traitées de la même manière, on les laisse ensuite reposer pendant 12 heures et leur contenu est filtré dans les caisses filtrantes établies au-dessous. La solution est écoulée; on laisse égoutter le résidu, qui se compose d'un mélange humide de sel double de chlorure de zinc, de résine et de restes de sel. — Pour séparer le sel double de chlorure de zinc des substances qui l'accompagnent, on introduit la masse

dans une grande chaudière horizontale, où on l'épuise par l'eau bouillante en l'agitant dans celle-ci. A cet effet, on verse la masse couleur bronze dans 24 hectolitres environ d'eau bouillante, l'agitateur ayant été mis préalablement en activité, on fait bouillir pendant 10 minutes environ et l'on fait encore arriver à peu près 5 hectolitres d'eau froide, afin de séparer un peu de résine — qui entre en dissolution avec le vert à la température élevée à laquelle la masse se trouve exposée. La chaudière est fermée et abandonnée au repos pendant 10 minutes. Pendant ce temps, la résine s'est en majeure partie déposée et on peut filtrer en faisant passer le liquide au moyen d'air comprimé dans un filtre à pression. Le liquide s'écoule dans une grande cuve en bois, et on le laisse refroidir à 40°, pour le précipiter ensuite en agitant avec 100 kg. d'ammoniaque. — En observant la température indiquée, on obtient la précipitation de la base à l'état fondu, sans qu'elle renferme de l'hydrate d'oxyde de zinc, et une dissolution complète de ce dernier. Le liquide refroidi est passé dans une caisse filtrante, d'où il tombe dans un réservoir en tôle, pour être ensuite soumis à la distillation en vue de l'extraction de l'ammoniaque qu'il renferme. La base blanc grisâtre recueillie sur le filtre est mise dans des sacs et l'eau en est séparée par turbinage. Le rendement en base humide s'élève à 82,5 kg. Avec la base verte, on obtient encore le résidu de sel double de chlorure de zinc insoluble.

Pour la *crystallisation du vert*, on dissout dans une cuve en bois contenant 20 hectolitres environ 120 kg. d'acide oxalique dans 12 hectolitres d'eau, en favorisant la dissolution par la chaleur, et on ajoute ensuite 110 kg. de la base, qui est soluble dans l'acide oxalique. On porte le volume du liquide à 18 hectolitres et on le filtre dans une cuve assez haute, légèrement conique et de 20 hectolitres de capacité. A la solution filtrée, offrant une température de 80° environ, on mélange 30 kg. d'ammoniaque à 20 p. 100, que l'on fait couler sous forme d'un mince filet, et maintenant on garnit la surface avec des planches coupées de façon que le liquide soit presque complètement couvert par les planches flottant sur le liquide et figurant la forme circulaire des cuves. — Par suite de la grande surface offerte, la séparation des cristaux a lieu en majeure partie, non pas sur le fond de la cuve, mais sur ses parois et le couvercle. On interrompt la cristallisation dès que la température a atteint 18° à l'intérieur de la cuve. Si on laissait la température descendre plus bas, il se séparerait en même temps de l'oxalate d'ammonium et la pureté du vert serait altérée. Pour séparer les cristaux de l'eau mère, on enlève le bouchon qui se trouve au fond de la cuve, après avoir retiré les planches servant de couvercle. Le liquide, en tombant sur un filtre en feutre placé au-dessous de la cuve, y laisse les cristaux qu'il a pu entraîner.

Lorsque l'eau mère s'est complètement écoulée, on retire d'abord les cristaux qui se trouvent au fond. Sur le fond libre, on fait ensuite tomber les cristaux déposés sur les parois. Ces derniers et ceux du couvercle, de même que ceux du fond sont réunis à part sur un filtre. Après l'égouttage sur les filtres, on enferme les cristaux dans une bourse en laine et par turbinage on en sépare l'eau mère adhérente. La grosseur des cristaux dépend du local où sont placées les cuves à cristallisation et de l'épaisseur du bois de celles-ci. Il est convenable d'établir les cuves dans un lieu à l'abri des secousses comme il s'en produit dans le voisinage de machines à vapeur et de pompes, de turbines, etc. ; il faut, par conséquent, avant tout, ne pas les placer sur une charpente, mais directement sur le sol. Il est bon de choisir du bois d'une épais-

seur pas trop grande. Si pour la confection des cuves on prend des douves trop épaisses, les cristaux sont très gros et mal formés et ils ont aussi tous les défauts des gros cristaux. Le grand développement que prennent les cristaux est dû précisément à un refroidissement trop lent, comme cela a lieu dans les cuves à parois épaisses. — Les cristaux turbinés sont finalement distribués uniformément sur des toiles de coton tendues sur des châssis — ou mieux encore sur un tamis à larges mailles — afin d'empêcher leur agglomération, et enfin ils sont desséchés dans une étuve à 50-60°. Le rendement s'élève à 75 kg.

*Traitement des résidus et des produits secondaires.* — Le traitement des résidus du vert pour matière colorante utilisable dépend de leur nature; il en est de même pour celui des produits secondaires de la fabrication. On obtient comme produits secondaires lors de la *condensation* : l'huile (la diméthylaniline) non entrée en réaction et séparée par distillation, et une lessive contenant du chlorure de zinc; lors de l'*oxydation* : le résidu de plomb, un mélange de sulfate de plomb et d'un peu de matière colorante; lors de la *dissolution* de la couleur brute : le résidu de sel double de zinc, qui se compose de résine mélangée avec un peu de matière colorante; lors de la *précipitation de la base de la solution du sel double de chlorure de zinc* : une solution contenant de l'ammoniaque; enfin, lors de la *cristallisation* : une eau mère, de laquelle on peut retirer d'une part l'acide oxalique, d'autre part la base qu'elle contient encore. Environ 70 kg. (le résultat de 10 opérations) de l'huile non entrés en réaction sont de nouveau distillés à la vapeur directe dans l'appareil distillateur, l'eau en est ensuite séparée dans une chaudière cylindrique et la dessiccation effectuée à l'aide de sel marin anhydre. La diméthylaniline ainsi obtenue est employée pour une nouvelle condensation. — La *solution de chlorure de zinc* séparée de la leucobase par décantation est filtrée et elle sert pour la précipitation du vert, après avoir été amenée à une teneur de 50 p. 100 en  $ZnCl_2$  par dissolution de chlorure de zinc solide.

Les *résidus de plomb* de 10 opérations environ sont bouillis dans une cuve en bois avec 20 hectolitres d'eau; on laisse déposer et on filtre après refroidissement. Du liquide filtré on sépare par le sel marin et le chlorure de zinc le vert entré en dissolution. On filtre pour séparer l'eau mère salée. Le sel double restant sur le filtre est traité pour vert cristallisé dans une opération suivante. Le sulfate de plomb, bouilli encore une fois avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique, est filtré et desséché. Il est employé tel quel. — 200 kg. de *résidu de sel double de chlorure de zinc* humide sont introduits en agitant dans 20 hectolitres d'eau bouillante et mélangés avec 20 kg. d'acide chlorhydrique. Après une ébullition de 30 minutes environ, on laisse déposer et on filtre dans une cuve placée à un niveau inférieur. Du liquide filtré, on sépare la base par la soude caustique. Le dépôt resté dans la cuve, qui se compose de résine et de restes de sel marin, est agité. La base séparée par la soude est traitée pour vert liquide ou pour *bleu marine*.

La *lessive ammoniacale* est traitée pour ammoniaque. — L'eau mère séparée des cristaux est chauffée dans une cuve à 80° et mélangée avec une lessive de soude jusqu'à réaction faiblement alcaline. La base verte se sépare alors sous forme d'une résine dense ne contenant que très peu d'oxalates. On laisse refroidir et on filtre. Le liquide filtré consistant en oxalate de sodium est mélangé avec une solution de chlorure de calcium et traité pour oxalate de chaux, que l'on filtre; on fait encore

bouillir ce dernier avec de l'eau, on passe au filtre-pressé et de l'oxalate calcaire ainsi purifié on extrait l'acide oxalique pour le faire rentrer dans la fabrication. La base résineuse de l'eau mère est bouillie avec de l'eau et après séparation de l'eau de lavage, elle est traitée pour vert ou pour bleu marine, qui est un mélange de la base avec du violet.

*Préparation des couleurs liquides.* — La base de l'eau mère ou la base provenant du traitement du résidu du sel double de zinc est d'abord chauffée au bain-marie dans une chaudière émaillée avec son poids d'acide chlorhydrique concentré. On verse ensuite en agitant le produit ainsi obtenu dans de l'eau chauffée à 50°. Il se sépare des substances résineuses, le vert reste en dissolution. On laisse refroidir et après un repos de un jour environ on filtre dans une cuve, où l'on précipite à chaud la base par l'ammoniaque. La base ainsi purifiée sert maintenant pour la préparation des matières colorantes : pour le *vert liquide*, on dissout 50 kg. de base dans 40 kg. d'acide chlorhydrique et 50 litres d'eau, on laisse refroidir et l'on filtre. Le liquide filtré est légèrement acidifié, si c'est nécessaire, et maintenant amené, avec de l'eau distillée, au ton d'une solution verte obtenue en dissolvant 20 gr. de vert cristallisé dans 80 gr. d'eau. Cette solution colorée est livrée au commerce sous le nom de *vert liquide*. — Pour obtenir le *bleu marine*, on dissout 50 kg. de base dans 40 kg. d'acide chlorhydrique et 150 litres d'eau et on filtre après refroidissement. Le liquide filtré est de nouveau chauffé et mélangé avec 22,5 kg. de *violet 3 B*, que l'on y dissout en agitant. La solution bleue est portée avec de l'eau distillée à 250 litres et filtrée après refroidissement. Cette solution est livrée au commerce sous les noms de *bleu indigo liquide*, de *bleu marine*, de *bleu coton*, etc.

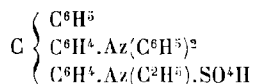
Le vert malachite se rencontre dans le commerce à l'état d'oxalate,  $2C^{23}H^{24}Az^2.3C^2H^2O^4$ , ou de sel double de chlorure de zinc,  $3C^{23}H^{24}Az^2.HCl + 2ZnCl^2 + 2H^2O$ , sous les noms de *vert malachite*, de *vert d'essence d'amandes amères*, de *vert Victoria*, de *vert solide*. Il se dissout dans l'eau avec une couleur vert bleu. Le *vert Helvétia*, obtenu par sulfuration du vert d'essence d'amandes amères, ne se trouve plus dans le commerce.

**Vert brillant.** — Pour préparer le *vert brillant*<sup>1</sup>, *vert émeraude*, *vert Victoria nouveau*, on chauffe, de la même manière que pour le vert malachite, 60 kg. de diéthylaniline avec 22 kg. de benzaldéhyde et 32 kg. d'acide oxalique sec. On dissout la leucobase dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide acétique et on oxyde avec la boue de peroxyde de plomb. Après la précipitation du plomb à l'état de sulfate, on filtre et l'on retire le vert du liquide filtré sous forme de son sel double de zinc, que l'on épuise avec de l'eau dans une grande chaudière et de l'extrait duquel on précipite la base par l'ammoniaque. Dans la chaudière émaillée placée dans un bain-marie, on verse 120 kg. d'acide sulfurique et 280 litres d'eau et l'on délaye dans le mélange chaud 100 kg. de base. La dissolution de celle-ci effectuée, on refroidit le contenu de la chaudière à 20° environ et maintenant on y fait couler en un filet pas trop gros, en agitant, 130 kg. d'ammoniaque à 16 p. 100. La solution est alors chauffée à 55-60°, c'est-à-dire suffisamment pour qu'il se sépare un peu de vert, ce que l'on peut facilement reconnaître en faisant tomber à

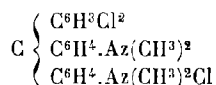
1. 1 partie de vert brillant se dissout dans 1,78 parties d'eau à 100°; dans 2,50 parties à 45°; dans 2,85 parties à 18-19°.

l'aide d'une baguette de verre sur une feuille de papier à filtrer quelques gouttes du liquide. Lorsqu'il en est ainsi, on laisse un peu reposer et on filtre sur un filtre en feutre dans la chaudière 2, où ensuite on chauffe rapidement le liquide filtré à 85-90°. La matière colorante se sépare alors sous forme de cristaux à éclat métallique. On porte les cristaux sur le filtre et, après égouttage, on les sépare de l'eau-mère par turbinage. Le rendement s'élève à 94 kg.

La matière colorante se compose du sulfate (rarement de l'oxalate) du tétraéthyl-diparamidotriphénylcarbinol :

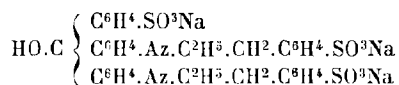


Sous le nom de **vert Victoria 3 B**, on rencontre dans le commerce le chlorhydrate du tétraméthyl-diamidodichlorotriphénylcarbinol :

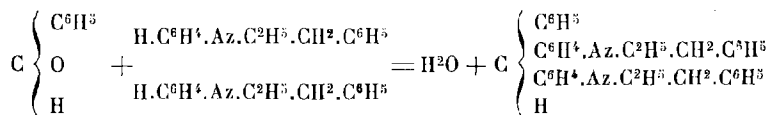


Ces trois matières colorantes teignent en vert la *soie*, la *laine* et le *coton mordance* au tanin et au tartrate de potasse et d'antimoine; cependant le vert brillant a un ton plus jaunâtre et le vert Victoria un ton plus bleuâtre que le vert malachite. Pour la teinture de la laine, on emploie surtout le vert acide.

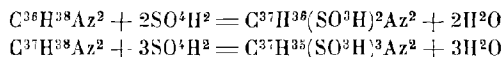
**Vert acide.** — Le *vert acide* ou *vert lumière SF* est le sel de soude de l'acide diéthyl-dibenzyl-diamido-triphénylcarbinol-trisulfonique :



D'après MÜHLHAÜSER, la formation de la leucobase du vert acide a lieu par condensation de 1 molécule de benzaldéhyde et de 2 molécules d'éthylbenzaniline par l'acide oxalique anhydre, conformément à l'équation suivante :



Par sulfonation de la leucobase ainsi produite par l'acide sulfurique fumant, il se forme un mélange des acides di-et trisulfoniques du diéthyl-dibenzyl-triphénylméthane :



L'oxydation de l'acide, effectuée avec le peroxyde de plomb, conduit à la matière colorée verte, d'après l'équation :



que l'on transforme en sel sodique.

*Préparation de la leucobase.* — Dans une chaudière double en fonte émaillée, munie d'un agitateur et communiquant avec une conduite de vapeur et une conduite d'eau, afin de pouvoir chauffer ou refroidir, on introduit 21 kg. de benzaldéhyde et 80 kg. de benzyléthylaniline. Au mélange, maintenu en mouvement par l'agitateur, on ajoute, peu à peu et dans l'espace d'une heure, 34 kg. d'acide oxalique anhydre tout à fait sec et passé à un tamis fin. Le mélange effectué, on ferme la chaudière, on porte l'eau de la chaudière extérieure à 60° et l'on maintient cette température pendant un jour. Les deux jours suivants, on chauffe à 80° et enfin le quatrième à 100°. En conduisant le chauffage exactement comme il vient d'être dit et agitant continuellement la masse, la réaction se passe avec une régularité parfaite. On obtient alors, après avoir chauffé pendant quatre jours, la leucobase sous forme d'une pâte verdâtre molle, qui est encore mélangée d'acide benzoïque et d'essence d'amandes amères. On enlève le couvercle du trou d'homme et l'on neutralise la pâte chaude en l'agitant avec une lessive de soude; 100 kg. environ de lessive à 36° B sont nécessaires pour cela.

Ayant chauffé à 80° environ le contenu de la chaudière, après avoir fermé le trou d'homme, on le fait passer tout entier dans l'appareil distillatoire, où en distillant à la vapeur on sépare l'excès d'essence d'amandes amères d'avec la leucobase. Après avoir fermé l'appareil distillatoire, on chauffe d'abord à l'ébullition avec de la vapeur indirecte et dans la masse bouillante on fait arriver un courant de vapeur directe, qui entraîne l'essence non attaquée. On distille jusqu'à ce qu'il ne passe plus que de l'eau claire, par conséquent jusqu'à ce qu'on soit arrivé à une séparation complète de l'essence et de la base. Le gros robinet qui se trouve au fond de la chaudière permet de vider entièrement celle-ci dans une chaudière double établie au-dessous. Après le refroidissement, on siphonne la lessive légèrement alcaline qui surnage la leucobase devenue solide et on lave de nouveau celle-ci avec de l'eau. La lessive et l'eau de lavage sont traitées pour oxalate de sodium.

La base qui reste dans la chaudière est fondue et chauffée pendant un jour environ, en agitant, jusqu'à siccité complète. Après le refroidissement, la base est retirée de la chaudière double et pulvérisée aussi finement que possible à l'aide d'un marteau en bois. Le rendement s'élève à 93 kg. Pour obtenir une bonne base, il est indispensable d'employer des matières premières pures : de la benzaldéhyde pure et de la benzyléthylaniline pure, avec de l'acide oxalique complètement déshydraté.

*Sulfuration de la leucobase.* — Dans une chaudière présentant exactement les mêmes dispositifs que celle employée pour la préparation de la leucobase, on introduit 200 kg. d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100. On ajoute ensuite en agitant 50 kg. de leucobase pulvérisée, en évitant tout d'abord une élévation de température au-dessus de 45°, ce à quoi on arrive facilement en faisant passer rapidement de l'eau froide à travers la chaudière extérieure. En peu de temps, la base se dissout complètement dans l'acide sulfurique en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique; le premier de ces gaz se trouve en dissolution dans l'acide sulfurique et est déplacé par le dernier. L'acide carbonique provient de l'acide oxalique encore adhérent à la base. Après l'introduction de celle-ci, on chauffe la chaudière à 80-85°, en évitant aussi bien une température plus haute qu'une plus basse.

On se rend compte de la marche de la sulfuration et on reconnaît qu'elle est arrivée

à son terme, en prenant dans la chaudière, deux heures environ après le commencement de l'opération, des échantillons, que l'on verse dans une éprouvette contenant de l'eau distillée et qu'ensuite on mélange avec de l'ammoniaque en excès. Lorsque celle-ci ne produit plus de trouble, on peut faire avec l'échantillon un essai par teinture en comparant le ton obtenu avec le type, et alors suivant que le ton est atteint ou non, on interrompt l'opération ou on la prolonge encore pendant quelque temps.

On laisse refroidir la masse complètement sulfurée et le lendemain on la mélange dans une cuve en bois avec 40 hectolitres d'eau. Pour séparer l'acide sulfurique, on ajoute un lait de chaux — préparé avec 150 kg. de chaux — jusqu'à réaction faiblement alcaline. On chauffe la masse à l'ébullition avec de la vapeur directe. Pour que le sulfate de calcium se sépare à l'état cristallin, on ajoute en agitant environ 500 litres d'eau froide, c'est-à-dire que l'on abaisse la température à 60-65°, on écoule tout le contenu dans un monte-jus, à l'aide duquel on l'envoie dans un filtre-pressé. On reçoit le liquide filtré dans une grande caisse en tôle contenant un serpentín à vapeur. A chaque fois que l'on vide le filtre-pressé, on jette les tourteaux dans la cuve à chaux et après avoir réuni tous les résidus on les fait bouillir avec 10 hectolitres d'eau, puis on les traite de nouveau comme il a été dit. Le nouveau résidu est rejeté; on évapore les liquides filtrés réunis à un volume de 12 hectolitres et on filtre à travers un filtre ouvert dans la cuve d'oxydation, où on laisse refroidir le liquide à 19-20°.

*Oxydation ou préparation du vert acide.* — On oxyde au-dessous de 20°, on met l'agitateur de la cuve en activité et l'on acidifie la masse avec 40 kg. d'acide sulfurique à 67° B. Au liquide fortement agité, on ajoute le peroxyde de plomb<sup>1</sup> aussi rapidement que possible. La solution devient alors vert foncé, le vert acide prend naissance.

Après une agitation de dix minutes, on sépare de la dissolution toute la chaux et tout le plomb en y ajoutant 25 kg. environ de carbonate sodique. On arrête l'addition de la soude dès qu'un échantillon filtré et étendu d'eau ne donne plus de précipité avec la solution de carbonate de sodium. Après avoir ajouté la soude, on chauffe à environ 70°, on écoule la masse dans le monte-jus et on l'envoie dans un filtre-pressé avec toiles filtrantes doubles. On reçoit le liquide filtré dans des caisses en tôle pourvues d'un serpentín à vapeur. Là on concentre la solution verte jusqu'à

1. Pour préparer le peroxyde de plomb nécessaire pour l'oxydation, on dissout dans une cuve, en agitant et injectant de la vapeur, 22 kg. de litharge dans 40 kg. d'acide acétique à 40 pour 100 et 100 litres d'eau; la solution d'acétate neutre de plomb ainsi obtenue est ensuite mélangée avec une bouillie de chlorure de chaux — préparée avec 27 kg. de chlorure et 54 litres d'eau, puis passée au tamis fin — jusqu'à ce que tout l'acétate de plomb soit transformé en peroxyde. On reconnaît la fin de la réaction de la manière suivante : Une goutte déposée, à l'aide d'une baguette de verre, sur une bande de papier à filtrer, donne une tache brune de peroxyde, qui est limitée par un bord humide incolore. Si ce dernier touché avec un peu de solution de chlorure de chaux filtrée devient jaune dans la zone de contact, il faut encore ajouter du chlorure de chaux, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de coloration jaune, c'est-à-dire jusqu'à ce que tout le plomb soit transformé en peroxyde, qu'il n'y ait plus par conséquent de sel de plomb en dissolution. On laisse alors le peroxyde de plomb se déposer et l'on verse la solution acétique faible sur un filtre. Après avoir encore fait bouillir deux fois et laissé déposer, on porte la boue brun-noir sur le filtre, on laisse égoutter, on introduit la pâte humide bien lavée dans un petit tonneau taré et avec de l'eau on porte le tout au poids net de 56 kg.



600 litres environ et, après l'avoir fait couler dans une chaudière en cuivre munie d'un agitateur, dont les bras jouent en même temps le rôle de racloirs, et l'on y évapore à siccité, puis on achève la dessiccation du résidu déposé sur des lames de zinc en l'exposant dans une étuve pendant deux ou trois jours. — Le vert desséché est moulu dans un moulin à boulets et il est expédié sous forme de poudre verte. Le vert acide se rencontre aussi dans le commerce en solution à 10 ou 20 p. 100 et on le nomme alors *vert acide liquide*. Le rendement est de 85,5 kg.

**Couleurs de fluorescéine : Éosines.** — Les dérivés halogénés et nitrohalogénés de la fluorescéine (H. CARO, 1875) sont, sous la dénomination d'*éosines* (d'ἠώς, aurore), des matières colorantes très appréciées, qui surpassent toutes les autres en éclat et en feu. Les plus importantes sont :

1. La *tétrabromofluorescéine*, dont les sels sodiques ou ammoniques se rencontrent dans le commerce à l'état de poudre rouge-brun ou rouge sous les noms d'*éosine*, d'*éosine B*, d'*éosine soluble à l'eau*, etc. On l'obtient en bromurant la fluorescéine dans l'alcool ou dans l'eau. Les cristaux rouge grenat du sel sodique de la tétrabromofluorescéine (éosinate de sodium) sont employés dans la teinture de la soie sous le nom d'*éosine A extra*, tandis que les marques nommées en premier lieu servent surtout pour colorer le papier et dans la fabrication des laques.

2. La *dibromofluorescéine* se rencontre dans le commerce en combinaison sodique, plus ou moins mélangée de sel sodique de tétrabromofluorescéine, sous le nom d'*éosine orangée*.

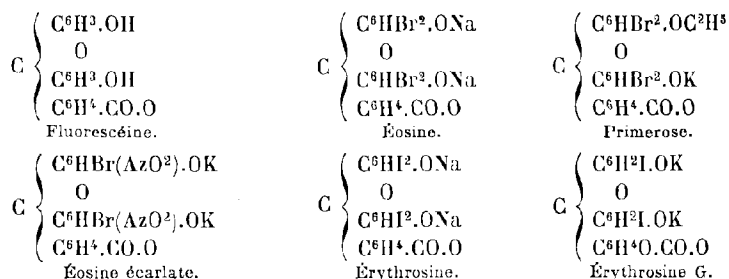
3. L'*éthyltétrabromofluorescéine*, à l'état de sel potassique, se trouve dans le commerce sous forme de cristaux rouges à reflets verts et est connue sous les noms de *primerose*, d'*éosine à l'alcool*, d'*éthyléosine*, d'*éosine S*. On l'obtient par bromuration de la fluorescéine dans l'alcool bouillant, traitement dans lequel la fluorescéine est en même temps alkylée et bromurée. L'*éosine à l'alcool* est très employée dans la teinture de la soie.

4. La *dibromodinitrofluorescéine* est préparée en grand par bromuration de la dinitrofluorescéine en solution alcoolique, ou par nitration de la tétrabromofluorescéine dans l'acide acétique cristallisable, ou bien encore par nitration de l'*éosine* bibromée en solution aqueuse. On la trouve dans le commerce sous les noms d'*éosine écarlate*, d'*éosine BN*, de *safranine*, de *lutécienne*, de *daphnine*, de *rose des Alpes*, à l'état de sels alcalins, parmi lesquels les sels de potasse et de soude se présentent sous forme d'une poudre brun-noir et le sel ammoniacal sous forme d'une poudre rouge. Ces sels ne sont encore que peu employés pour la teinture de la laine; mais les sels colorés et d'un joli aspect, comme le sel ammoniacal rouge ou le sel sodique neutre vert brillant convenablement dilué et évaporé en couche mince, sont devenus d'importants articles d'exportation pour la Chine.

5. La *fluorescéine tétraiodée* est obtenue par ioduration de la fluorescéine en solution aqueuse; ses sels se rencontrent dans le commerce sous les noms suivants : *érythrosine*, *éosine J*, *pyrosine B*, *éosine à l'iode B*, *dianthine B*. Les sels sodiques sont brun-rouge, le sel ammoniacal rouge brique clair. Ces sels sont employés dans la teinture de la soie et du coton, ainsi que pour colorer le papier.

6. La *fluorescéine diiodée* se rencontre mélangée avec la fluorescéine tétraiodée

sous forme de sel alcalin et avec les noms commerciaux d'*érythrosine C*, de *dianthine G*, d'*éosine à l'iode G*, etc.



*Préparation de la fluorescéine.* — D'après MÜHLHAÜSER, on fond à environ 160° dans une chaudière verticale A (fig. 762), chauffée au bain d'huile, 25 kg. de résorcine (voy. p. 227) et on y ajoute en agitant 17,5 kg. d'anhydride phtalique (p. 241).

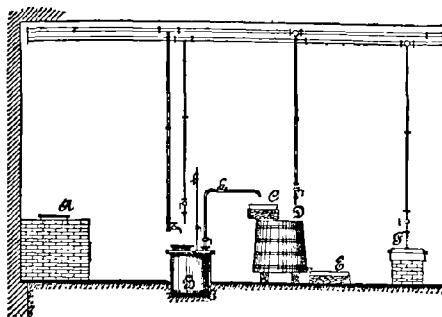


Fig. 762. — Atelier pour la fabrication de la fluorescéine.

La réaction commence dès que le liquide a été chauffé pendant 1 heure et demie à 180°. Pendant l'action, qui dure 40 minutes environ, on suspend toute agitation, parce que, autrement la chaudière pourrait facilement déborder. La masse en s'épaississant prend la consistance d'une bouillie et à partir de ce moment on l'agite de temps en temps avec une tige de fer, jusqu'à ce que la matière pâteuse soit complètement sèche, ce qui arrive après 24 à 30 heures, à 200-205°.

On reconnaît la fin de la réaction à la grande fragilité des morceaux de fluorescéine sous le choc du marteau. Pour que l'opération réussisse, il est indispensable d'employer des substances pures et de maintenir la température à 180° pendant tout le temps de la réaction. Si la masse montait et si l'on avait à craindre son débordement, il faudrait diminuer la température de la masse en réaction en insufflant de l'air à l'aide d'un soufflet. Le rendement en fluorescéine brute s'élève à 37 kg. environ.

La fluorescéine brute est dissoute à l'ébullition dans 5 hectolitres d'eau et 50 kg. de lessive de soude à 36° B. et le liquide est porté au volume de 10 hectolitres. La dissolution a lieu dans la chaudière, B, dont le couvercle vissé est pourvu d'une grande ouverture de travail, d'un tube *b*, qui est en communication avec une pompe à air, et d'un tube *b*<sub>1</sub> pour refouler en *c* le contenu de la chaudière. Au-dessus du trou d'homme de cette dernière, se trouvent un robinet, par lequel on fait arriver dans la chaudière l'eau nécessaire pour la dissolution, et une soupape de vapeur munie d'une fermeture à baïonnette permettant d'y adapter un tube bouilleur, conduisant dans la chaudière, afin de pouvoir faire bouillir le contenu de celle-ci. La solution, refoulée de la chaudière B dans la caisse filtrante C, coule dans la cuve en bois D, où elle est traitée par 90 kg. d'acide chlorhydrique.

La fluorescéine est ainsi précipitée et le liquide fluorescent est décanté. En faisant bouillir de nouveau le dépôt avec 5 hectolitres d'eau, on obtient une liqueur trouble jaune-rouge, de laquelle généralement la fluorescéine n'est précipitée complètement que par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique. On laisse déposer, on décante de nouveau, on porte toute la fluorescéine sur le filtre E, on laisse égoutter complètement et l'on dessèche. La dessiccation a lieu dans des capsules émaillées, à fond plat *f*; 4 capsules semblables sont placées sur un bain-marie F, muni d'un serpentín de vapeur et ainsi exposées à une température de 97° à 98° seulement. A cette température, la fluorescéine humide étendue en couches minces, de 5 mm. d'épaisseur environ, se dessèche rapidement et elle se délite en une poussière extrêmement fine, que l'on tamise après la dessiccation. Le rendement s'élève à 36 kg.

Le procédé qui consiste à faire agir l'acide phtalique sur la résorcine en présence de chlorure de zinc anhydre pulvérisé est un peu plus rapide. Dans une chaudière en fonte chauffée au bain d'huile, on fait fondre 15 kg. de résorcine, puis on ajoute 17 kg. d'anhydride phtalique. Aussitôt que ce dernier est dissous et qu'on a atteint la température de 185°, on ajoute rapidement 8 kg. de chlorure de zinc en poudre et l'on ferme la chaudière avec un couvercle percé en son milieu d'un trou, par lequel on introduit une tige de fer. Aussitôt après la fermeture du couvercle, on agit pendant cinq minutes environ, après quoi la réaction commence; elle est terminée en quelques minutes et un nouveau brassage est impossible, parce que la masse est devenue tout à fait épaisse. On chauffe pendant dix heures à 190-200° environ et on laisse refroidir. Le gâteau étant refroidi, on le retire de la chaudière; il est cassant, noir à la surface, mais d'un beau brun intérieurement. On obtient 45,8 kg. de fluorescéine brute. La *purification* a lieu par dissolution de la masse dans une lessive de soude, filtration, précipitation par l'acide chlorhydrique et élimination de l'acide minéral par plusieurs ébullitions avec de l'eau, suivies de décantations. Le rendement s'élève à 36,5 kg. de fluorescéine.

**Préparation de la fluorescéine tétrabromée par bromuration en solution aqueuse : Éosine B.** — Dans une chaudière en fonte double, on mélange 60 kg. de lessive de soude à 36° B. avec 150 litres d'eau, puis tout en agitant la lessive on y fait couler, à l'aide d'un siphon, 32 kg. de brome, directement des flacons contenant ce dernier. Il se forme alors un mélange de NaBr, NaBrO<sup>3</sup> et NaBrO; cette dernière combinaison est transformée en NaBr après une demi-heure d'ébullition. Cette décomposition de l'hypobromite de sodium est nécessaire, parce que sans cela, lors de la décomposition subséquente par l'acide chlorhydrique, il se forme un produit trop jaune. Pendant ce temps, on a dissous par une ébullition d'une demi-heure, dans une chaudière établie à côté, 10 kg. de fluorescéine dans 25 kg. de lessive de soude à 36° B. et 150 litres d'eau. On dissout la fluorescéine dans la lessive de soude dans la chaudière A<sub>1</sub> (fig. 763 et 764), qui peut être chauffée à la vapeur, et la dissolution du brome est effectuée dans la chaudière A<sup>2</sup>. Après avoir laissé refroidir les liquides, on les siphonne dans la cuve en bois B, puis avec de l'eau on les amène au degré de dilution convenable, on mélange avec un agitateur en bois et on précipite la broméosine avec 140 kg. d'acide chlorhydrique, que l'on fait couler du tonneau C. Après ébullition au moyen de vapeur directe, on étend avec de l'eau, on laisse reposer et on décante dans la cuve E. On répète le lavage plusieurs fois et finalement on porte la couleur sur le filtre D<sup>1</sup>, afin de la faire égoutter. L'eau de

lavage contenant de l'éosine en suspension, qui est rassemblée en F, est abandonnée au repos pendant 12 heures environ et elle est ensuite filtrée sur D<sub>2</sub>. Le résidu retenu par D<sub>2</sub> est ajouté à l'opération suivante. On dessèche sur les plaques F<sub>1-4</sub>, l'éosine qui se trouve sur le filtre D<sub>1</sub>. On obtient un rendement de 30 kg. de tétrabroméosine.

Les produits de deux opérations, c'est-à-dire 60 kg. d'acide éosique, sont solu-

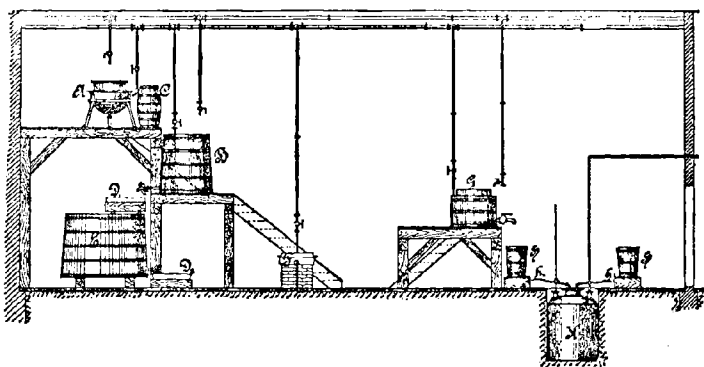


Fig. 763. — Atelier pour la fabrication de la tétrabroméosine; coupe verticale.

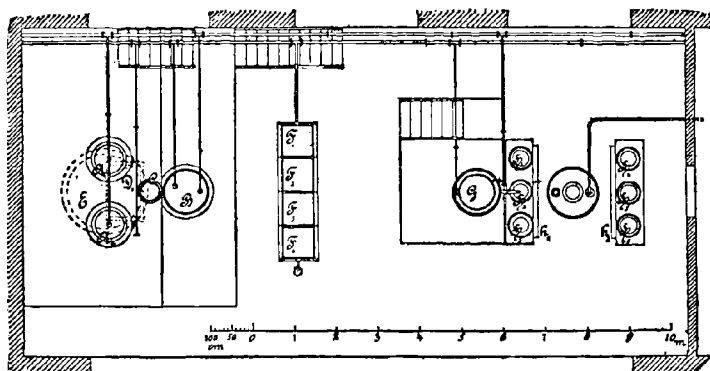


Fig. 764. — Atelier pour la fabrication de la tétrabroméosine; plan.

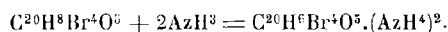
bilisés par la soude alcoolique, en vue de la préparation de l'éosine B et la solution est abandonnée à cristallisation. On peut rendre soluble l'éosine libre de différentes manières : on peut la traiter par un courant de gaz ammoniac ou la dissoudre dans une solution aqueuse de soude et évaporer le liquide filtré; on peut aussi dissoudre l'acide éosique dans de la soude alcoolique et laisser cristalliser le sel sodique. Ce dernier procédé donne un produit plus pur. Pour obtenir celui-ci, on dissout l'acide éosique dans de la soude alcoolique chauffée au bain-marie dans la chaudière G et on écoule la solution dans les cuves en bois H<sub>1-3</sub> ou H<sub>4-6</sub>, où on la laisse refroidir. Le sel sodique de l'acide éosique cristallise. A l'aide d'un siphon, on décante l'eau mère alcoolique dans la gouttière h, de laquelle l'alcool s'écoule dans le monte-jus K, d'où il est refoulé au moyen d'air dans l'appareil à colonne (en vue de la récu-

pération de l'alcool). Les cristaux restés dans les petites cuves sont mis à égoutter sur des filtres en coton; ils sont ensuite desséchés dans une étuve et livrés au commerce, tels qu'ils ou pulvérisés, sous le nom d'*éosine B*. L'eau mère de la cristallisation de cette dernière est soumise à la distillation, afin de la traiter pour alcool à 96°, sans tenir compte de la couleur inutilisable retenue en solution.

**Bromuration de la fluorescéine en solution alcoolique : Éosine A extra et éosine B à reflet rouge.** — Cette opération est pratiquée dans trois chaudières en fonte émaillée. On charge chaque chaudière avec 10 kg. de fluorescéine et 80 kg. d'alcool à 96°. Cela fait, on laisse écouler lentement, en agitant continuellement, 24 kg. de brome d'un flacon à robinet, dont le tube conducteur plonge un peu dans l'alcool. La bromuration dure environ dix minutes. Lorsqu'elle est terminée, on agite encore pendant quelque temps et on couvre les chaudières. On abandonne celles-ci pendant quatre jours, mais en ayant soin chaque jour d'en brasser le contenu, de façon à obtenir la séparation complète de l'acide éosique. Pendant la bromuration, on remarque que, dès que la moitié du brome a été ajoutée, le liquide, d'abord d'un brun rouge, a pris une couleur brun-noir; il se forme d'abord le dibromure de fluorescéine, qui est facilement soluble dans l'alcool. En continuant l'addition du brome, le tétrabromure se précipite sous forme d'une masse cristallisée rouge brique. Après un repos de 4 jours, on retire l'alcool avec un siphon et on soumet le précipité rouge à deux lavages à l'alcool. A cet effet, on introduit dans chacune des trois chaudières 40 kg. d'alcool, on agite bien, on laisse déposer pendant un jour environ et maintenant on siphonne l'alcool de lavage. Un deuxième lavage est effectué de la même manière. Le précipité déposé au fond de la chaudière est rassemblé sur des filtres en feutre et pressé après égouttage. On divise le tourteau sortant de la presse et on le dessèche dans une étuve sur des châssis en bois garnis de toile de coton. La dessiccation de l'acide éosique dure deux jours. Le rendement en cet acide s'élève à 50 kg.

La transformation de la fluorescéine tétrabromée en *éosine A extra* a lieu par cristallisation d'après la méthode indiquée plus haut; seulement, après leur dessiccation les cristaux ne sont pas moulus, mais les grosses agglomérations sont cassées avec un gros morceau de bois en fragments gros comme des noix et livrés au commerce sous cette forme. Le rendement s'élève à 50 kg.

Pour préparer l'*éosine B à reflet rouge*, on traite 30 kg. finement tamisés de fluorescéine tétrabromée obtenue par le procédé à l'alcool. La solubilisation de l'éosine a lieu dans une caisse en bois placée verticalement qui peut être fermée hermétiquement à l'aide d'une porte; dans cette caisse prennent place, les uns au-dessus des autres, 30 châssis en forme de tiroirs, dont le fond est formé d'une toile. Sur chacun de ces châssis on étend aussi uniformément que possible 1 kg. environ d'acide éosique, et après avoir mis les châssis en place, on ferme la caisse. Celle-ci est en communication avec un appareil à ammoniac, composé d'une chaudière à dégagement et de deux exsiccateurs pour le gaz. L'ammoniac, introduite par la partie inférieure de la caisse, traverse toute la couche d'éosine de bas en haut, mais elle est très vivement absorbée par l'acide éosique libre, conformément à l'équation :



En deux heures environ, tout l'acide éosique est transformé en sel ammoniacal

neutre. Lorsqu'un échantillon pris sur les différents châssis se dissout dans l'eau distillée en donnant un liquide clair, on arrête l'opération.

*Traitement des résidus.* — L'alcool provenant d'une bromuration est versé dans une chaudière émaillée. Le liquide alcoolique contient encore de l'acide éosique libre, de la résine, de l'acide bromhydrique et un peu de bromure d'éthyle. Pour séparer l'éosine de l'alcool, on fait couler dans la liqueur alcoolique sous forme d'un filet mince et en agitant encore un tiers de volume d'eau. Si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau, de la résine se sépare en même temps que l'éosine, ce que l'on cherche à éviter. L'éosine ainsi séparée se précipite au fond du vase. Après dépôt complet, on décante l'alcool aqueux. Le résidu déposé sur le filtre est lavé deux fois avec de l'eau. Lorsque, lors du deuxième lavage, l'éosine reste longtemps en suspension, c'est l'indice que tout l'acide est éliminé, car dans l'eau acide le dépôt se fait plus rapidement et sans trouble. Si le résidu ainsi désacidifié et filtré est sablonneux, on le presse et on le dessèche après égouttage sur le filtre; mais s'il est résineux il faut lui faire subir un lavage à l'alcool, qui dissout la résine. On rassemble les résidus d'éosine ainsi obtenus, jusqu'à ce qu'on en ait environ 60 kg. Lors du traitement des résidus ainsi rassemblés, on lave encore à l'alcool une ou deux fois, suivant la pureté du produit. Pour 1 kg. de résidus, on prend 2 kg. d'alcool. Quand on lave l'éosine, il est indispensable de la délayer par petites portions dans l'alcool, parce que si on introduit toute la masse en une seule fois dans ce dernier, l'éosine s'agglomère et on ne peut plus l'avoir qu'à l'état granuleux.

L'éosine, ainsi lavée à l'alcool et maintenant assez pure, est filtrée, pressée et desséchée. Par cristallisation, on peut en retirer une belle couleur donnant des teintes pures. On détermine la quantité de soude nécessaire pour la dissoudre et on la fait cristalliser dans l'alcool, comme il a été décrit plus haut. Une grande quantité de substances étrangères passent dans l'alcool. En dissolvant dans l'eau les cristaux d'un vilain aspect ainsi obtenus, précipitant par l'acide chlorhydrique, filtrant, desséchant et faisant recristalliser, on obtient ordinairement un produit dont les propriétés sont semblables à celles de l'éosine B.

En traitant la solution alcoolique bromée on obtient donc de l'éosine B, de l'alcool bromé étendu, de l'alcool de lavage et les eaux mères de première et seconde cristallisation. Tous les liquides alcooliques sont soumis à la distillation.

Les eaux mères fournies par la cristallisation de l'éosine A *extra* sont distillées à part en vue de la séparation de l'alcool et le résidu est desséché. Ici également on rassemble toujours 60 kg. environ de résidu, que l'on dissout dans l'eau et dont on précipite l'éosine par l'acide chlorhydrique. Le traitement ultérieur de l'acide éosique desséché consiste en un lavage et une recristallisation avec des liquides alcooliques comme il a été dit précédemment.

Le tableau suivant (voy. p. 291) résume le traitement de la fluorescéine pour éosine et celui du résidu alcoolique résultant de cette opération.

**Fluorescéine dibromée : Éosine orangée.** — Pour préparer la *fluorescéine dibromée*, on délaye 10 kg. de fluorescéine dans 80 kg. d'alcool à 96° et on traite par 12 kg. de brome, comme il a été dit précédemment. La fluorescéine entre en dissolution en se transformant en dibromure. Après refroidissement, on précipite la dibromofluorescéine avec 100 litres d'eau environ, et l'on siphonne l'alcool de bromuration dilué. La dibromofluorescéine précipitée sous forme de résine est, après

RÉSUMÉ DU TRAITEMENT DE LA FLUORESCÉINE POUR ÉOSINE ET DU TRAITEMENT DU RÉSIDU ALCOOLIQUE

Acide éosique.	{ Éosine A extra. { Eau mère (distillée). { Alcool (à 90 p. 100 neutre). { Alcool de lavage (à 90 p. 100).	Alcool 90 p. 100.		Éosine A extra.
	{ Sel sodique d'éosine brute, précipité par HCl. { Eau mère..... { Éosine brute cristallisée avec NaOH alcoolique. { Sel sodique d'éosine brute, précipité par HCl et cristallisé avec NaOH alcoolique. (Eau-mère (à 85 p. 100)) { Éosine B.	Alcool de lavage à 90 p. 100.	Eau mère alcool. à 85 p. 100. Id.	Éosine B.
	Alcool acide.	Alcool acide.		Éosine B.
Bromuration.	{ Alcool de lavage..... { Éosine brute lavée à l'alcool. { Eau mère..... { Sel sodique d'éosine brute, précipité par HCl et cristallisé avec NaOH alcoolique. (Eau mère.....)	Alcool de lavage à 90 p. 100.	85 p. 100 85 p. 100	Éosine B.
Alcool de lavage.....	{ Éosine brute, cristallisée avec NaOH alcoolique. { Sel sodique d'éosine brute, précipité par HCl et cristallisé avec NaOH alcoolique. (Éosine B.....)	Alcool de lavage à 90 p. 100.		Éosine B.
	Produits :	Alcool acide.	Eaux mères alcooliques à 85 p. 100.	Éosine A extra.

lavage à l'eau, dissoute dans 200 litres d'eau et 20 kg. de lessive à 36° B., et précipitée après refroidissement par 40 kg. d'acide chlorhydrique. On l'obtient alors sous forme d'un précipité pulvérulent, qu'on désacidifie, filtre et dessèche. Le rendement s'élève à 15,4 kg.

*Éosine orangée.* — Un essai préliminaire, effectué dans le laboratoire, indique quelle quantité de lessive est nécessaire pour la solubilisation. A l'éosine dibromée en suspension dans 150 litres d'eau distillée bouillante, on ajoute la quantité de lessive calculée d'après l'essai préliminaire et l'on évapore jusqu'à consistance pâteuse. On dessèche complètement dans une étuve la masse encore pâteuse déposée sur des plaques de tôle. Le rendement est de 17 kg.

*Éthyléosine.* — Pour préparer l'éthyléosine (tétrabrométhylfluorescéine ou éosine soluble à l'alcool), MÜHLHAUSER emploie une double chaudière A avec réfrigérant B (fig. 765 et 766). La chaudière en fonte émaillée A possède un agitateur

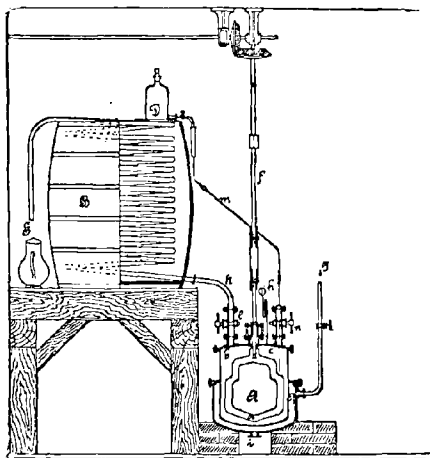


Fig. 765. — Appareil pour la préparation de l'éthyléosine; coupe verticale.

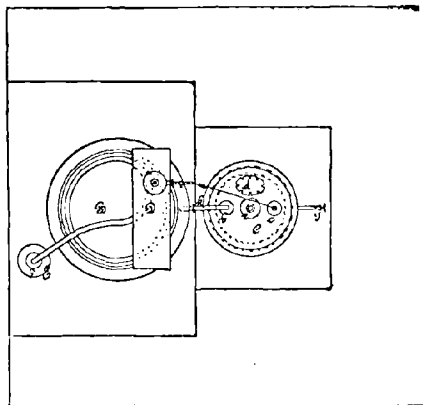


Fig. 766. — Appareil pour la préparation de l'éthyléosine; plan.

émaillé *a*, avec arbre *f*, qui peut être démonté et enlevé; elle est en outre munie d'un couvercle *C* avec tubulures *b* et *c*, d'un trou d'homme *d*, d'un ajutage *e*, par lequel passe l'arbre de l'agitateur, et d'un manomètre *h*. La chaudière intérieure *A*<sub>1</sub> communique par *g* avec une conduite de vapeur et une conduite d'eau. La vapeur qui a servi à chauffer *A*<sub>1</sub> se dégage par *i*. Le serpentin du réfrigérant *B* est relié à la chaudière *A* au moyen du tube recourbé en cuivre *k*, lequel est muni du robinet en laiton *l*. Sur le vase réfrigérant *B* se trouve un flacon de verre à robinet *D*, duquel on fait écouler le brome dans la chaudière *A*, par le tube de verre *m* et le robinet en laiton *n*. Au-dessous de l'orifice du serpentin, est placée la cruche en grès *E*. On charge la chaudière *A* avec 80 kg. d'alcool à 90°, on met l'agitateur en mouvement, on ajoute peu à peu à l'aide d'une cuiller 20 kg. de fluorescéine, on ferme le trou d'homme et on chauffe le contenu de la chaudière jusqu'à ce qu'il soit porté à l'ébullition, ce que l'on reconnaît en touchant le tube recourbé *k*, qui doit être chaud. Dans l'alcool bouillant, on fait couler du flacon *D*, par *m*, 13 kg. de brome, en ayant soin de maintenir en mouvement ininterrompu le contenu de la chaudière.



Il se produit alors une vive réaction, et il peut même arriver qu'une partie du liquide se condensant dans le serpentín soit projetée. On évite une perte en mettant la cruche E au-dessous de l'orifice du serpentín. Lorsque l'addition du brome est achevée, on enlève le tube de verre *m*, on ferme les robinets *l* et *n* et on chauffe la masse pendant quelque temps sous une pression de 1,5 atmosphère. Maintenant, on laisse refroidir complètement, on enlève la pièce moyenne de l'arbre *f*, etc., on soulève le couvercle au moyen d'un palan et on vide la chaudière, en décantant d'abord l'alcool acide et portant l'acide éosique sur un filtre d'amiante.

L'éosine ainsi obtenue offre dans cet état une couleur noire, noir-vert ou brune. Dans la bromuration à l'ébullition, on obtient un mélange composé en majeure partie d'éthyltétrabromofluorescéine et d'un peu de tétrabromofluorescéine. Le produit secondaire est un alcool de bromuration, contenant du bromure d'éthyle et du bromure de vinyle, qui est traité pour éosine B et alcool à 96°. Après égouttage sur le filtre d'amiante, l'acide éosique est pressé sur le filtre d'amiante, et lavé dans une chaudière émaillée avec 100 kg. d'alcool, c'est-à-dire qu'à l'aide d'un agitateur en bois on le dissémine dans l'alcool, puis on laisse déposer, on filtre et on presse. Le résidu retenu par le filtre est encore lavé avec 100 litres d'eau. La poudre d'éosine humide, qui maintenant paraît brune, est pressée et desséchée à l'étuve sur des châssis. Le rendement s'élève à 27 kg. d'acide éosique.

*Éosine soluble à l'alcool.* — Pour séparer l'acide éosique de la portion soluble à l'eau et le résidu soluble dans l'alcool, on le fait cristalliser dans une solution alcoolique de potasse. L'éosine soluble à l'eau reste dans l'eau mère, tandis que l'éosine soluble à l'alcool cristallise dans l'alcool à 36 p. 100.

Pour transformer l'acide éthyléosique en sel potassique, on introduit dans une chaudière double émaillée munie d'un réfrigérant à reflux (analogue à celle de la figure 765) de l'eau et de l'alcool dont les quantités sont calculées en multipliant pour la première le poids de l'éosine à traiter par 2,5 et pour le second par 1,5<sup>1</sup>. Dans l'alcool froid à 36 p. 100, on délaye l'éosine, puis on ferme la chaudière et on chauffe à l'ébullition. Dans la masse bouillante, on fait couler par le serpentín réfrigérant, sous forme d'un mince filet, la quantité de lessive de potasse calculée, chauffée à 80°; pendant ce temps, on soumet la masse à une agitation ininterrompue, que l'on prolonge encore pendant quinze minutes après l'addition de la lessive. L'appareil refroidi est ouvert au bout de trois jours. On décante l'eau mère, on porte les cristaux sur un filtre, on exprime complètement l'eau mère, on lave le gâteau à l'eau bouillante, on filtre, on exprime de nouveau et on dessèche sur des plaques émaillées. Rendement : 25,2 kg. d'éosine à l'alcool.

Pour le *traitement des résidus*, on verse l'alcool de bromuration dans une chaudière émaillée et on l'y mélange avec son volume d'eau froide, qu'en agitant on y fait couler en un mince filet. De la fluorescéine tétrabromée se sépare sous forme d'une poudre rouge. On laisse déposer, on filtre, on lave complètement l'éosine avec de l'eau, on filtre, on presse et on dessèche. Le traitement ultérieur est effectué comme il a été dit pour les résidus de l'éosine A, par lavage à l'alcool et deux cristallisations du sel sodique dans l'alcool.

1. Par conséquent dans le cas actuel  $27 \times 2,5 = 67,5$  kg. d'eau et  $27 \times 1,5 = 40,5$  kg. d'alcool.

RÉSUMÉ DU TRAITEMENT DE LA FLUORESCÈNE POUR ÉOSINE A L'ALCOOL ET DU TRAITEMENT DU RÉSIDU ALCOOLIQUE

Acide éosinique. {	Eau mère (distillée).	Alcool.	Éosine à l'alcool.	Alcool.	Alcool de lavage à 90 p. 100.	Eau mère	Éosine B.
Précipité par HCl.	Éosine brute cristallisée avec NaOH alcoolique.	Sel sodique d'éosine brute, précipité par HCl et cristallisé avec NaOH alcoolique.	Éosine B.				
				Alcool de bromuration. {	Alcool acide.	Alcool de lavage à 90 p. 100.	à 85 p. 100.
Éosine brute lavée à l'alcool.	Alcool de lavage.	Eau mère. {					
			Alcool de lavage.	Alcool acide.	Alcool de lavage à 90 p. 100.	à 85 p. 100.	à 85 p. 100.
Éosine brute cristallisée avec NaOH alcoolique.	Éosine brute précipité par HCl et cristallisé avec NaOH alcoolique.	Sel sodique d'éosine brute, précipité par HCl et cristallisé avec NaOH alcoolique.					
			Produits :	Alcool acide.	Alcool de lavage à 90 p. 100.	Alcool d'eaux mères à 85 p. 100.	Éosine B.
Alcool de lavage.	Éosine à l'alcool.						

Bromuration chaude.

On laisse reposer pendant huit jours environ l'eau mère séparée des cristaux; il se dépose encore 2 kg. environ de cristaux, que l'on fait rentrer dans une opération suivante. L'eau mère décantée pour la seconde fois est séparée de l'alcool dans l'appareil distillatoire. Des résidus restés dans l'appareil et dissous dans l'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique de l'acide éosique assez pur. On filtre, lave, presse et dessèche les gâteaux, qui sont ensuite traités comme les résidus d'éosine A. Le tableau de la page 294 donne un résumé du *traitement de la fluorescéine pour éosine à l'alcool* et de celui des résidus obtenus.

Le *traitement des alcools alcalinisés et acides*, par distillation, varie suivant qu'ils sont acides ou neutres. Les premiers (alcools de bromuration et de lavage) sont neutralisés avec un lait de chaux dans une chaudière revêtue de plomb, d'où on les envoie par pression dans un appareil à colonne pour les rectifier. Les alcools à réaction alcaline ou neutre, par conséquent les alcools d'eaux mères et les alcools étendus seulement avec de l'eau sont rectifiés à part et dans les deux cas traités pour esprit à 96-97°. Le résidu que l'on obtient dans le traitement des alcools acides est écoulé dans un monte-jus et, après dilution suffisante avec de l'eau, il est envoyé dans un filtre-presse. Le liquide filtré est traité pour brome. On rejette le contenu du filtre-presse, ainsi que le liquide coloré impur résultant du traitement des alcools alcalins.

**Dinitrodibromofluorescéine.** — Pour bromurer la dinitrofluorescéine en solution alcoolique (nitrobromuration de la fluorescéine dans l'alcool), on ajoute en agitant dans chacune des 5 chaudières émaillées 60 kg. d'alcool à 96° à 7 kg. de fluorescéine. Avec la fluorescéine, maintenue suspendue par agitation, on mélange peu à peu 7 kg. d'acide azotique à 40° B. et immédiatement après 7,25 kg. de brome, qu'à l'aide d'un siphon on fait écouler directement dans la chaudière. La dibromodinitrofluorescéine difficilement soluble dans l'alcool se sépare. Les chaudières sont abandonnées à elles-mêmes jusqu'au lendemain. On siphonne alors le liquide noir et on lave le précipité une fois avec 30 kg. d'alcool. Les précipités portés sur le filtre sont, après égouttage, bouillis avec de l'eau dans une cuve en bois; on laisse ensuite déposer, on décante et on répète ce traitement, jusqu'à ce que l'eau commence à se colorer légèrement. Lorsqu'il en est ainsi, tout l'acide est éliminé. La pâte fine, étendue en couches minces sur des capsules émaillées, est desséchée au bain-marie. Rendement en produit tamisé, 63 kg.

Pour effectuer la *nitration dans l'acide acétique cristallisable*, on fait agir, d'après MÜHLHAUSER (1892), de l'azotate de potassium ou de sodium et de l'acide acétique sur l'éosine. On chauffe le mélange de 30 kg. de broméosine et de 25 kg. d'acide acétique cristallisable dans une petite chaudière en fonte A placée sur un bain-marie (fig. 767 et 768), jusqu'à ce que la couleur soit développée et l'on désacidifie la matière colorante en la lavant plusieurs fois avec de l'eau dans la cuve en bois B, et finalement on rassemble le précipité sur le filtre C. On envoie l'eau de lavage dans la cuve D, on l'y laisse reposer une nuit et l'on retire la matière colorante qui y était disséminée par filtration du dépôt de D à travers le filtre E. Le contenu de E est ajouté à l'opération suivante, et la masse principale de la matière colorante, qui est rassemblée sur le filtre C, est, après égouttage, desséchée sur les plaques F<sub>1</sub> 4.

Pour la *nitration en solution aqueuse* on dissout, dans une chaudière double, 10 kg. de fluorescéine dans 200 litres d'eau et 13 kg. de lessive à 36° B. Dans une

autre chaudière double, placée à côté de la précédente, on dissout 12 kg. de brome, en les faisant couler dans un mélange de 20 kg. de lessive à 36° B. et de 50 kg. d'eau. On fait bouillir cette solution saline, afin de décomposer l'hypobromite de soude. Après refroidissement complet, on fait écouler la solution de fluorescéine et la solution de brome dans une chaudière émaillée placée sur un bain-marie et l'on y mélange en agitant 60 kg. d'acide sulfurique à 40° B. Il se sépare de l'éosine bromée jaune. Maintenant, en agitant, on laisse couler lentement d'un flacon à

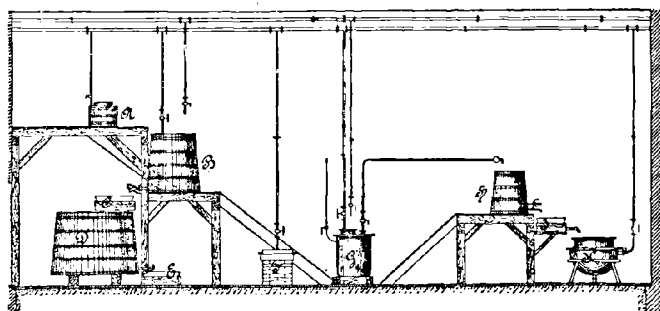


Fig. 767. — Atelier pour la nitration de l'éosine dans l'acide acétique; coupe verticale.

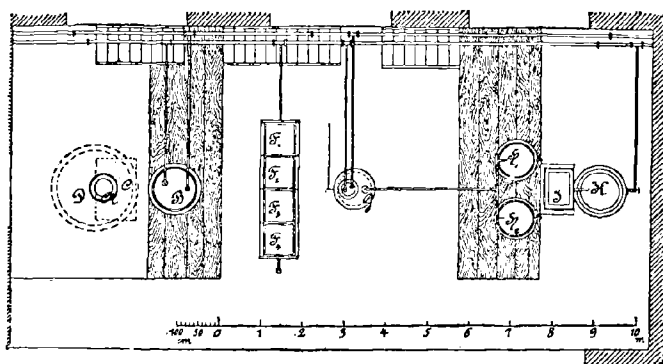


Fig. 768. — Atelier pour la nitration de l'éosine dans l'acide acétique; plan.

robinet 30 kg. d'acide azotique à 40° B. Pendant l'addition des acides, on refroidit; mais lorsque le mélange est achevé, on chauffe le bain-marie à l'ébullition. Le chauffage de la masse dure cinq à six heures, pendant lesquelles il faut avoir soin d'agiter de temps en temps. L'éosine jaune rouge se transforme alors en éosine nitrobromée de couleur chair. Le produit lavé dans une cuve en bois et dépouillé d'acide par plusieurs décantations est

filtré et desséché en couches minces au bain-marie. Le rendement s'élève à 19,5 kg.

Pour rendre soluble la *nitroéosine*, on la traite par du gaz ammoniac sec; on obtient ainsi le *sel ammoniacal*. Si l'on a nitré une bromofluorescéine moins pure, on traite la matière colorante dans la chaudière G par une quantité de lessive de soude insuffisante pour la dissolution complète, au moyen d'air on refoule la masse dans la cuve en bois H, où on l'abandonne à elle-même pendant longtemps, de façon que la portion de la couleur non neutralisée, restée indissoute, puisse se déposer; on filtre la solution claire sur le filtre J, d'où elle coule dans la chaudière double K, et dans celle-ci on évapore à siccité la solution colorée pure, en chauffant modérément; le produit obtenu est le *sel sodique de la nitroéosine*. Afin d'obtenir le *sel potassique*, on mélange la solution chaude et suffisamment concentrée du sel sodique, qui se trouve en K, avec une solution concentrée de carbonate de potasse.

La couleur se sépare alors en cristaux; ceux-ci sont isolés par filtration, puis essorés et desséchés.

**Fluorescéine tétraiodée : Érythrosine B.** — L'ioduration de la fluorescéine a lieu d'une manière analogue à la bromuration, mais avec cette différence que pour produire la réaction on n'emploie pas un acide minéral, mais un acide organique, l'acide acétique, qui sépare l'iode plus favorablement et, comme il peut le dissoudre, le fait entrer en réaction dans un état de division extrême. — Dans une chaudière émaillée de 1 hectolitre de capacité on dissout : 6 kg. de fluorescéine dans un mélange bouillant de 8 kg. de lessive de soude à 36° B. et de 60 litres d'eau. Dans une seconde chaudière double également, émaillée et de même grandeur, on dissout : 24 kg. d'iode non sublimé dans 27 à 28 kg. de lessive de soude à 36° B. et 60 litres d'eau. Le liquide d'abord brun, et devenant ensuite incolore, est soumis à l'ébullition et ensuite écoulé, ainsi que la solution de fluorescéine, dans une cuve en bois de 6 hectolitres environ de capacité et placée à un niveau inférieur. Le mélange alcalin ayant été bien brassé, on fait couler d'un vase de grès, en agitant vivement et sous forme d'un filet gros comme le doigt, 25 kg. d'acide acétique cristallisable. La fluorescéine et l'iode se séparent dans un état de division extrême et la substitution a lieu. Lorsqu'on a ajouté tout l'acide acétique, on fait bouillir et on neutralise le liquide brun avec 17 kg. de lessive, puis on ajoute à la solution, dans l'espace de trois minutes, un mélange de 25 litres d'eau et 25 kg. d'acide chlorhydrique. On remplit la cuve avec de l'eau, on fait bouillir et on laisse déposer. Au bout d'une heure environ, on sépare, par décantation dans une cuve placée au-dessous, la solution d'iode bouillante du précipité rouge de fluorescéine tétraiodée. On porte le résidu sur un filtre d'amiante, on l'y laisse égoutter, on le retourne dans la cuve, où on le fait bouillir de nouveau avec 3 hectolitres d'eau environ et 10 kg. d'acide chlorhydrique. On répète ces décantations et ébullitions encore une fois, mais sans addition d'acide chlorhydrique. Maintenant, on porte l'acide iodéosique libre sur un filtre, on le laisse égoutter complètement, on étend en couches minces la pâte rouge brique sur des capsules émaillées et l'on dessèche au bain-marie. Après dessiccation, on tamise la poudre rouge. On obtient un rendement de 15 kg.

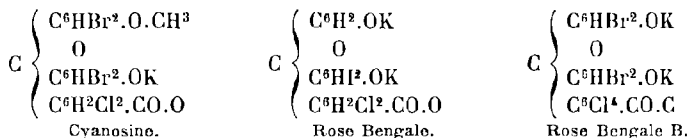
Pour préparer le *sel ammoniacal*, on distribue l'iodéosine sur des châssis et on l'expose dans une caisse fermée, comme il a été déjà dit précédemment, à l'action de gaz ammoniac sec. Lorsqu'un échantillon prélevé sur la masse présente une solubilité complète, on supprime l'arrivée de l'ammoniaque. On obtient comme rendement 15,3 kg. d'*érythrosine B.*

**Fluorescéine biiodée : Érythrosine G.** — Ce produit moins iodé, principalement composé de fluorescéine biiodée, s'obtient en mettant en réaction, au lieu de 24 kg., seulement 16 kg. d'iode; on procède du reste exactement comme il a été dit plus haut.

**Érythrine, phloxine, cyanosine, etc.** — En méthylant l'éosine, on obtient le sel potassique de l'éther méthylique de la fluorescéine tétrabromée, qui se rencontre dans le commerce sous le nom d'*érythrine*, d'éosine soluble à l'alcool.

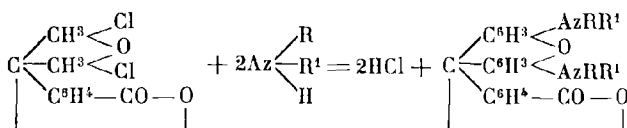
La *phloxine P* est le sel potassique de la dichlorfluorescéine tétrabromée, qui est obtenue par l'action du brome sur la dichlorfluorescéine. En méthylant la phloxine, on obtient la *cyanosine*, la *cyanosine B* en éthyplant la tétrachlorfluorescéine tétrabromée, tandis que la *phloxine T* prend naissance par bromuration en solution

alcoolique de la tétrachlorfluorescéine. — Le *rose Bengale* résulte de l'action de l'iode sur la dichlorfluorescéine; le *rose Bengale B* se forme par ioduration de la tétrachlorfluorescéine; par exemple :



Le *bleu de résorcine*, *lakmoïde*, prend naissance lorsqu'on chauffe de la résorcine avec de l'azotite de sodium. — En faisant agir l'acide azoteux sur la résorcine, on obtient la *dinitrorésorcine* ou *vert solide*,  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)^2$  ou  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{O}.\text{AzOH})^2$ , qui teint en vert les tissus mordancés au fer. — La résorcine donne avec le chlorure de tétraméthylamidobenzophénone le *violet de résorcine* (qui ne se rencontre pas dans le commerce).

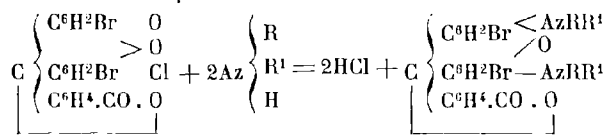
**Rhodamines.** — Le chlorure de fluorescéine, résultant de l'action du pentachlorure de phosphore sur la fluorescéine, se transforme, d'après l'indication des FARBWERKE, de Höchst, lorsqu'on le chauffe avec des amines secondaires, dans le sens de l'équation :



Avec le chlorure de fluorescéine et la diéthylamine, on obtient de cette manière la *rhodamine*. Pour préparer celle-ci, on chauffe dans un autoclave à 200-220°, pendant 12 heures, 5 parties de chlorure de fluorescéine, 4 parties de chlorhydrate de diéthylamine, 5 parties d'acétate de sodium (cristallisé) et 8 parties d'alcool. Outre la rhodamine, il se forme aussi une autre combinaison qui est insoluble dans les acides étendus, mais qui bouillie avec de l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique se transforme en rhodamine. Le produit de la réaction, dans lequel, si l'on a chauffé suffisamment, il n'y a plus de chlorure de fluorescéine inaltéré, est donc dissous dans de l'alcool additionné de 10 p. 100 environ d'acide chlorhydrique concentré; on fait ensuite bouillir pendant à peu près cinq heures au réfrigérant à reflux, après quoi on sépare l'alcool par distillation et on fond le résidu avec de l'eau chargée d'un peu d'acide chlorhydrique. En ajoutant du chlorure de sodium à la solution de la matière colorante, on en précipite la rhodamine. Les *rhodamines* appartiennent aux plus belles couleurs rouges.

D'après l'indication des mêmes fabriques (1895), on chauffe à 100-120° pendant 10 heures, dans un autoclave muni d'un agitateur, 15 kg. du produit de condensation soluble à l'alcool du *chlorure de fluorescéine* et de l'orthotoluidine avec 8 kg. de bromure d'éthyle et 9,5 kg. de lessive de soude à 35° B. dans 40 litres d'alcool (à 95 p. 100). Après séparation de l'alcool par distillation, on pulvérise le contenu de l'appareil, on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique faible, on le lave et le sèche. Pour la transformation en un acide sulfoconjugué soluble dans les alcalis, on triture, par exemple, 10 kg. du produit éthylé avec 80 kg. d'acide sulfurique à 66° B.

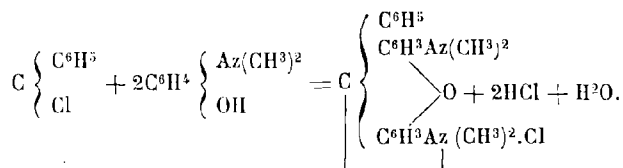
ou d'acide légèrement fumant à 40-50°, jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve bien dans une solution de carbonate sodique. Le mélange est ensuite versé dans l'eau, l'acide sulfurique est décanté, puis lavé et dissous dans le carbonate de sodium. De la solution, le sel de soude est précipité par le sel marin, comprimé et desséché. La matière colorante forme une poudre bleu foncé, prenant un reflet cuivré par un frottement énergique et se dissolvant facilement dans l'eau avec une couleur bleu de bluet. Elle est difficilement soluble dans l'alcool. Les acides séparent de la solution aqueuse l'acide sulfonique sous forme de flocons bleus. Elle teint la laine en bleu. — On peut aussi chauffer à 180-190° 10 parties de chlorure de sulfofluorescéine avec 6 parties de chlorhydrate de diéthylamine, 1,3 parties de chaux et 4 parties de chlorure de zinc. La masse teint en rouge-cerise foncé et prend un éclat métallique. La transformation achevée, on lessive la masse fondue avec de l'acide chlorhydrique dilué, on dissout dans le carbonate de sodium le résidu d'acide rhodaminsulfonique et de la dissolution on précipite la matière colorante par le chlorure de sodium. Elle constitue une poudre rouge foncé, facilement soluble dans l'eau. Les acides précipitent l'acide sulfurique libre. Ce dernier est difficilement soluble dans l'eau chaude, notamment si celle-ci renferme beaucoup d'acide chlorhydrique. Cette sulforhodamine donne une teinte tirant sur le bleu comme la tétraéthyl-phthalique-rhodamine et avec une fluorescence intense. — 10 parties de chlorure de sulfofluorescéine sont chauffées à 190-200° avec 10 parties de chlorhydrate d'aniline. La masse fondue se colore très rapidement en violet foncé et offre un éclat bronzé intense. On la traite par l'acide chlorhydrique et on dissout dans le carbonate sodique l'acide sulfonique de la phénylrhodamine séparé par filtration et on précipite le sel de soude par le sel marin. La matière colorante teint en violet-bleu. — Les produits de substitution halogénés du chlorure de fluorescéine, par exemple les chlorures des fluorescéines dibromée, dichlorée, tétrachlorée et tétrabromée, donnent aussi de pareilles matières colorantes dans le sens de l'équation suivante :



D'après CASSELLA (1891), on obtient le rhodaminol en chauffant de la fluorescéine avec de la diméthylaniline. Dans un autoclave, on chauffe donc à 175-180°, pendant 12 heures environ, 33 kg. de fluorescéine dans 50 litres d'alcool et 30 litres d'une solution aqueuse à 40 p. 100 de diméthylaniline. La masse résultant de la réaction est étendue avec 1 hectolitre d'eau, et ensuite additionnée de 8 kg. d'hydrate de soude. Après la distillation de la diméthylaniline non attaquée, on mélange la solution à 70-80° avec 50 kg. d'acide acétique à 50 p. 100. Il se forme un précipité rouge de rhodaminol libre. On obtient ce dernier à l'état pur, sous forme de son sel facilement soluble par dissolutions dans le carbonate de potassium et précipitations répétées au moyen de chlorure de sodium. Le liquide filtré acétique est mélangé chaud avec de l'acide chlorhydrique et du sel marin, qui séparent des cristaux de chlorhydrate de tétraméthyl-rhodamine.

**Rosamines.** — Le trichlorure de benzyle (1 molécule) agit sur le diméthyl-m-

amidophénol (2 mol.) à 50-60°; mais la réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur si intense que pour éviter la formation de résine, il semble avantageux d'ajouter comme agents de dilution du sable ou du benzène. On maintient la température à 60° environ et l'on termine la réaction en chauffant au bain-marie. De la masse rouge foncé, on expulse, au moyen d'un courant de vapeur d'eau, ce qui peut rester de trichlorure de benzoïle et ses impuretés, après quoi on fait entrer en dissolution la matière colorante en faisant bouillir avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique. On traite ensuite la solution par le sel marin et la couleur se sépare sous forme de flocons rouge foncé. Il est avantageux, pour purifier la matière colorante, de la dissoudre dans l'eau et de la précipiter partiellement par le carbonate sodique, parce que de cette façon les produits résineux sont d'abord précipités. Du liquide filtré on sépare la base colorée par le carbonate de soude ou l'ammoniaque et on l'obtient sous forme d'un précipité floconneux rouge foncé. La formation correspond à l'équation suivante :

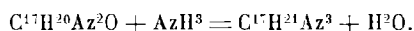


Les sels de la tétraméthylrosamine se dissolvent très facilement dans l'eau et dans l'alcool avec une couleur rouge-bleu magnifique et une très vive fluorescence rouge-jaune. Le spectre d'absorption est analogue à celui de la rhodamine, avec lequel il peut être facilement confondu. La *soie* et la *laine* sont teintes par la tétraméthylrosamine, dans un bain légèrement acidifié, en nuances variant du rose au rouge-bleu foncé. Le *jute* se teint également directement en bain neutre. Les nuances sur *soie* et *jute* offrent une fluorescence rouge-jaune, qui devient encore plus vive par avivage à l'acide sulfurique. Le *coton mordancé au tannin* prend une teinte plus bleuâtre que les fibres précédentes. Les bains de teinture sont complètement épuisés. — Les sels de la *tétraéthylrosamine* teignent avec un reflet plus bleu que ceux de la tétraméthylrosamine. La méta-oxydiphénylamine donne avec le trichlorure de benzyne une belle couleur violette.

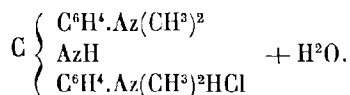
**Auramines.** — Les termes les plus simples de cette série sont des matières colorantes jaune pur, qui se produisent aux dépens des diamidobenzophénones tétralkylées ou de leurs dérivés halogénés par l'action de l'ammoniaque sur le résidu de méthane. Avec ces matières colorantes on peut préparer les phényl-tolyl-naphtylauramines, etc., avec nuance plus ou moins rouge ou brune, en les faisant réagir à chaud sur l'aniline, ses homologues et ses dérivés substitués dans le noyau benzénique, la naphtylamine, etc., réaction dans laquelle de l'ammoniaque est éliminée. On obtient aussi le plus souvent ces mêmes auramines substituées par l'action immédiate des amines en question sur les cétones basiques que l'on vient de nommer ou sur leurs dérivés halogénés. En employant la tétraméthyldiamidobenzophénone et la tétraéthyldiamidobenzophénone, on a obtenu des résultats susceptibles d'applications pratiques avec l'ammoniaque, l'aniline, la para- et l'orthotoluidine, la métaxylidine et la métaphénylèndiamine, la cumidine, et les  $\alpha$  et  $\beta$  naphtylamines.



L'ammoniaque libre n'agit pas sur les cétones basiques, mais facilement sur leurs dérivés halogénés. Si, par exemple, on mélange avec de l'ammoniaque concentrée, en le refroidissant bien, le produit du traitement de la tétraméthyl-diamidobenzophénone<sup>1</sup> par le protochlorure de phosphore en présence d'un dissolvant indifférent, il se produit immédiatement une coloration jaune et au bout de quelque temps l'auramine se sépare à l'état cristallin. Il y a plus d'avantage à utiliser l'action immédiate des cétones qui se laissent facilement transformer en auramines par chauffage avec du chlorure, de l'acétate, du tartrate, du benzoate ou du sulfocyanure d'ammonium, notamment avec le concours du chlorure de zinc ou d'agents analogues absorbant l'eau. Dans une chaudière émaillée, préalablement chauffée à 100° environ dans un bain d'air ou d'huile, on introduit, par exemple, un mélange intime de 25 kg. de tétraméthyl-diamidobenzophénone, de 25 kg. de sel ammoniac et de 25 kg. de chlorure de zinc. Le mélange fond peu à peu et se colore en jaune foncé. Avec une température de 150° à 160° environ à l'intérieur de la masse en fusion, la formation de la matière colorante est terminée en trois ou cinq heures.



Après le refroidissement, la masse solide est concassée et d'abord traitée par de l'eau froide contenant de l'acide chlorhydrique faible, jusqu'à élimination de la majeure partie des chlorures d'ammonium et de zinc en excès. On épuise ensuite le résidu par l'eau bouillante et l'on précipite par le chlorure de sodium l'extrait séparé par filtration de la petite quantité de cétone qui a pu ne pas être attaquée. Le précipité cristallin peut être facilement complètement purifié par recristallisation dans l'eau. La matière colorante est le *chlorhydrate de l'imidotétraméthyl-diamidodiphénylméthane* :

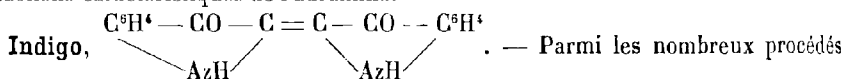


Sont relativement très solubles dans l'eau : le chlorhydrate, le sulfate et l'acétate; moins soluble : la combinaison double de chlorure de zinc, et difficilement ou à peine solubles à froid : l'iodhydrate et le sulfocyanhydrate. Les solutions aqueuses et alcooliques ne possèdent pas de fluorescence.

D'après l'indication de la BADISCHE ANILINFABRIK (1893), on soumet à l'action du soufre, en présence d'ammoniaque le diéthyl-diamédodi-o-totylméthane ou le diméthyl-diamidodiphénylméthane symétriques. Le diméthyl-diamidodiphénylméthane symétrique est préparé avec la monométhylaniline pure, par chauffage à 100-120°, d'un mélange de 10,7 parties de monométhylaniline, 14,5 parties de chlorhydrate de monométhylaniline et 7 parties de solution de formaldéhyde à 40 p. 100; le chauffage est prolongé pendant 10 heures. Au bout de ce temps, on rend la masse alcaline et, avec de la vapeur d'eau, on chasse la méthylaniline non attaquée. La masse se solidifie à l'état cristallin au bout d'un long temps. En la pressant et redissolvant le résidu

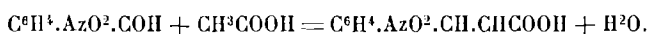
1. La *tétraméthyl-diamidobenzophénone*,  $\frac{(CH^3)^2AzC^6H^4}{(CH^3)^2AzC^6H^4} > CO$ , se forme par l'action de l'oxychlorure de carbone,  $COCl^2$ , ou de l'éther chloroformique chloré sur la déméthylaniline.

dans la ligoïne, on obtient la base en cristaux tabulaires blancs, fondant à 56-57°. Pour préparer l'auramine, on chauffe au milieu d'un courant d'ammoniaque sèche 12 kg. de diméthylidiamidodiphénylméthane avec 3,2 kg. de soufre, 120 kg. de sel marin et 7 kg. de chlorure d'ammonium. La couleur ainsi obtenue forme une poudre jaune facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool et elle teint le *coton mordancé au tanin et à l'émétique* en jaune tirant sur le vert. Elle offre du reste les réactions caractéristiques de l'auramine.

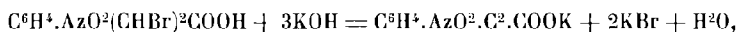


qui ont été indiqués pour préparer l'indigo artificiellement, nous mentionnerons les suivants :

On traite l'aldéhyde orthonitrobenzylique (essence nitrée d'amandes amères) par l'anhydride acétique :



Le dibromure de l'acide *orthonitrocinnamique*, ainsi obtenu, donne avec la solution alcoolique de potasse :

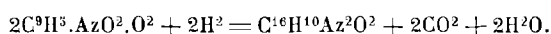


de l'orthophénylpropiolate de potassium, duquel l'acide chlorhydrique précipite l'acide *orthophénylpropiolique*.

Ou bien, on chauffe du chlorure de benzène avec de l'acétate de sodium :

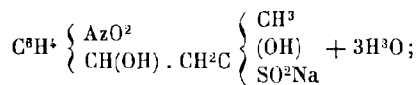


L'acide *cinnamique* ainsi obtenu est nitré et transformé comme plus haut en acide orthonitrophénylpropiolique, aussi nommé simplement *acide propiolique* qui, par l'action d'un agent réducteur, se change en *indigoïne* :



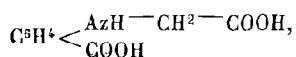
L'acide propiolique a servi pendant longtemps pour le développement de l'indigo sur la fibre.

KALLE ET C<sup>ie</sup> (1894) livrent au commerce sous le nom de *sel d'indigo* la combinaison bisulfite de l'orthonitro-β-phényl-lactique-cétone.

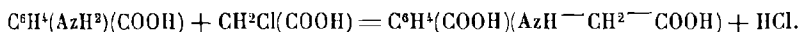


ce sel imprimé sur la fibre est transformé en indigo par traitement au moyen d'une lessive de soude.

D'après le procédé de NEUMANN (1891), on peut, par l'action de l'acide acétique monohalogéné sur l'acide ortho-amidobenzoïque (*acide anthranilique*, p. 241), préparer un acide phénylgylinorthocarbonique de la composition :



qui, lorsqu'on chauffe ses sels avec des alcalis ou des terres alcalines, se transforme en une combinaison, fournissant de l'indigo par oxydation. L'acide phénylglycinorthocarbonique se forme, lorsqu'on chauffe à 100° ou au-dessus, pendant 1 à 2 heures, de l'acide acétique monohalogéné et de l'acide anthranilique, en présence ou non d'eau :

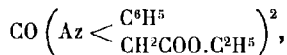


A une température plus basse, la réaction exige plus de temps. Il est convenable de faire bouillir au réfrigérant à reflux, pendant 2 heures, 6,8 parties d'acide anthranilique et 4,7 parties d'acide acétique monochloré avec 50 parties d'eau. L'acide produit se sépare de la solution refroidie abandonnée à elle-même pendant plusieurs heures, à l'état grenu-cristallin. Il est isolé de l'eau mère, essoré et desséché. En évaporant l'eau mère, on retire l'acide resté en dissolution. Recristallisé dans l'eau, l'acide phénylglycinorthocarbonique se présente sous forme d'une poudre jaunâtre, cristalline, fondant à 198° environ, en se décomposant. Sa solution alcoolique offre une fluorescence bleu intense. Il ne se dissout que difficilement dans l'eau froide.

Si, à des températures supérieures à 200°, on chauffe le nouvel acide ou un de ses sels, avec un excès d'hydrate de chaux ou de baryte ou d'un hydrate alcalin, il se forme un leucodérivé<sup>1</sup>, dont la solution alcaline exposée au contact de l'air laisse déposer de l'indigo; en solution acide, elle donne également de l'indigo par addition de perchlorure de fer ou d'un autre des oxydants usuels. Dans une chaudière, on fond en agitant 1 partie d'acide phénylglycinorthocarbonique avec 3 parties de potasse caustique et 1 partie d'eau. A 200° environ, la masse commence à se colorer en jaune. On continue maintenant de chauffer, jusqu'à ce que l'intensité de la coloration n'augmente plus et que la masse soit devenue bien fluide. On introduit ensuite la masse fondue dans 100 parties d'eau environ et dans la solution obtenue on fait passer un courant d'air tant qu'il se sépare de l'indigo. Ce dernier est porté sur un filtre, lavé et desséché. Le procédé est appliqué sur une grande échelle par la BADISCHE ANILINFABRIK.

On a aussi proposé des matières colorantes de la série de l'indigo obtenues avec le *phénylglycocolle* et le *xylilglycocolle*, ainsi que des couleurs d'indigo dérivées de l'acide *phénylglycinorthodicarbonique*.

La BADISCHE ANILINFABRIK (1901) fond l'ester carbonylphénylglycique avec des alcalis ou un mélange d'alcalis et de terres alcalines, elle dissout la masse fondue dans l'eau et fait agir sur la dissolution l'oxygène de l'air ou un autre oxydant convenable. 1 partie d'ester carbonylphénylglycinéthylique :



est introduite dans 2 parties de potasse caustique fondue et fondue, en agitant bien à une température de 290°, jusqu'à ce que l'intensité de la coloration n'augmente plus. La masse fondue refroidie est dissoute dans l'eau et l'indigo en est séparé au moyen d'une injection d'air.

1. Ce leucodérivé est employé directement pour le développement de l'indigo sur la fibre.

On a, en outre, trouvé que les alcools polyvalents de la série grasse, les combinaisons polyhydroxylées voisines, ainsi que leurs esters peuvent, par simple fusion avec l'acide anthranilique, ses sels ou ses esters en présence d'alcalis caustiques, former des leucodérivés de l'*indigo*. On mélange, par exemple, 1 kg. d'acide anthranilique avec 2,5 kg. de potasse caustique solide pulvérisée et l'on chauffe à 150° environ dans une chaudière munie d'un agitateur. A cette solution bouillante, on ajoute maintenant peu à peu 2 kg. de glycérine et l'on chauffe encore pendant une heure environ à 220°. Pendant ce chauffage, il se produit un vif dégagement d'hydrogène. La masse refroidie est dissoute dans à peu près 15 litres d'eau et l'acide amidé produit est précipité par neutralisation exacte. Cet acide après recristallisation et purification se montre identique par son point de fusion et ses propriétés avec l'acide phénylglycinorthocarbonique obtenu d'après le procédé usité. — On peut aussi prendre un mélange intime de 1 kg. d'acide anthranilique, 1,3 kg. de mannite et 1,7 kg. de potasse caustique solide pulvérisée, et le chauffer pendant 2 heures à environ 200° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène. La masse refroidie est dissoute dans 10 litres d'eau et l'acide phénylglycinorthocarbonique produit est précipité par neutralisation exacte avec un acide minéral.

ENGLER (1895) a obtenu de l'*indigo* avec la nitro-acéto-phénone.

Pour préparer du *carmin d'indigo artificiel*, on procède de la manière suivante, d'après l'indication de la FARBENFABRIK BAYER (1892) : On broie en une poudre fine 1 partie de phénylglycolle avec 20 fois son poids de sable et on introduit le mélange à la température ordinaire dans une quantité 20 fois plus grande d'acide sulfurique fumant à 80 p. 100 d'anhydride, en faisant en sorte que la température de la masse ne dépasse pas beaucoup 30° pendant la réaction. Lorsque tout a été introduit dans l'acide, on étend la masse jaune avec de l'acide sulfurique à 66° B., afin d'éliminer l'anhydride, et on verse la solution bleue sur de la glace; on filtre ensuite pour séparer le sable et, de la solution maintenant colorée en bleu verdâtre, on précipite le carmin d'*indigo* par une addition de sel marin. La matière colorante se sépare immédiatement à l'état pur (ce qui n'aurait pas lieu, d'après BRUNK). Le *monoacétindoxyle* convient aussi pour produire de l'*indigo sur la fibre*. — On peut aussi introduire rapidement en agitant dans 5 parties d'anhydride acétique bouillant 1 partie du sel disodique en poudre fine de l'acide phénylglycinorthocarbonique. Aussitôt que le dégagement de l'acide carbonique, qui commence immédiatement, a cessé, on sépare par distillation (dans le vide) l'anhydride en excès. Le résidu huileux se solidifie rapidement par le refroidissement en une masse cristalline légèrement colorée en jaune, et qui se compose d'un mélange d'acétate de sodium et de diacétylindoxyle, que l'on peut traiter directement pour *indigo*.

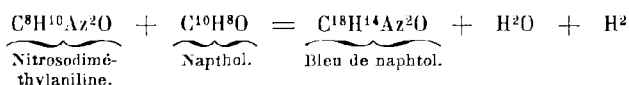
Les HÖCHSTER FARBWERKE obtiennent de l'*indigo* avec l'ester indoxylcarbonique ou la dioxypyridine (1899), avec l'indoxylméthyléctone (1900), ainsi qu'avec l'acide phénylglycinorthocarbonique ou l'acide chlorobenzoiïque (1901). — L'ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION (1895) prépare de l'*indigo* avec l'acide anthranilique méthylé, GEIGY (1900 et 1901) avec l'isonitrosoéthényldiphénylamidine, l'isatine et l'isatinanilide, et HEYDEN (1901) avec les esters acides de l'acide phénylglycinorthocarbonique.

L'*indamine*,  $\begin{matrix} \text{H}^2\text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{HAz} = \text{C}^6\text{H}^4 \end{matrix} \rangle \text{Az}$ , s'obtient par oxydation de la paradiamidodiphé-

nylamine ou d'un mélange à molécules égales de paraphénylèndiamine et d'aniline. — En oxydant 1 molécule de paraphénylèndiamine avec 2 mol. d'aniline, on produit la *phénosafranine*, C<sup>18</sup>H<sup>14</sup>O<sup>4</sup>. En oxydant en même temps des molécules égales de diméthylparaphénylèndiamine et de diméthylaniline, on obtient la *tétraméthylindamine* ou *vert de Bindschedler*.

L'**indophénol**, Az  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}.\text{(CH}^3\text{)}^2 \\ \text{C}^{10}\text{H}^8\text{O} \end{array} \right.$ , se forme par l'action de la nitrosodiméthylaniline, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.AzO.Az(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, sur l' $\alpha$ -naphтол ou par oxydation de l'amidodiméthylaniline et de l' $\alpha$ -naphтол, mais surtout de la diméthylparaphénylèndiamine avec l' $\alpha$ -naphтол; ces dernières matières colorantes sont bleu-indigo.

Les **oxazimes** et les **oxazones** résultent de l'action de la nitrosodiméthylaniline, des nitrosophénols ou des quinones chlorimides correspondantes sur les phénols (notamment les phénols polyvalents), ou de la nitrosodiméthylaniline hydroxylée (nitrosodiméthylmétaamidophéol) sur des amines. Dans la réaction de pareils corps nitrés sur des amines ou des phénols, l'oxygène du groupe nitreux ne suffit pas pour produire la séparation de l'hydrogène nécessaire pour la formation de la matière colorante. La production du bleu de naphтол avec le  $\beta$ -naphтол et la nitrosodiméthylaniline a lieu, par exemple, d'après NIETZKI, de la manière suivante :



Les deux atomes d'hydrogène restants réduisent une autre demi-molécule de nitrosodiméthylaniline en diméthylparaphénylèndiamine, qui se retrouve dans les eaux mères.

Le **bleu capri** se forme par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le diméthylmétaamidocrésol; il teint la soie et le coton mordancé au tannin en bleu verdâtre.

Le **bleu nouveau** (*bleu de naphтылène R*, *bleu coton R*, *bleu solide pour coton*), le chlorure de la diméthylphénylammonium- $\beta$ -naphтохazine,



se forme aux dépens du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline et du  $\beta$ -naphтол. Il se dissout facilement dans l'eau avec une couleur violet-bleu.

La **muscarine**, obtenue par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la dioxy-naphталine, teint en bleu vif le coton mordancé au tannin.

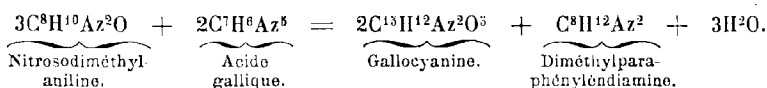
Le **bleu de Nil**, résultant de l'action du nitrosodiméthylméta-amidophéol sur l' $\alpha$ -naphтылamine, teint la soie et le coton mordancé au tannin en bleu verdâtre.

L'**indazine**, C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>Az = C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>  $\left\langle \begin{array}{c} \text{Az} \\ \text{Az} \end{array} \right\rangle$  C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>Az(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, se forme par l'action de la



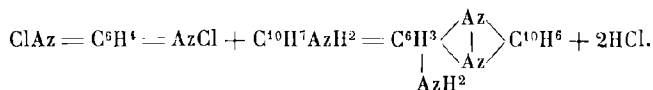
nitrosodiméthylaniline sur la diphenylmétaphénylèndiamine. Elle teint en violet-bleu.

La **gallocyanine** résulte de l'action de la nitrosodiméthylaniline en solution alcoolique sur l'acide gallique. La matière colorante cristallise et il reste en dissolution de la diméthylparaphénylèndiamine :



Avec le fer, l'alumine et surtout avec l'oxyde de chrome, elle forme des laques offrant une belle coloration violette et très solide. Dans la fabrication des indiennes, on l'imprime généralement avec du bisulfite de sodium et de l'acétate de chrome et l'on vaporise; il se précipite alors sur la fibre une laque de chrome insoluble. Elle est aussi très employée pour teindre le coton mordancé au chrome. La galloycyanine est employée sous forme de pâte.

L'eurhodine,  $\text{H}^2\text{Az} - \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \end{array} \text{C}^{10}\text{H}^6$ , se forme par l'action de la quinone-dichloridiimide sur le  $\beta$ -naphtylamine :



Le dérivé méthylé,  $(\text{CH}^3)^2\text{AzC}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \end{array} \text{C}^{10}\text{H}^6$ , résulte de l'action de la nitrosométhylaniline sur le  $\beta$ -naphtylamine.

D'après SCHULZ, les *eurhodines* sont des dérivés amidés de la phénacine; on rencontre dans le commerce :

Le *violet neutre*,  $\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{Az}^4\text{Cl}$ , qui se forme par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la métaphénylëndiamine.

Le *rouge neutre* ou *rouge de toluylène*,  $\text{C}^{15}\text{H}^{17}\text{Az}^4\text{Cl}$ , qui résulte de l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la métatoluylëndiamine.

**Indulines.** — On obtient les indulines en chauffant de l'aniline, du chlorhydrate d'aniline et des combinaisons azoïques. On chauffe de l'amidoazobenzène avec du chlorhydrate d'aniline :



L'induline se transforme en une matière colorante de plus de valeur, lorsqu'on la traite de nouveau en présence d'aniline avec des sels d'aniline. A cet effet, on chauffe à 160-170° pendant 24 heures dans une chaudière en fonte émaillée 100 kg. de chlorhydrate d'induline (*bleu d'azodiphényle*) avec 45 kg. de chlorhydrate d'aniline et 200 kg. d'aniline. La cuite épaisse refroidie est mélangée avec 5 hectolitres d'alcool. De fins cristaux couleur de laiton de la nouvelle couleur se séparent; on les rassemble par filtration, on les purifie par lavage à l'alcool et on les dessèche. Afin d'obtenir la formation de l'induline et sa transformation dans une seule et même opération, on mélange dans une chaudière émaillée 100 kg. de diazoamido-benzène avec 130 kg. de chlorhydrate d'aniline et 300 kg. d'aniline pure et, après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant 24 heures ou pour plus de rapidité après l'avoir chauffé à 40-50°, on élève la température à 110° et on l'y maintient pendant 4 ou 5 heures. La cuite est maintenant violet foncé et elle ne contient plus

que des traces d'amidoazobenzène. Il est avantageux, mais non absolument nécessaire, d'ajouter encore 65 kg. de chlorhydrate d'aniline et ensuite de chauffer pendant 24 heures à 160-170°. Le bleu ainsi obtenu est ensuite transformé en acide sulfoné par chauffage à 110° pendant 6 heures avec 2 parties d'acide sulfurique à 1,840 de densité, puis l'acide obtenu est converti en sel sodique, qui constitue le produit commercial. Cette nouvelle matière colorante,  $C^{10}H^{27}Az^2HCl$ , nommée *induline 6 B*, qui s'est produite aux dépens de l'induline avec élimination d'ammoniaque, se distingue de la couleur connue par sa complète insolubilité dans l'alcool et son ton bleu-vert pur, se conservant même à la lumière artificielle. — Les indulines se distinguent par leur solidité.

Pour préparer, d'après Daut. (1893), une *induline soluble* à l'alcool, on chauffe dans une chaudière en fer, 30 kg. de chlorhydrate d'amidoazobenzène avec 12 kg. d'huile d'aniline, jusqu'à ce qu'il se soit produit une masse fondue homogène, ce qui a lieu à 80-90°; maintenant, procédant avec précaution, on maintient la masse pendant 4 à 6 heures à 95-100° en agitant fréquemment, jusqu'à ce que tout l'amidoazobenzène ait disparu. Par ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu et épuisement du résidu avec de l'alcool, on obtient la matière colorante à l'état pur. — Pour préparer une *induline soluble à l'eau*, on chauffe à 130° environ, dans une chaudière placée sur un bain d'huile, 40 kg. d'amidoazobenzène libre, 9,3 kg. d'aniline et 13 kg. de chlorhydrate d'aniline. Il se produit bientôt une vive réaction; lorsqu'elle est terminée, on verse la masse fondue dans l'eau et on la fait bouillir avec 50 kg. d'acide chlorhydrique. L'induline soluble à l'eau entre en dissolution et elle est séparée par filtration de la portion restée indissoute, qui se compose essentiellement d'induline soluble à l'alcool. En précipitant la dissolution, on obtient la base de l'induline soluble à l'eau.

**Safranines.** — On obtient les safranines en chauffant des indamines avec des monamines primaires, opération dans laquelle ces dernières sont partiellement réduites, en oxydant simultanément la paradiamidodiphénylamine et ses analogues au moyen de bases primaires, ainsi que des paradiamines à l'aide de 2 molécules de ces dernières, en outre par oxydation de la méta-amidodiphénylamine ou de ses analogues au moyen de paradiamines.

Par l'action de l'azotite de sodium et de l'acide chlorhydrique, on prépare un mélange d'amidoazotoluène et d'orthotoluidine ou d'aniline, on réduit ensuite avec de la poudre de zinc ou de fer et de l'acide chlorhydrique et l'on obtient ainsi un mélange de 1 molécule de paratolylëndiamine et de 2 molécules d'orthotoluidine ou de 1 molécule de toluidine et de 1 molécule d'aniline. Dans ce mélange en solution étendue neutralisée avec de la craie, on ajoute du bichromate de potassium et on fait bouillir pendant longtemps. A la place du bichromate, on emploie aussi fréquemment de la boue Weldon en présence d'un peu d'acide oxalique. Dans les deux cas, il se produit d'abord des *indamines*, qui bouillies avec une monamine en excès en présence d'un agent oxydant sont transformées en safranine. En même temps, il se forme des matières colorantes violettes (mauvéine ?), qui possèdent un caractère moins basique et peuvent pour cette raison être précipitées par addition de carbonate sodique ou de craie, tandis que la safranine reste en solution et est séparée par le chlorure de sodium.

On emploie comme matière colorante la safranine préparée par oxydation de

1 molécule de para-toluyldiamine, 1 molécule d'ortho-toluidine et 1 molécule d'aniline. On se sert pour la *teinture du coton* de cette couleur, en y ajoutant ordinairement des matières colorantes jaunes (chrysoïdine, auramine, curcuma), afin de produire des tons rouge-écarlate, qui sont analogues au rouge ture obtenu avec l'alizarine, mais qui cependant sont inférieurs à ce dernier au point de vue de la solidité. La safranine trouve aussi emploi dans la teinture de la soie pour la production de belles nuances roses.

Depuis quelque temps, on prépare avec la safranine diazotée et le  $\beta$ -naphtol une couleur azoïque, qui, sous le nom d'*indoïne*, trouve emploi dans la teinture du coton mordancé au tannin.

La *phénosafranine* est préparée par oxydation de 1 molécule de paraphényldiamine et de 2 molécules d'aniline; elle se forme en outre par oxydation de molécules égales d'aniline et de paradiamidophénylamine. Sous la forme de son sel double de zinc et sous le nom de *fuchsine*, la diméthylphénosafranine est employée dans l'impression et la teinture du coton. — On prépare une matière analogue, qui se trouve dans le commerce sous le nom de *giroflé*, en faisant agir la nitrosodiméthylaniline sur la xyldine commerciale.

Le *safranol*,  $C^{18}H^{10}Az^2(OH)^2$ , se forme lorsqu'on fait bouillir de la phénosafranine avec une solution alcoolique de potasse.

Aux safranines de la série de la naphthaline, appartient le *rouge de naphthaline*, *rouge de Magdala*, rouge du Soudan, écarlate de naphthaline, chlorure de diamidonaphtyl-naphtazonium,  $C^{30}H^{21}Az^4Cl$ ; il se forme lorsqu'on chauffe de l' $\alpha$ -amidoazonaphtaline avec de l' $\alpha$ -naphtylamine. D'après WIRT (1887), on fond 23,1 kg. de chlorhydrate de naphtylendiamine, 28,6 kg. d' $\alpha$ -naphtylamine et 59,4 kg. d'amidoazonaphtaline et l'on chauffe à 130-140°, jusqu'à ce que la couleur du mélange, primitivement violet-bleu, soit devenue rouge pur et n'augmente plus d'intensité. — On emploie encore, mais assez rarement :

Le *violet de naphtyle*,  $H^2Az - C^{10}H^5 \begin{matrix} \swarrow Az \\ \searrow Az \end{matrix} C^{10}H^5 Az HC^6H^5$ , qui se forme à côté



du bleu de naphtyle par chauffage de la nitroso- $\beta$ -naphtylamine avec du chlorhydrate d' $\alpha$ -naphtylamine et de l'aniline.

Le *bleu de naphtyle*,  $C^6H^5Az - C^{10}H^5 \begin{matrix} \swarrow Az \\ \searrow Az \end{matrix} C^{10}H^5 Az HC^6H^5$ , prend aussi nais-

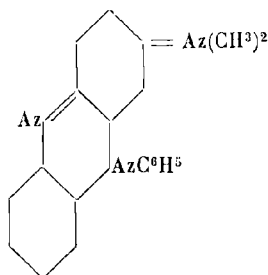


sance par l'action du phénol sur la benzénazophényl- $\alpha$ -naphtylamine. Le violet et le bleu de naphtyle peuvent être transformés en acides sulfoconjugués, qui sont de précieuses matières colorantes.

Les *aposafranines* se distinguent des safranines en ce qu'elles renferment un groupe amidé de moins.

Pour préparer les *acides aposafranine-sulfoniques*, la BERLINER ACTIENGESellschaft (1899) traite les aposafranines par des sulfites ou des bisulfites. 1 partie de l'aposafranine de la formule suivante :





que l'on peut obtenir avec la diméthylphénosafranine en diazotant et faisant bouillir en solution alcoolique, est dissoute dans 10 parties d'eau et mélangée avec 1 partie de bisulfite de sodium. La solution limpide est chauffée au bain-marie. L'acide aposafranine-sulfonique produit ou le leucodérivé se sépare alors en partie directement, en même temps que la liqueur se décolore. Pour séparer complètement l'acide de la solution colorée en brun-jaunâtre pâle, on ajoute de l'acide chlorhydrique à chaud, et en même temps a lieu sous l'influence de l'oxygène de l'air l'oxydation en acide sulfonique coloré.

La *rosinduline*,  $HAz = C^6H^3.Az^2.C^6H^5.C^6H^4$ , prend naissance lorsqu'on chauffe à  $170^\circ$  de la benzénazo- $\alpha$ -naphtylamine avec de l'aniline et de l'alcool, ainsi que par réaction de l'oxynaphtoquinone-imide sur l'ortho-amidodiphénylamine; elle est employée sous forme d'acide disulfonique. — L'*éthylrosinduline* se produit lorsqu'on fond d'une manière analogue la benzénazo-éthyl-naphtylamine.

La *phénylrosinduline*,  $C^6H^5Az.C^6H^5.Az^2.C^6H^5.C^6H^4$ , est obtenue par chauffage de la nitroso-phényl- $\alpha$ -naphtylamine ou de la nitrosoéthyl- $\alpha$ -naphtylamine avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline; elle se forme, en outre, lorsqu'on fond de la benzénazo- $\alpha$ -naphtylamine avec de l'aniline en présence d'acide chlorhydrique. — L'acide disulfonique de la phénylrosinduline est employé comme matière colorante sous le nom d'*azocarmine*. L'azocarmine est une couleur acide analogue à l'acide rosinduline-sulfonique, qui se distingue par son grand pouvoir d'égalisation. Son ton est analogue à celui de la fuchsine acide, de laquelle elle se distingue avantageusement par sa résistance aux alcalis, ainsi que par sa grande solidité à la lumière. Lorsqu'on chauffe la phénylrosinduline avec de l'acide chlorhydrique, elle se transforme, avec perte d'aniline, en *rosindone*.

Un acide sulfonique du rosindone, qui constitue une matière colorante acide d'un beau rouge ponceau, trouve emploi sous le nom de *rosinduline G*.

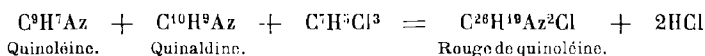
**Couleurs d'acridine.** — Les métadiamines alkylées asymétriques, par exemple, la diméthyl-méta-phénylëndiamine  $(CH^3)^2AzC^6H^4AzH^2$ , se condensent avec la formaldéhyde en donnant le tétraméthyltétraamidodiphénylméthane, qui en perdant de l'ammoniaque se transforme en tétraméthyl-diamido-hydroacridine. Celle-ci est convertie par oxydation en *diamidoacridine*. Avec la métaphénylëndiamine, on peut obtenir d'une manière analogue la diamidoacridine; mais la réaction ne semble pas se faire aussi facilement, tandis que la méta-toluylëndiamine fournit de meilleurs résultats. Les dérivés de la diamidoacridine se rencontrent dans le commerce sous les noms de *jaune* et *orange d'acridine*. Ils produisent, sur soie notamment, des teintes offrant une belle fluorescence, mais qui sont peu solides.

La *benzoflavine*, résultant de l'action de la benzaldéhyde sur la métaphénylèndiamine, teint en jaune le coton mordancé au tannin. La *chrysaniline* (voy. p. 269) est également mise au nombre des couleurs d'acridine.

**Flavéosine.** — Lorsqu'on fond l'acétyldiéthyl-métaphénylèndiamine,  $(C^2H^5)^2 AzC^6H^4AzHC^2H^3O$ , avec l'anhydride phtalique, il se forme la phtaléine de ce dernier, qui, saponifiée par l'acide sulfurique concentré, se transforme avec séparation d'acide acétique et d'ammoniaque, en une matière colorante jaune offrant une belle fluorescence.

**Couleurs de quinoléine.** — En chauffant de la quinoléine et de la paraméthyl-quinoléine (lépidine), en présence d'un alcali, avec de l'iode d'alkyle, on obtient la *cyanine*, matière colorante bleue, peu solide. Une cyanine isomère se forme, si à la place de la lépidine on emploie la quinaldine, tandis que la lépidine peut fournir l'*isoamylcyanine*.

On obtient le *rouge de quinoléine* en chauffant du trichlorure de benzyle avec de la quinaldine, de l'isoquinoléine et du chlorure de zinc. D'après les expériences de A.-W. HOFMANN (1887), la présence simultanée de l'isoquinoléine et de la quinaldine est nécessaire pour la formation du rouge de quinoléine. Si l'on chauffe un mélange de 1 molécule d'isoquinoléine et de 1 molécule de quinaldine en présence de chlorure de zinc et de trichlorure de benzyle, la formation de la matière colorante a lieu dès la température de  $120^\circ$ , température à laquelle un mélange de quinoléine ordinaire et de quinaldine présente à peine une coloration, et en même temps le rendement est beaucoup plus considérable :



Le *jaune de quinoléine*,  $C \left\{ \begin{array}{l} CH.C^9H^6Az \\ C^6H^4.CO.O \end{array} \right.$ , prend naissance lorsqu'on chauffe de la quinaldine avec de l'anhydride phtalique et du chlorure de zinc. Pour rendre le jaune de quinoléine *soluble dans l'eau*, on le transforme en acide sulfoconjugué, en traitant par l'acide sulfurique concentré, et on prépare ensuite le sel sodique.

L'*aurine*,  $C \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \\ C^6H^4O \end{array} \right.$ , est préparée par chauffage à  $110-130^\circ$  de 1 partie de

phénol avec  $1/2$  partie d'acide sulfurique à  $66^\circ$  et 0,6 à 0,7 partie d'acide oxalique. Le rendement s'élève à 60-70 p. 100. On peut aussi obtenir l'aurine en chauffant à  $120^\circ$  un mélange de 1 molécule de phénol, 2 molécules de crésylol, 3 molécules d'acide sulfurique et d'acide arsénique pulvérisé. En épuisant la masse avec de l'eau, l'aurine reste sous forme d'une masse résinoïde verte à reflet métallique, donnant une poudre rouge-jaune.

La *coralline*, *péonine*, *aurine R*, s'obtient en traitant l'aurine par l'ammoniaque ; c'est probablement du rosolate de rosaniline. L'*azuline*, *azurine*, *bleu rosolique*, chlorhydrate de triphénylrosaniline impur, se prépare en chauffant de l'acide rosolique avec de l'aniline.

**Acide rosolique.** — L'acide rosolique,  $\begin{array}{l} OH \\ OH \\ CH^3 \end{array} > C^6H^3 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} C = C^6H^4 = O$ , se forme

lorsqu'on fait bouillir la combinaison diazoïque de la rosaniline,  $C^{20}H^{19}Az^3$ , avec de l'eau, en outre lorsqu'on chauffe un mélange de phénol et de crésol avec de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique.

**Combinaisons nitrées.** — Indépendamment du trinitrophénol (voy. p. 234), on emploie les composés suivants :

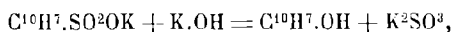
La *flavaurine, jaune nouveau*, le sel ammoniacal de l'acide dinitrophénolparasulfonique,  $C^6H^2(AzO^2)^2OAzH^4.SO^3AzH^4$ , s'obtient en traitant l'acide mononitrophénolparasulfonique par l'acide azotique.

Le *jaune Victoria, orange Victoria, orange d'aniline*, est un mélange des sels potassiques ou ammoniques du dinitroorthocrésol et du dinitroparacrésol,  $C^6H^2.CH^3(AzO^2)^2OK$ , que l'on prépare en traitant par l'acide azotique les acides orthocrésolsulfonique et paracrésolsulfonique ou le diazotoluène. Cette matière colorante est vénéneuse et ne doit pas par conséquent être employée à la place du safran pour colorer des aliments.

On obtient l'*aurantia* ou *jaune impérial*, le sel ammoniacal de l'hexanitrodiphénylamine,  $Az[C^6H^2(AzO^2)^3]^2.AzH^4$ , en traitant la diphenylamine par l'acide azotique.

*Jaune de Martius.* — Le *jaune de Martius, jaune de naphtol, jaune de Ganahl, jaune de Manchester*, est le sel ammonique, sodique ou calcique du dinitro- $\alpha$ -naphtol,  $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C.OH.C.AzO^2 \\ C.AzO^2.CH \end{array} \right.$ . On le prépare en traitant l' $\alpha$ -naphtylamine, l'acide  $\alpha$ -naphtolsulfonique ou l'acide naphtionique par l'acide azotique.

D'après WICHELHAUS et DARMSADTER, on prépare le dinitronaphtol en sulfurant la naphthaline, éliminant à l'état de sel calcaire l'acide  $\beta$  (dont la combinaison avec le calcium est difficilement soluble), qui se forme en même temps que l'acide  $\alpha$ , transformant ce dernier en  $\alpha$ -naphtol par fusion avec de la potasse caustique :



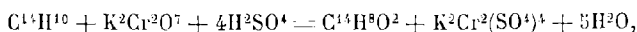
et nitrant ensuite le naphtol obtenu.

Le jaune de Martius teint la laine et la soie sans mordant dans tous les tons, depuis le jaune citron clair jusqu'au jaune d'or foncé.

Le *jaune de naphtol S, jaune acide S*, le sel sodique de l'acide dinitro- $\alpha$ -naphtol-sulfonique est obtenu par traitement de l'acide  $\alpha$ -naphtoltrisulfonique par l'acide azotique.

Le *jaune brillant* est le sel sodique de l'acide dinitro- $\alpha$ -naphtolmonosulfonique, qui résulte du traitement par l'acide azotique de l'acide  $\alpha$ -naphtoldisulfonique.

**Alizarine.** — L'alizarine,  $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\} C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ , qui était jusque dans ces derniers temps extraite de la racine de la garance, a été pour la première fois préparée synthétiquement, en 1868, par GRÄBE et LIEBERMANN par fusion de la bibromanthraquinone avec de la potasse caustique et précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique. Maintenant, on prépare d'abord généralement pour la grande industrie l'*anthraquinone* en oxydant l'anthracène (p. 242) par le bichromate de potassium :



et, à cet effet, on procède comme il suit :

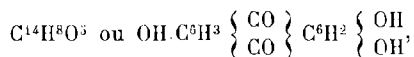
Dans une cuve en bois de 3 m<sup>3</sup> environ de capacité, dont l'intérieur est revêtu de plomb et qui est munie d'un agitateur, on porte à l'ébullition au moyen d'un courant de vapeur 1500 litres d'eau contenant la quantité nécessaire de bichromate de potassium; on supprime la vapeur, puis on introduit peu à peu 100 kg. d'antraçène pulvérisé et, agitant continuellement, on fait couler lentement (pendant 9 heures environ) la quantité nécessaire d'acide sulfurique étendu (à 30° B.). La réaction terminée, on écoule la solution d'alun de chrome, afin de transformer de nouveau en chromate l'oxyde de chrome précipité par de la chaux. L'*anthraquinone* se sépare sous forme d'une poudre grise, qu'après lavage et dessiccation on dissout dans l'acide sulfurique concentré, puis qu'on précipite avec de l'eau et que finalement on sublime à l'aide de vapeur d'eau surchauffée. Par traitement avec de l'acide sulfurique fumant (avec 30-40 p. 100 d'anhydride) à une basse température, on obtient l'acide monosulfonique, qui peut être séparé de l'acide disulfonique par cristallisation du sel de soude. Maintenant, dans une chaudière en fer cylindrique et horizontale, munie d'un agitateur, on introduit de l'antraquinone-monosulfonate de sodium avec 3 parties d'hydrate de soude, on ajoute une certaine quantité d'eau et de chlorate de potasse et on chauffe pendant plusieurs jours, à 180-200°. La masse fondue est ensuite dissoute dans l'eau et l'*alizarine* précipitée par décomposition au moyen de l'acide chlorhydrique de la combinaison de sodium formée. On lave bien le précipité et on le livre au commerce à l'état de pâte à 10-20 p. 100.

On distingue l'*alizarine à reflet bleu* et l'*alizarine à reflet jaune*. Tandis que la première est de l'alizarine assez pure, la dernière renferme les deux trioxyanthraquinones : l'*isopurpurine* et la *flavopurpurine*. L'alizarine se fixe directement sur laine, mais la teinte produite possède un ton légèrement rouge jaunâtre, comme cela a lieu pour les solutions de l'alizarine libre. Pour la teinture, cela n'a pas d'importance, l'alizarine n'y étant employée que sous forme de ses laques à coloration vive, telles que les laques d'alumine et de fer. Suivant la nature des métaux qui servent comme mordants, l'alizarine produit des tons tout à fait différents. Dans la teinture du coton et l'impression, on se sert presque exclusivement de la belle laque d'alumine rouge et de la laque de fer violet noirâtre; cette dernière, avec une intensité suffisante, paraît presque noire. La laque d'alumine trouve également emploi sur laine, et il en est de même de la laque de chrome brun-violet.

L'*alizarine* G1, *alizarine* FA, *flavopurpurine*, *acide oxyanthraflavique* :



que l'on prépare en fondant l' $\alpha$ -anthraquinone-disulfonate de sodium avec de la soude caustique et du chlorate de potassium, ainsi que l'*alizarine* GD ou *alizarine* RF, *isopurpurine*, *anthrapurpurine*, *acide oxyisoanthraflavique*,

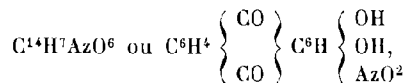


obtenue de la même manière avec le  $\beta$ -anthraquinone-disulfonate de sodium, formant des pâtes jaune-brun, qui teignent en rouge le coton mordané avec l'alumine.

La *purpurine*, trioxyanthraquinone, obtenue par chauffage de l'alizarine avec de

l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, est ainsi composée :  $C^{14}H^8O^5$  ou  $C^6H^4(CO)^2C^8H(OH)^2$ . Elle produit sur mordant d'alumine un beau rouge écarlate, qui offre beaucoup plus de reflet jaune que celui qui est produit avec l'alizarine.

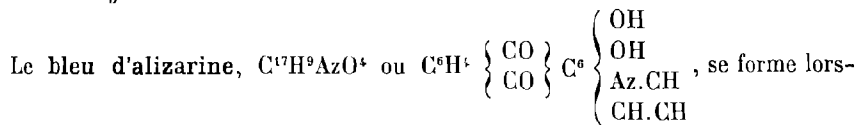
**L'orangé d'alizarine**, alizarine N,  $\beta$ -mononitroalizarine :



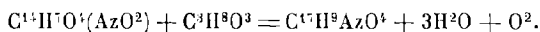
s'obtient en faisant agir des vapeurs nitreuses sur de l'alizarine étendue en couches minces dans une chambre close, ou bien en traitant par l'acide azoteux une solution d'alizarine dans le nitrobenzène.

Le **carmin d'alizarine**, *alizarine WS*, le sel sodique de l'acide alizarine-mono-sulfonique,  $C^{14}H^7O^4.SO^3Na$ , est obtenu en traitant l'alizarine par l'acide sulfurique concentré.

Le **bordeaux d'alizarine**, *tétraoxyanthraquinone*, *quinalizarine*, se forme lorsqu'on chauffe de l'alizarine avec de l'acide sulfurique très fumant. En oxydant le bordeaux au moyen du peroxyde de manganèse en solution sulfurique, on obtient l'*alizarine-cyanine*.



qu'on chauffe de la nitroalizarine avec de la glycérine et de l'acide sulfurique :



Le bleu d'alizarine se rencontre sous forme d'une pâte peu épaisse, violet brunâtre, contenant 10 p. 100 de matière colorante. La couleur est presque insoluble dans l'eau, elle se dissout avec une couleur bleue, mais assez difficilement, dans le benzène et dans l'alcool.

La solubilité du bleu d'alizarine dans une solution de disulfite de sodium offre une grande importance. Le *bleu d'alizarine S* ainsi obtenu contient pour 1 molécule de bleu 2 molécules de bisulfite de sodium :  $C^{17}H^9AzO^4.2NaHSO^3$ . On peut aussi, au lieu de dissoudre la matière colorante dans le bisulfite, faire passer jusqu'à saturation, dans une pâte de bleu d'alizarine à 10 p. 100, un courant d'acide sulfureux. — En traitant le bleu d'alizarine par l'acide sulfurique fumant, on obtient une combinaison de la couleur avec l'acide sulfurique.

Les *bleus de nitro* et d'*amidoalizarine* sont très appréciés.

Le **vert-bleu d'alizarine** se forme par l'action d'acide sulfurique très fumant (à 70 p. 100 d'anhydride) sur le bleu d'alizarine; c'est l'acide trioxyanthraquinoléine-quinone-sulfonique, par conséquent l'acide monosulfonique du bleu d'alizarine hydroxylé. — Chauffé à 120° avec de l'acide sulfurique ordinaire, le vert-bleu se transforme en **vert d'alizarine**, qui contient un acide sulfonique isomère à côté de la tétraoxyanthra-quinoléine-quinone. — Si l'on élève la température à 200°, il se forme le **bleu-indigo d'alizarine**, mélange de tétra et de pentaoxyanthra-quinoléine-quinone avec l'acide sulfonique du premier. Ces trois couleurs forment des combi-

naisons bisulfoniques solubles et sur mordant de chrome elles produisent des teintes très solides variant du bleu-indigo au vert.

Le **bleu d'anthracène** se forme par chauffage de la diorthonitroanthraquinone avec de l'acide sulfurique fumant.

**Vert de quinizarine.** — D'après l'indication de la ELBERFELDER FARBENFABRIK (1901), on chauffe à 190° 10 kg. de 1.4-dichloranthraquinone avec 100 kg. de paratoluidine, jusqu'à ce que la masse fondue ait pris une couleur vert pur, qui ne change plus si l'on continue de chauffer. Pour avoir la matière colorante ainsi formée, on verse la masse fondue dans de l'acide chlorhydrique dilué, ou on l'étend avec de l'alcool.

Pour préparer les *dérivés dihalogénés de l'acide diamidoanthraquinonedisulfonique*, d'après l'indication de la même fabrique (1901), on dissout 20 kg. de 1.5-diamidoanthraquinonedisulfonate de soude dans 10 hectol. d'eau tiède et l'on ajoute 50 kg. d'acide chlorhydrique à 15° B. En brassant vigoureusement, on introduit ensuite, sous forme d'un mince filet, une solution préparée avec 3,2 kg. de chlorate de sodium et 20 litres d'eau. La réaction est très rapide, la couleur passant du rouge jaunâtre au violet rougeâtre. Dès qu'il n'y a plus de chlore libre dans la dissolution, on précipite la combinaison chlorée par le sel marin ou une lessive de soude. Le dichlor-1.5-diamidoanthraquinone-disulfonate de soude ainsi obtenu se dissout dans l'eau chaude avec une couleur rouge et de sa dissolution il se sépare en aiguilles cristallines courtes, de couleur jaune rougeâtre. Les teintes sur la laine non mordancée offrent des tons rouge écarlate magnifiques; sur laine mordancée au chrome, on obtient des tons plus bleus très solides.

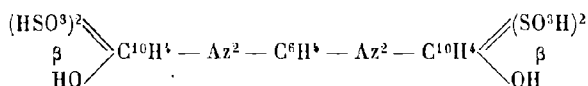
**Matières colorantes azoïques** <sup>1</sup>. — Les matières colorantes azoïques contiennent comme chromophore le groupe  $Az = Az$ , uni à deux noyaux benzéniques ou d'autres hydrocarbures aromatiques. Par l'introduction du groupe  $Az = Az$  dans des hydrocarbures, ou des combinaisons analogues (par exemple, l'anisol, le phénétol), il se produit d'abord des corps colorés n'offrant pas le caractère de véritables matières colorantes. Ce n'est que par l'introduction de groupes communiquant aux combinaisons azoïques des propriétés acides ou basiques, que ces corps acquièrent l'affinité pour la fibre. L'*azobenzène*, par exemple, n'est pas une matière colorante, bien qu'offrant une coloration intense; l'acide azobenzène-sulfonique a par contre de faibles propriétés colorantes. Mais d'un autre côté, par l'introduction de groupes auxochromes, comme les groupes hydroxyle (OH) et amide ( $AzH^2$ ), augmente beaucoup le pouvoir colorant et modifie la couleur.

Les matières colorantes azoïques les plus simples sont colorées en jaune. L'augmentation du nombre des groupes auxochromes et d'un autre côté l'accumulation de carbone dans la molécule rendent généralement la coloration plus foncée. Dans nombre de cas, celle-ci passe alors au rouge, puis au violet, dans d'autres cas au brun. Les couleurs azoïques bleues n'ont été obtenues jusqu'à présent que par

1. *Historique.* — Le brun de phénylène (triamidoazobenzène) de CABO et GRIESS (1867) est la première couleur azoïque qui ait été utilisée par l'industrie; en 1876, WIRT obtint la chrysoïdine; on prépara ensuite les couleurs azoïques acides et les naphthols y furent introduits par ROSSIN. Dans le milieu de l'année 1880, on fit connaître les couleurs pour coton directes et ensuite les couleurs azoïques teignant avec mordant, ainsi que la production de ces mêmes couleurs sur la fibre.

accumulation de plusieurs groupes  $Az = Az$  dans la molécule (couleurs di- ou tétra-azoïques).

Les matières colorantes qui indépendamment du groupe benzène ne contiennent pas d'hydrocarbure supérieur ne présentent généralement, d'après NIETZKI, que les couleurs jaunes, jaune-orange ou brun. Ce n'est que par l'introduction du reste de naphthaline qu'il se produit des matières colorantes rouges, et que par l'introduction répétée du reste on obtient des couleurs violettes et bleues. L'introduction de groupes tout à fait indifférents par eux-mêmes (comme par exemple, le groupe du méthoxyle :  $OCH^3$ ) peut également produire une profonde modification de la coloration. Les couleurs azoïques vertes contiennent un groupe  $AzO^2$ . La position relative des groupes chromophoriques joue également un rôle important. La combinaison :



est, par exemple, colorée en bleu, si les deux groupes  $Az = Az$  possèdent la position para dans le reste benzène qui les lie ; elle est au contraire rouge si ces groupes sont en position méta.

Les couleurs azoïques employées dans l'industrie sont en majeure partie des acides sulfonés, tandis que le nombre des couleurs azoïques basiques est assez restreint. Les corps amidoazoïques faiblement basiques ne se fixent que difficilement sur la fibre, ils deviennent cependant des couleurs basiques utilisables, si un deuxième groupe  $AzH^2$  est ajouté au groupe  $Az = Az$  dans le même noyau en position ortho. La chrysoïdine,  $C^6H^4 - Az^2 - C^6H^3(AzH^2)^2$ , remplit ces conditions. — Le second groupe voisin  $AzH^2$  rend la combinaison apte à former des sels fixes. Ces sels (monacides) possèdent, comme la base, une coloration jaune, avec laquelle la chrysoïdine se fixe sur la fibre. Les sels diacides sont colorés en rouge et ils sont décomposés par l'eau, ils se comportent par conséquent comme ceux de l'amidobenzène.

Les acides sulfoniques des combinaisons amidoazoïques ne semblent pas exister à l'état libre, du moins leur coloration permet de supposer qu'entre le sulfogroupe et le groupe basique il y a toujours une formation saline. Tandis que l'amidoazobenzène libre, par exemple, possède une couleur jaune, ses acides sulfonés offrent la coloration rouge des sels de l'amidoazobenzène. Si au contraire on sature le sulfogroupe par un alcali, le sel produit prend la coloration de l'amidoazobenzène libre.

Ces acides amidosulfoniques se comportent comme des matières colorantes acides ; ils colorent cependant toujours les fibres avec la couleur de leurs sels alcalins, ou avec celle de la base azoamidée libre. D'après cela, le sulfogroupe semble produire l'union avec la fibre.

Les couleurs tétraazoïques ou diazoïques renferment le groupe  $A = Az$  plus d'une fois dans la molécule.

Pour rendre plus facile à comprendre le *procédé de préparation* des corps en question, nous indiquerons tout d'abord quelques *procédés nouveaux*.

D'après CASELLA ET C<sup>ie</sup> (1900), on incorpore 1 partie d'acide amidonaphtolmonosulfonique dans 5 parties d'acide sulfurique ; au bout de quelque temps, l'acide disulfonique ainsi produit se sépare par cristallisation. La masse est versée sur de la glace, le tout est dissous par addition d'eau chaude et de la solution chaude l'acide

disulfonique est séparé, sous forme de petits cristaux, par addition de sel marin. L'acide amidonaphtoldisulfonique B (ou son sel de soude acide) ainsi préparé se réunit aussi en solution alcaline avec plusieurs molécules de combinaisons diazoïques. On diazote d'après le procédé usité, par exemple, 14,3 kg. d' $\alpha$ -naphtylamine. On écoule lentement en agitant la solution diazoïque dans une solution de 34 kg. de l'acide B (du sel de soude acide) refroidie avec de la glace et maintenue alcaline au moyen de carbonate sodique. La formation de la matière colorante monoazoïque a lieu instantanément; avec une quantité de liquide de 20 hectolitres environ, elle se sépare en partie, mais en ajoutant 40 kg. de lessive de soude à 30 p. 100, elle se dissout avec une couleur violet-rouge. Maintenant, on ajoute peu à peu en agitant et refroidissant avec de la glace la combinaison diazoïque de 9,3 kg. d'aniline. La couleur de la solution passe immédiatement au bleu; au bout de quelques instants, on ne peut pas retrouver d'aniline. On fait bouillir, on neutralise convenablement par l'acide chlorhydrique la lessive de soude employée et on traite par le sel marin.

Pour préparer des couleurs *triazoïques substantives*, d'après l'indication de la même société, on dissout 34,1 kg. d'acide amidonaphtoldisulfonique H (le sel de soude acide à 100 p. 100) dans 4 hectolitres d'eau en ajoutant 5 kg. de carbonate sodique, on précipite sous forme d'une pâte très divisée avec 30 kg. d'acide chlorhydrique à 21° B. et ensuite en agitant bien en copule avec la solution de diazodichlorbenzène, que l'on a obtenue en diazotant avec 6,9 kg. d'azotate une solution glacée de 16,23 kg. de dichloraniline ( $AzH^2 : Cl : Cl 1 : 2 : 3$ ) dans 300 kg. d'acide chlorhydrique à 7,3 p. 100. La matière colorante monoazoïque, qui s'est complètement séparée au bout de quelques heures sous forme d'un précipité brun, est mélangée intimement avec la solution de tétrazodiphényle correspondant à 18,4 kg. de *benzidine* et la pâte ainsi obtenue est délayée dans une solution glacée de 40 kg. de carbonate sodique dans 4 hectolitres d'eau, et le produit intermédiaire qui prend alors immédiatement naissance se sépare sous forme d'un précipité noir. Pour la combinaison en deuxième position, on ajoute ensuite la solution de 20 kg. de phénol dans 10 kg. d'ammoniaque à 14 p. 100 et 50 litres d'eau et, jusqu'à ce que la réaction soit achevée, on brasse pendant environ 20 heures à la température ordinaire. La matière colorante séparée sous forme d'un précipité vert foncé est ensuite isolée directement par filtration et desséchée, ce qui donne une poudre noir brunâtre, avec léger reflet bronzé. Elle est difficilement soluble dans l'eau froide, mais facilement soluble dans l'eau chaude avec une couleur verte; la solution dans l'acide sulfurique concentré est violet foncé. Les solutions alcalines étendues sont dichroïques, paraissant brun rougeâtre à la lumière transmise et vert bleuâtre à la lumière réfléchie. La couleur teint le *coton* non mordancé en bain neutre ou alcalisé par le carbonate sodique, ainsi que la *laine* et la *soie* en bain faiblement acide ou neutre et contenant du sel; les nuances obtenues sont un peu plus pures que celles du vert diamique, mais s'en rapprochent beaucoup. — On obtient des matières colorantes vertes analogues en remplaçant le phénol par l'acide salicylique; mais, dans ce cas, il est avantageux de combiner la matière colorante de l'acide H dichloranilique avec le produit intermédiaire déjà formé aux dépens de la combinaison tétrazoïque et d'une molécule d'acide salicylique et d'agiter pendant quelques jours, afin de terminer la réaction.



Pour préparer des *couleurs azoïques substantives*, les ELBERFELDER FARBENFABRIKEN (1901) copulent l'acide dioxydinaphtyléthylendiamine-disulfonique, résultant de l'action d'haloïdes éthyléniques sur l'acide 2-amido-5-naphtol-7-sulfonique, avec 2 molécules d'une combinaison diazoïque ou les quantités équivalentes de combinaisons tétrazoïques. Dans une solution de 50,4 kg. d'acide dioxydinaphtyléthylendiamine-disulfonique alcalisée avec du carbonate sodique, on verse en agitant avec soin une solution diazoïque préparée comme à l'ordinaire avec 21,4 kg. de paratoluidine. Après une agitation de plusieurs heures, la formation de la matière colorante est achevée. Maintenant on chauffe, on traite par le sel, on presse et on dessèche. La couleur teint le *coton* non mordancé en rouge écarlate en bain légèrement alcalin. On peut aussi diazoter à la manière ordinaire 30 kg. de paraamidoacétanilide et l'écouler dans une solution de 50,4 kg. d'acide dioxydinaphtyléthylendiamine-disulfonique mélangée avec un excès de carbonate sodique. La formation de la matière colorante commence immédiatement et elle est terminée après une agitation de plusieurs heures. On chauffe, on précipite au moyen du sel marin, on presse et on dessèche. La couleur obtenue teint le *coton non mordancé* en ton rouge bleuâtre clair. — On peut encore, à une solution de 50,4 kg. d'acide dioxydinaphtyléthylendiamine-disulfonique mélangée avec un excès de carbonate sodique, ajouter peu à peu une solution de chlorure de tétrazodiphényle préparée comme à l'ordinaire avec 18,4 kg. de *benzidine*. Après une agitation de plusieurs heures, on chauffe, on précipite par le sel la matière colorante formée, on la comprime et on la dessèche. Elle fournit sur *coton non mordancé* un violet clair. — On procède d'une manière analogue en employant d'autres combinaisons diazoïques ou tétrazoïques; à la place de 2 molécules de combinaison monoazoïque, on peut aussi employer 2 molécules d'une combinaison diazoïque ou d'un produit intermédiaire obtenu avec une combinaison tétrazoïque et avec une amine, un phénol, etc. — Dans le tableau suivant sont indiquées les colorations d'un certain nombre de représentants typiques du procédé dont il vient d'être question :

La couleur obtenue avec :		Teint le coton en :	
2 mol. de paratoluidine.....	}	Rouge écarlate.	
2 mol. de paramidoacétanilide.....		Rouge bleuâtre.	
2 mol. d' $\alpha$ -naphtylamine.....		Rouge violet.	
2 mol. de $\beta$ -naphtylamine.....		Rouge bleuâtre.	
4 mol. de benzidine.....		Violet.	
2 mol. du produit intermédiaire obtenu avec la benzidine et l'acide salicylique.....		+	
2 mol. du produit intermédiaire obtenu avec le benzène et l'acide 1,4-naphtionique.....		1 mol. d'acide dioxydinaphtyléthylendiamine-disulfonique.	Bordeaux.
2 mol. d'amidoazobenzène.....			Bordeaux.
			Rouge bleuâtre.

Pour préparer des *couleurs monoazoïques substantives*, les mêmes fabriques copulent des combinaisons diazoïques avec l'acide 2, 5, 7-amidonaphtolsulfonique substitué dans le groupe amide par le reste de benzoyle. 12,1 parties de paraxylidine sont diazotées comme à l'ordinaire en solution chlorhydrique au moyen de 6,9 parties d'azotite de sodium et la solution diazoïque ainsi obtenue est ajoutée dans une solution de 34,5 parties d'acide 2, 5, 7-benzoylamidonaphtolsulfonique, pendant

que, par addition de carbonate sodique, on maintient la réaction toujours alcaline. La matière colorante, qui se forme rapidement, est, après chauffage préalable à 60° environ, précipitée comme à l'ordinaire par addition de sel marin et isolée. Elle teint directement le coton non mordancé en ton rouge clair, très solide aux acides.

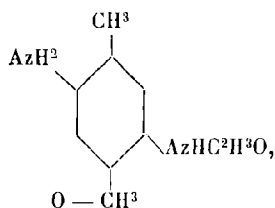
Pour préparer des *couleurs diazoïques*, les mêmes fabriques unissent les combinaisons tétrazoïques de la *benzidine* et de ses homologues et analogues avec des acides  $\alpha$ -naphtholdisulfoniques, périclornaphtholsulfoniques ou péricalkyloxynaphtholsulfoniques, et ensuite les produits intermédiaires ainsi obtenus avec le  $\beta^1\beta^4$ -amidonaphthol. 24,4 kg. de dianisidine sont transformés à la manière ordinaire en la combinaison tétrazoïque. Après que l'acide minéral en excès a été éliminé par l'acétate ou le carbonate de sodium, on verse en agitant avec soin une solution aqueuse concentrée du sel disodique de l'acide  $\alpha^1$ -naphthol- $\beta^2\beta^3$ -disulfonique; la formation du produit intermédiaire commence immédiatement et on l'achève en quelques heures, en ajoutant un peu de carbonate sodique. On ajoute ensuite une solution de 16,5 kg. de  $\beta^1\beta^4$ -amidonaphthol rendue alcaline au moyen de soude caustique, on brasse pendant 12 heures, on réchauffe, on traite par le chlorure de sodium, on presse et on dessèche. La matière colorante teint le coton non mordancé dans des tons bleu rougeâtre d'une grande pureté.

D'après les mêmes fabriques, on obtient d'excellentes *couleurs diazoïques secondaires* bleues, offrant une nuance analogue à l'indigo en unissant l'acide  $\alpha_1\alpha_1$ -phénylnaphtylaminesulfonique (qui peut être préparé par chauffage de l'acide  $\alpha_1\alpha_1$ -naphtylaminesulfonique avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline) avec les combinaisons diazoïques des produits amidoazoïques, qui résultent de l'action de composés diazoïques sur les acides  $\alpha_1\beta_2$ -et  $\alpha_1\beta_4$ -naphtylaminesulfoniques de CLÈVE. Le corps amidoazoïque préparé à la manière ordinaire avec 9,3 kg. d'aniline et 24,5 kg. d' $\alpha_1\beta_4$ -naphtylaminesulfonate de sodium est mis en suspension dans 3 hectolitres d'eau et mélangé, en refroidissant, avec 7 kg. d'azotite de sodium et 25 kg. d'acide azotique (à 20° B.). Après environ 12 heures d'agitation, la diazotation est achevée. Le corps diazoïque séparé ou isolé par filtration, lavé avec de l'eau et ensuite mis en suspension dans 2 hectolitres d'eau, puis introduit dans une solution de 29,9 kg. d'acide  $\alpha_1\alpha_1$ -phénylnaphtylaminesulfonique et de 35 kg. d'acétate de sodium dans 6 hectolitres d'eau. Après 12 heures d'agitation, on réchauffe à 40° environ et on alcalise avec du carbonate de sodium. La matière colorante se précipite alors à l'état cristallin. En bain acétique, elle teint la laine en belles nuances bleu clair, qui sont solides aux alcalis et à la lumière et se distinguent par une grande résistance au foulon.

Pour préparer des *couleurs triazoïques*, les mêmes fabriques diazotent à nouveau les couleurs amidoazoïques obtenues par la réunion de la combinaison diazoïque de l'acidyle-p-phénylëndiamine avec l'acide  $\alpha_1$ -naphtylamine- $\beta_3$ - ou  $\beta_4$ -sulfonique, ils réunissent avec une deuxième molécule d'un de ces acides, ils diazotent encore, copulent avec l'acide  $\beta_1$ -amido- $\alpha_3$ -naphthol- $\beta_4$ -sulfonique et éliminent finalement le groupe acidyle. 15 kg. d'acétylparaphénylëndiamine sont diazotés à la manière ordinaire avec 7 kg. d'azotite et la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique et ils sont ensuite ajoutés à une solution de 25 kg. du sel sodique de l'acide  $\alpha_1$ -naphtylamine- $\beta_3$ -sulfonique, mélangée avec un excès d'acétate de sodium. La copulation achevée, la couleur monoazoïque formée est convertie en son sel sodique par

addition d'une solution diluée de soude caustique ou carbonatée, et à la solution du sel on ajoute une solution de 7,5 kg. d'azotite de sodium et ensuite de l'acide chlorhydrique en excès. Après une agitation de plusieurs heures, la diazotation est achevée. La combinaison diazoïque est réunie suivant la manière ordinaire avec 25 kg. du sel sodique de l'acide  $\alpha_1$ -naphtylamine- $\beta_2$ -sulfonique, et la matière colorante obtenue est précipitée par salage et séparée par filtration. Afin de produire une nouvelle diazotation, la couleur est encore délayée avec de l'eau, refroidie, puis mélangée avec une solution de 7,25 kg. d'azotite, additionnée d'acide chlorhydrique en léger excès et brassée pendant plusieurs heures. La diazotation achevée, la combinaison diazoïque est ajoutée à une solution de 24 kg. d'acide  $\beta_1$ -amido- $\alpha_3$ -naphthol- $\beta_3$ -sulfonique contenant du carbonate sodique en excès. Lorsque la formation de la matière colorante est terminée, on précipite celle-ci par salage et on la sépare par filtration. Afin d'éliminer le groupe acétyle, on délaye la matière avec de l'eau chaude, puis on la mélange avec une solution de 60 à 70 kg. de soude caustique et l'on chauffe à l'ébullition pendant quelques instants. L'alcali en excès est ensuite neutralisé avec un acide minéral et la séparation de la couleur est complétée par une addition de sel. La couleur est séparée par filtration et desséchée. Elle teint le coton non mordancé en tons bleu clair, qui se distinguent par une très grande solidité à la lumière.

La BERLINER ACTIENGESSELLSCHAFT (1904) prépare, d'après le procédé suivant, une couleur diazoïque secondaire substantive bleu foncé : On diazote l'éther acétidiamidocrésolméthylique :

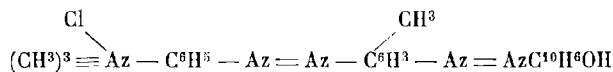


on combine avec l'acide 1-naphtylamine-6- ou 7-monosulfonique ou avec un mélange de ces deux acides), ou diazote de nouveau le composé amidoazoïque produit, on combine avec l'acide 2-naphthol-4-monosulfonique et du produit obtenu on sépare finalement le groupe acétyle. — On dissout, par exemple, 19,5 kg. d'éther acétidiamidocrésolméthylique dans 30 kg. d'acide chlorhydrique concentré et d'eau et, en refroidissant, on diazote avec 7 kg. d'azotite. On verse, en agitant, la combinaison diazoïque formée dans une solution refroidie de 24 kg. d'acide 1-naphtylamine-6 sulfonique. La formation du corps amidoazoïque étant achevée, on acidifie sa solution jaune brun avec 48 kg. d'acide chlorhydrique concentré, ce qui produit un précipité de couleur foncée très divisé. Après avoir de nouveau refroidi, au moyen de glace projetée sur la masse, on diazote en ajoutant une solution de 7,5 kg. d'azotite et ensuite on verse le composé diazoïque dans une solution de 27 kg. de 2-naphthol-6-sulfonate de sodium et de 22 kg. de carbonate sodique. On laisse reposer pendant 12 heures environ, on réchauffe ensuite peu à peu à 50° environ et par salage on précipite la matière colorante. Pour séparer de la couleur ainsi obtenue le groupe acétyle, on délaye dans de l'eau les tourteaux sortant de la presse et on chauffe

avec une lessive de soude caustique diluée. — La couleur donne directement sur coton non mordancé dans un bain contenant du savon et du sel des tons bleu foncé. En diazotant *sur la fibre* et développant avec le  $\beta$ -naphthol, on obtient des teintes bleu-indigo très solides.

D'après l'indication des HÖCHSTER FARBWERKE (1899), les matières colorantes qui sont obtenues par copulation de l'acétylacétanilide (des acétylacét-o et-p-toluide, — xylide) avec des couleurs amido-ammonium-azoïques diazotées, offrent la remarquable propriété de teindre le coton à côté de la laine en bain acide avec une uniformité parfaite. Les teintes varient du jaune au rouge-orangé. Le produit formé de la base amido-ammonium (diazotée) + m-toluidine (diazotée) + acétyl-acétanilide se distingue par une belle coloration verte. Les groupes alkylés dans le reste de phényle de l'anilide n'influencent que très peu les nuances. Pour préparer ces matières colorantes, on dissout dans 150 litres d'eau environ, par exemple, 77 kg. de chlorhydrate de métatriméthylammoniumphénylazo- $\alpha$ -naphtylamine (obtenue par l'action du métaamidophényltriméthylammonium diazoté sur l' $\alpha$ -naphtylamine) et on diazote par addition des 2,4 kg. d'acide chlorhydrique et 0,69 kg. d'azotite. On verse la solution diazoïque dans de l'eau tenant en suspension 1,9 kg. d'acétylacétanilide en poudre fine et additionnée de 3 kg. d'acétate de sodium. L'acétylacétanilide entre alors peu à peu en dissolution. Au bout de quelque temps, on réchauffe et on traite par le sel. La matière colorante se forme également lorsqu'on verse en agitant dans la solution diazoïque l'acétylacétanilide dissoute à l'aide de la quantité équivalente (1 mol.) de lessive de soude caustique étendue et mélangée avec la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la neutralisation complète.

Le rouge janus des mêmes fabriques résulte de l'union de la base-ammonium avec la métatoluidine et le  $\beta$ -naphthol; il a par suite la constitution suivante :

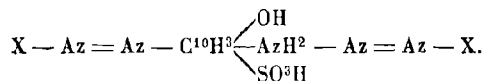


Le bleu et le vert janus contiennent un reste de diazosafrafrine.

Pour produire des couleurs azoïques sur la fibre, on applique des couleurs coton teignant directement et contenant des groupes  $\text{AzH}^2$ , puis on les diazote sur la fibre au moyen d'un bain acide contenant de l'acide azoteux et en les introduisant ensuite dans la dissolution d'un phénol ou d'une amine ( $\alpha$ -et- $\beta$ -naphthol, naphtylamine, etc.), on produit une nouvelle couleur. Ou bien la fibre est imprégnée avec une solution alcaline de  $\beta$ -naphthol, puis séchée. Dans ce cas, le naphthol semble former avec la fibre du coton, comme le tannin, une combinaison peu stable. En introduisant ensuite la fibre dans la solution d'un corps diazoïque neutralisée avec de l'acétate de sodium ou de la craie, on développe la couleur. La *paranitroaniline*, ainsi que la dianisidine et la metanitriline sont surtout importantes pour cet usage.

On peut, par exemple, d'après l'indication de la BADISCHE ANILINFABRIK, produire de la manière suivante sur coton et sur soie des couleurs bleues, vert bleuâtre ou noires : on plaque ou on applique par teinture des matières colorantes monoazoïques primaires de l'acide  $\alpha, \alpha_4$ -amidonaphthol- $\alpha$ -monosulfonique et le tissu ainsi préparé est, après séchage, passé dans une solution acide di- ou tétraazoïque. L'action des com-

binaisons diazoïques sur les couleurs monoazoïques précédentes conduit à des matières colorantes qui sont composées d'après le schéma suivant :



On a trouvé que les matières colorantes déjà noir foncé développées sur la fibre, comme il vient d'être dit, avec des solutions tétraazoïques (tétrazodiphényle, tétrazoditolyle, etc.) contiennent encore un groupe diazoïque libre, qui, s'il n'est pas détruit par le savon, peut former une autre combinaison, en produisant de magnifiques colorations. 25, 100 ou 200 gr. de la matière colorante en solution acide, préparée avec une molécule de la combinaison diazoïque de la paradichloraniline et une molécule de l'acide  $\alpha, \alpha$ -amidonaphtol- $\alpha$ -sulfonique sont dissous dans 10 litres d'eau additionnés de 5, 20 ou 40 gr. de soude caustique; le tissu à teindre est foulardé avec cette dissolution et, après séchage, il est passé dans une solution d'acétate de tétrazodiphényle à 1 p. 100 environ; lorsque la formation de la matière colorante est achevée, ce que l'on reconnaît lorsqu'un échantillon du tissu ne déteint plus en violet dans une solution de soude à 2,5 p. 100 chauffée à 60-70°, on introduit le tissu, après lavage, dans une solution de  $\beta$ -naphtol contenant par litre 15 gr. de  $\beta$ -naphtol, 50 gr. d'huile pour rouge turc et 2,5 gr. d'hydrate de soude. La combinaison est très rapide, elle est achevée au bout de 1 à 2 minutes. Il est facile de reconnaître qu'elle est terminée au passage de la couleur du noir verdâtre au violet-noir.

Parmi les innombrables matières colorantes azoïques que l'on connaît déjà actuellement, nous mentionnerons encore les suivantes :

**Amidoazobenzène**,  $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 Az H^2$ . — De l'aniline est mélangée avec de l'acide chlorhydrique et de l'azotite de sodium en quantité seulement suffisante pour en transformer un tiers en amidoazobenzène, qui, avec un peu de chlorhydrate d'aniline, reste dissous dans l'aniline en excès. Lorsque la transformation en amidoazobenzène, accélérée par un léger chauffage, est achevée, on sature l'aniline en excès avec de l'acide chlorhydrique dilué, de façon que le chlorhydrate d'amidoazobenzène, difficilement soluble, se sépare. Ce dernier était autrefois employé comme matière colorante jaune. En le traitant par l'acide sulfurique fumant, il se forme les couleurs jaunes suivantes :

*Acides amidoazobenzène-monosulfonique*,  $H^2SO^3.C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4AzH^2$ , et *amidoazobenzène-disulfonique*,  $H^2SO^3.C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3AzH^2SO^3H$ . Le sel de soude de l'acide disulfonique se rencontre dans le commerce sous le nom de **jaune solide** ou **jaune acide**.

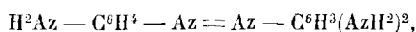
L'*acide diméthylamidoazobenzène-sulfonique*,  $H^2SO^3 - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 - Az (CH^3)^2$ , est obtenu par l'action de la diméthylaniline sur l'acide diazobenzène-sulfonique. Le sel de sodium, la **tropéoline D**, **orangé 1H** ou **hélianthine**, teint la laine et la soie en une belle couleur orange, qui toutefois est très sensible aux acides.

La **tropéoline O**, l'acide sulfonique,  $HSO^3 - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 (OH)^2$  obtenu par traitement au moyen de l'acide sulfurique du dioxyazobenzène (résultant de l'action du diazobenzène sur la résorcine), teint la soie et la laine, en bain acide, en une belle couleur jaune d'or.

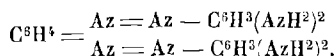
On obtient l'acide *phénylamidoazobenzène-sulfonique*,  $\text{HSO}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4\text{AzHC}^6\text{H}^5$ , en faisant agir l'acide para-diazobenzène-sulfonique sur une solution alcoolique acide de diphénylamine. Le sel sodique : **tropéoline 00**, **orange IV**, teint la soie et la laine en une belle couleur orange.

On prépare la **chrysoïdine**,  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)^2$ , en mélangeant des quantités équivalentes de chlorhydrate de diazobenzène et de méta-phénylènediamine en solution. La matière qui se sépare par cristallisation teint en jaune le coton mordancé au tannin.

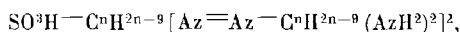
Le **brun de Bismarck**, *brun de phénylène, vésuvine, brun de cuir*, résulte du traitement de la métaphénylènediamine par l'acide azoteux. Le chlorhydrate du triamidoazobenzène :



est un élément de la matière colorante. D'après NIETZKI, le brun de Bismarck du commerce se compose essentiellement de :



Suivant OEHLER (1890), on considère comme acides sulfonés du brun de Bismarck les matières colorantes azoïques de la formule générale :



qui se produisent par l'action d'acides sulfoniques diazotés de métadiamines aromatiques sur deux molécules d'une diamine. Ils se distinguent en ce qu'ils teignent en brun, en bain alcalin, le coton non mordancé. — On obtient aussi avec le brun Bismarck des *matières colorantes tétraazoïques*. A la combinaison tétraazoïque de l'acide benzidine-disulfonique correspondant à une teneur de 10 kg. d'azolite, on ajoute, par exemple, 10 kg. d'une solution chlorhydrique d' $\alpha$ -naphtylamine, on acidifie le mélange avec de l'acétate de sodium et l'on introduit le produit intermédiaire formé dans une solution de 40 kg. de pâte de brun de Bismarck à 50 p. 100 dans 1 hectolitre d'eau. Après avoir alcalisé avec du carbonate sodique, on fait bouillir, et, après filtration, on sépare à l'aide du sel marin la matière colorante entrée en dissolution.

Parmi les plus importantes *matières colorantes azoïques dérivées du naphtol*, nous mentionnerons les suivantes :

L'**orangé I**, *tropéoline 000*, n° 2, le sel sodique de l'acide benzène-azo- et  $\alpha$ -naphtol-sulfonique,  $\text{HSO}^3\text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH}$ , est obtenu par l'action de l'acide paradiazobenzène-sulfonique sur l' $\alpha$ -naphtol. Il teint la laine et la soie en orange, en bain acide, mais il est très sensible aux alcalis.

L'**orangé II**, *tropéoline 000*, n° 1,  $\text{HSO}^3\text{C}^6\text{H}^4 - \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH}$ , préparé avec l'acide paradiazobenzène-sulfonique et le  $\beta$ -naphtol, teint la laine et la soie en une belle couleur orange et est solide aux alcalis.

**Ponceau**. — L'acide  $\beta$ -naphtol-disulfonique G donne avec les combinaisons diazoïques de la série benzénique des matières colorantes jaune-orangé et les combi-

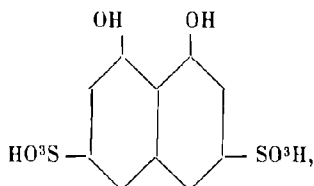
naisons correspondantes de la naphthaline des couleurs rouge-écarlate; il se forme, en outre, avec l'acide sulfonique R et la combinaison diazoïque de la série du benzène des matières colorantes rouges, dont l'intensité de coloration croit en général avec la grandeur moléculaire. Le dernier acide produit avec les composés diazoïques des xylènes, ainsi qu'avec les homologues supérieurs du benzène des couleurs rouge-écarlate qui, sous la dénomination de *ponceau* R, RR, RRR et G, sont très employées dans la teinture de la laine. L' $\alpha$ -diazonaphtaline donne avec l'acide R,  $C^{10}H^7 - Az = Az - C^{10}H^4 < \begin{matrix} OH \\ (HSO^3)_2 \end{matrix}$ , un rouge bordeaux foncé : *bordeaux* B.

Sous le nom de **jaune d'alizarine** (Höchst), on comprend des matières colorantes pour mordants dérivées des nitrodiazobenzènes isomères et de l'acide salicylique. La combinaison para (R) teint en jaune-orangé, la combinaison méta (GG) en jaune pur; ces couleurs sont surtout employées dans l'impression des indiennes.

Le **jaune d'anthracène** (CASELLA) est une matière colorante jaune pour mordant, obtenue par copulation de la thioaniline tétrazotée et de ses analogues avec 2 mol. d'acide salicylique.

L'**azofuchsine** (Elberfeld) est la couleur azoïque de l'acide dioxynaphtaline-sulfonique; elle est employée comme succédané de la fuchsine acide.

**Chromotropes.** — Ce sont des matières colorantes azoïques dérivées de l'acide dioxynaphtaline-disulfonique :

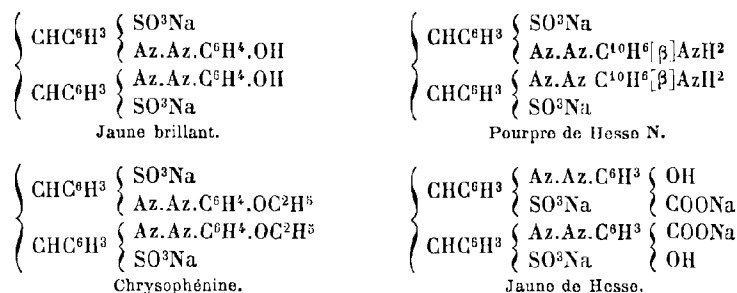


désigné sous le nom d'*acide chromotropique*, acide qui se forme par fusion d'un acide  $\alpha$ -naphtol-trisulfonique, lequel est obtenu par nitration de l'acide naphthaline-trisulfonique, réduction et substitution de l'hydroxyle au groupe amide. On peut aussi obtenir l'acide chromotropique en diazotant et faisant bouillir l'acide amidonaphtol-disulfonique H. Les couleurs azoïques obtenues avec cet acide possèdent la propriété de modifier profondément leur coloration au contact des mordants métalliques. La couleur préparée avec le diazobenzène donne, par exemple, sur laine en bain acide un beau rouge éosine; les mordants alumineux font passer la coloration au violet, les chromates au bleu-noir foncé.

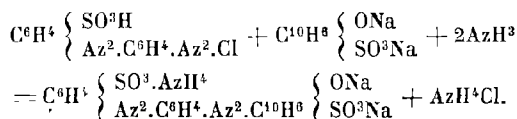
1 molécule d'acide diamidostilbén-disulfonique donne les matières colorantes suivantes avec :

2	molécules de phénol.....	<b>Jaune brillant</b>
2	— de $\beta$ -naphtylamine.....	<b>Pourpre de Hesse N.</b>
2	— d'acide naphthionique.....	<b>Pourpre de Hesse P.</b>
2	— d'acide naphtylamine-monosulfonique.....	<b>Pourpre de Hesse D.</b>
2	— d'acide salicylique.....	<b>Jaune de Hesse.</b>
1	— d' $\alpha$ -naphtylamine et 1 mol. de $\beta$ -naphtol.....	<b>Violet de Hesse.</b>

En éthylant le jaune brillant, on obtient la **chrysophénine** :



Pour préparer l'écarlate de crocéine, on diazote 50 kg. d'acide amidoazobenzène-monosulfonique avec de l'acide chlorhydrique et de l'azotite de sodium. On introduit l'acide diazobenzène-sulfonique dans une solution de 75 kg. d'acide  $\beta$ -naphтол- $\alpha$ -sulfonique dans 5 hectolitres d'eau et 140 kg. d'ammoniaque à 10 p. 100 :



Si à la place de l'acide sulfonique on emploie l'amidoazobenzène libre, la matière colorante offre un ton un peu plus jaune. Les homologues de l'amidoazobenzène donnent des matières colorantes rouge-bleu, le diazobenzène et ses homologues des matières colorantes jaune rougeâtre, l' $\alpha$ -diazonaphtaline une couleur rouge-bleu, la  $\beta$ -diazonaphtaline une couleur rouge brique.

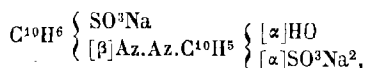
**Écarlate de Biebrich.** — En faisant agir le diazobenzène sur le  $\beta$ -naphтол, on obtient le tétrazobenzène- $\beta$ -naphтол, dont l'acide disulfonique :



est aussi obtenu avec l'acide diazobenzène-disulfonique et le  $\beta$ -naphтол. La matière colorante (le sel sodique de l'acide diazobenzène-disulfonique), qui contient aussi de l'acide monosulfonique, teint la laine et la soie en rouge cochenille.

La crocéine 3 B, dérivée de l'acide diazobenzène-sulfonique et de l'acide  $\alpha$ -monosulfonique du  $\beta$ -naphтол, est encore plus belle que l'écarlate de Biebrich. — La crocéine brillante (CASELLA) dérive de l'acide G-disulfonique et du diazobenzène.

L'écarlate brillant double G,  $\text{C}^{10}\text{H}^6 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^3\text{Na} \\ [\beta]\text{Az. Az.}[\alpha]\text{C}^{10}\text{H}^6[\beta]\text{OH} \end{array} \right.$  s'obtient avec la combinaison diazoïque de l'acide  $\beta$ -naphtylamine-monosulfonique et le  $\beta$ -naphтол; il teint la laine en rouge-jaune en bain acide. Si, à la place du  $\beta$ -naphтол, on emploie l'acide  $\alpha$ -naphтол-monosulfonique, on obtient l'écarlate double S,



qui teint la laine en rouge écarlate en bain acide.



Le noir laine,  $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^2Na \\ Az.Az.C^6H^3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} SO^2Na \\ Az.Az.C^{10}H^6. AzH^4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ C^6H^4 \end{array} \right\}$ , couleur azoïque

noir-bleu, est obtenu par l'ACTIENGESELLSCHAFT de Berlin, en copulant la paratolyl- $\beta$ -naphthylamine avec la combinaison diazoïque de l'acide azobenzène-disulfonique. La paratolyl- $\beta$ -naphthylamine est dissoute dans 20 fois son poids d'alcool et mélangée avec la quantité équivalente d'acide chlorhydrique à 20° B. On introduit ensuite la quantité équivalente d'acide diazobenzène-disulfonique, et alors l'acide libre de la matière colorante se forme. On précipite ce dernier par le sel marin, on filtre et on lave jusqu'à ce que le liquide filtré s'écoule incolore. Le résidu est ensuite repris par une solution de soude, la solution obtenue est filtrée et la matière colorante précipitée par le sel marin, qui la sépare en lamelles cristallines très minces. On filtre celles-ci, on les presse et on les dessèche. La couleur teint la laine en noir-bleu en bain acide.

Le rouge Congo  $\left[ C^6H^4.Az.Az.C^{10}H^6 \left\{ \begin{array}{l} AzH^2 \\ SO^2Na \end{array} \right\} \right]^2$  est une des nombreuses couleurs azoïques de la benzidine. On le prépare avec la benzidine et l'acide naphthionique; il teint le coton en rouge-écarlate, mais il est bleui par les acides faibles.

La benzopurpurine 4 B, obtenue avec le tétrazo-*o*-ditolyle et l'acide naphthionique, teint le coton en un beau rouge. Les matières colorantes préparées avec la benzidine et les acides sulfoniques de la  $\beta$ -naphthylamine, etc., sont aussi importantes. CASELLA et les ELBERFELDER FARBENFABRIKEN livrent au commerce un très grand nombre de belles couleurs de benzidine.

*Matières colorantes sulfurées.* — Parmi les matières colorantes renfermant du soufre, la plus connue est le bleu de méthylène.

**Bleu de méthylène.** — Le bleu de méthylène,  $Az \begin{array}{l} < C^6H^3 - Az = (CH^3)^2 \\ > S \\ < C^6H^3 - Az = (CH^3)^2 Cl \end{array}$ , est le

chlorhydrate ou le sel double de chlorure de zinc de la tétraméthylthionine. D'après H. CARO, on transforme la diméthylaniline par l'azotite de sodium en nitrosodiméthylaniline, on réduit celle-ci par l'hydrogène sulfuré en amidodiméthylaniline, qui enfin est oxydée par le perchlorure de fer. On peut aussi oxyder d'abord et ensuite traiter par l'hydrogène sulfuré. De la solution bleu magnifique, on précipite la matière colorante par le sel marin et le chlorure de zinc. Ou bien la nitrosodiméthylaniline est dissoute dans l'acide sulfurique à 1,4 de densité et transformée par le sulfure de zinc en la leucobase du bleu de méthylène et celle-ci est oxydée (*bleu d'éthylène*). Le bleu de méthylène se distingue par son beau ton bleu avec reflet verdâtre et sa fixité au savon et à la lumière. Il se dissout facilement dans l'eau, teint directement le coton sans mordant et se distingue du bleu d'aniline en ce que, quand on le fait bouillir avec un alcali caustique, il dégage de la diméthylaniline reconnaissable à son odeur.

La préparation du bleu de méthylène comprend, d'après MÜLLHAUSER : 1° la préparation de la solution de nitrosodiméthylaniline; 2° la sulfuration; 3° l'oxydation; 4° la précipitation et 5° la filtration.

*Préparation de la solution de nitrosodiméthylaniline.* — On commence par préparer la solution chlorhydrique de diméthylaniline et la solution d'azotite de sodium. Dans chacune des trois cuves à couleur brute, on verse 12 hectolitres d'eau.

On ajoute ensuite une solution préparée d'avance de 10 kg. de diméthylaniline et 1 ballon d'acide chlorhydrique (à 20° B.), dont il est convenable de faire le mélange dans un vase émaillé, en délayant la diméthylaniline dans l'acide chlorhydrique préalablement étendu avec 50 litres d'eau. Pour préparer la *solution d'azotite de sodium*, on verse, dans chacun des vases correspondant aux 3 cuves à couleur brute et munis de robinets de vidange, 6,6 kg. d'azotite de sodium (à 98 p. 100) et environ 150 kg. d'eau. Au bout de 12 heures environ, on ouvre le robinet du vase à azotite et on laisse couler la solution pendant 2 heures dans un tube à entonnoir, qui descend jusqu'au fond de la cuve. Avant le nitrosage, la solution doit avoir une température de 8° à 9° environ, et après elle est de 10-12°. En été ou en hiver, on règle la température avec de la glace ou de la vapeur. Il faut pendant l'opération agiter continuellement; lorsqu'elle est terminée, on ajoute encore deux ballons d'acide chlorhydrique dans chaque cuve.

*Sulfuration.* — La sulfuration a pour but d'expulser l'acide azoteux en excès, de réduire en amine la combinaison nitrosique et de saturer le liquide sulfuré. On emploie pour dégager l'hydrogène sulfuré de la charrée de soude tout à fait fraîche et humide. Deux pleins seaux de charrée, ayant alors un poids net d'environ 35 kg. chacun, sont nécessaires pour l'expulsion de l'acide azoteux des 3 cuves. On ajoute dans chaque cuve, à l'aide d'une pelle, un tiers de seau de charrée, ce qui donne lieu au développement d'une écume vert-jaune, et lorsqu'on en ajoute un second tiers, il se dégage les vapeurs rouge-jaune de l'acide azoteux, qui est déplacé par l'acide sulhydrique se dissolvant dans l'eau. Ces opérations sont effectuées au milieu d'une agitation continue et elles durent environ 5 minutes. Le liquide sent alors l'hydrogène sulfuré.

Avant la réduction, on ajoute encore dans chaque cuve 2 autres ballons d'acide chlorhydrique, et on commence ensuite l'addition de la charrée. Chaque cuve reçoit à des intervalles de 1 heure 1/2 à 2 heures, 4 à 5 seaux de sulfure. Chaque fois qu'on ajoute un seau de charrée (ce qui dure environ 2 minutes) on maintient toujours l'agitateur en mouvement, afin de disséminer uniformément la charrée à la surface du fond. Il faut procéder avec précaution, parce que la masse déborde facilement, ce que cependant on peut empêcher en arrêtant de temps en temps l'agitateur. Après l'introduction de la charrée, on laisse l'agitateur en repos, de façon que le dégagement de l'hydrogène sulfuré ait lieu tranquillement et lentement, et qu'il puisse plus se dissoudre que se dégager. La réaction est ordinairement terminée après l'introduction du quatrième seau. Une bande de papier à filtrer, plongée dans le liquide, doit alors ne plus laisser paraître le bord jaune nitrosé caractéristique. On abandonne la masse à elle-même jusqu'au lendemain et on ajoute encore, suivant que la réduction et la saturation par l'hydrogène sulfuré sont plus ou moins avancées, 1/2 ou 1 seau de charrée, afin de produire un nouveau dégagement de gaz. — Après l'addition de la charrée, la solution est d'un blanc laiteux; elle contient surtout : du chlorhydrate d'amidodiméthylaniline et de petites quantités d'une base sulfurée, composés qui tous les deux donnent la matière colorante bleue, en outre du soufre précipité et le résidu de la charrée, avec un peu de sulfure non attaqué, qui est la cause des troubles qui se produisent dans l'extraction de la matière colorante, et dont il sera question plus loin. Pendant la sulfuration, la masse passe par une série de colorations, qui permettent de conclure que non seulement la diamine

est réduite, mais encore qu'il se produit une matière colorante qui est réduite en partie à l'état de blanc de méthylène et dont l'autre partie est transformée en rouge de méthylène par une sulfuration plus élevée.

*Oxydation.* — Pour produire l'oxydation, on ajoute au liquide sulfuré une solution de perchlorure de fer à 1,16-1,17 de densité, ce qui correspond à une teneur de 20 à 21 p. 100 en  $\text{Fe}^3\text{Cl}^6$ . On ajoute de la solution de perchlorure de fer jusqu'à disparition complète de l'odeur d'hydrogène sulfuré et qu'il y ait un léger excès de perchlorure de fer. Quatre ballons de 70 kg. de perchlorure de fer ayant la densité indiquée suffisent ordinairement pour l'oxydation. La masse oxydée doit paraître d'un bleu foncé; si elle est rouge-bleu, il faut encore l'oxyder. Il arrive parfois que le liquide mélangé de perchlorure de fer dégage de nouveau au bout de quelque temps de l'hydrogène sulfuré; dans ce cas aussi, on ajoute encore un peu de perchlorure de fer. Ces particularités, qui peuvent se présenter de temps à autre, proviennent soit d'une introduction irrégulière de la charrée, soit d'un brassage insuffisant.

*Précipitation.* — Lorsque les solutions sont complètement oxydées, on précipite la matière colorante. Dans chaque cuve on ajoute en agitant 180 kg. de sel gemme. La matière colorante n'est alors que partiellement précipitée; pour achever la précipitation, on ajoute encore dans chaque cuve environ 15 kg. de chlorure de zinc à 1,5 de densité.

*Filtration.* — Pendant la filtration, on agite continuellement; l'opération dure 2 ou 3 heures environ. La couleur brute reste sur le filtre, et le liquide rouge est recueilli dans une cuve placée au-dessous de ce dernier. Dans la cuve à couleur il reste encore un résidu; on le puise dans une cuvette en bois, où on le lave avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne cède plus de couleur. L'extrait aqueux est ultérieurement versé avec la couleur brute dans la cuve à extraction; le résidu est rejeté. On brasse la couleur brute avec une spatule en bois, afin de favoriser l'égouttage, et lorsque celui-ci est terminé, la couleur est prête pour l'extraction. Cette couleur brute se compose de *bleu de méthylène*, de résidu de charrée, de soufre coloré par du bleu de méthylène et de résidu de sel gemme.

*Traitement du liquide filtré :* Le liquide filtré rouge est traité pour *couleur de zinc*. A cet effet, on délaye en une bouillie 36 kg. de poudre de zinc avec un peu d'eau; chaque cuve reçoit par conséquent 12 kg. de zinc. La pâte métallique est introduite à l'aide d'une cuiller en fer, en ajoutant dans chaque cuve, pendant que l'on agite vivement, une pleine cuiller toutes les 10 minutes. Le liquide travaille et écume, des courants d'hydrogène sulfuré se dégagent. On introduit du zinc jusqu'à ce que la masse soit devenue incolore. Maintenant, agitant avec beaucoup de soin, on ajoute encore dans chaque cuve un ballon = 70 kg. de perchlorure de fer; il se produit alors une solution bleu foncé, de laquelle, par suite de la présence de sel marin et de chlorure de zinc, le bleu se sépare immédiatement et sans aucune autre addition. Le contenu des cuves bien pressé est filtré. Le liquide s'écoule et la couleur au zinc reste sur le filtre.

*Traitement de la couleur brute :* On remplit d'eau la cuve à dissolution et à l'aide de vapeur on la chauffe à 24°. Dans l'eau, mélangée avec 18 kg. environ de perchlorure de fer, on introduit la couleur brute de six cuves; on brasse jusqu'à saturation complète de l'eau par la matière colorante et les sels adhérents, on laisse

déposer et pour que la clarification soit plus parfaite, on répand encore à la surface de la solution colorée quelques poignées de sel marin. Après un repos de 12 heures environ, on décante sur un filtre à l'aide d'un siphon la liqueur colorée. Au bout de 2 autres heures, tout le liquide filtré se trouve dans la cuve placée au-dessous. Lors de la filtration de la solution, il est convenable de faire couler les premières portions troubles sur un second filtre qui se trouve également au-dessus de la cuve; aussitôt que la solution est claire, on filtre sur l'autre filtre. Le liquide est maintenant précipité complètement par 200 kg. de sel marin pur, et 30 kg. de chlorure de zinc. Lorsqu'on s'est assuré qu'il en est ainsi par l'essai au papier, on filtre immédiatement sur un filtre placé plus bas. Avant de laisser couler la couleur sur le filtre, on la fait passer à travers un tamis fin, afin de retenir les particules grossières de sel marin. Enfin, on laisse la matière colorante s'égoutter complètement.

La cuve à extraction est ensuite de nouveau remplie d'eau en vue d'une nouvelle opération; son contenu est chauffé à 24° et mélangé avec 18 kg. de perchlore de fer. Le résidu retenu par le filtre est également ajouté dans la cuve et le tout est traité exactement comme pour le premier extrait. A la troisième extraction, on n'ajoute que 9 kg. de perchlore de fer, et on procède du reste comme pour la première. Comme tous les sels sont maintenant éliminés, cet extrait donne la couleur la plus belle, la plus intense et la plus pure. C'est surtout le rouge de méthylène qui manque dans cet extrait. Lorsque la couleur rend beaucoup, on peut dans certaines circonstances faire encore un quatrième extrait; cependant, trois sont ordinairement suffisants. Le résidu retenu par le filtre, lors de la dernière extraction, et celui qui reste dans la cuve sont introduits dans la cuve à coction, où on les désagrège par l'acide chlorhydrique.

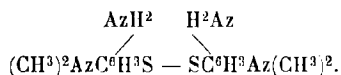
La *cuve à coction* est remplie à moitié avec de l'eau, le contenu bien brassé est mélangé avec 15 kg. d'acide chlorhydrique et porté à l'ébullition. Le liquide d'abord bleu intense devient bleu pâle et quelquefois incolore. De l'acide azoteux se dégage. Aussitôt que la masse est en ébullition, on ajoute 30 kg. de perchlore de fer et on filtre immédiatement dans une cuve placée plus bas. Le but de la coction est de réduire le bleu de méthylène précipité sur le soufre très divisé ou y adhérent. Le liquide filtré est encore oxydé dans la cuve inférieure avec 8 kg. de perchlore de fer, et ensuite précipité avec environ 150 kg. de sel gemme et 30 kg. de solution de chlorure de zinc. Si le résidu resté dans la cuve à coction n'était pas encore tout à fait désagrégé, ce qui se présente rarement, il faudrait faire un second extrait, mais alors ne remplir la cuve qu'au quart avec de l'eau, pour procéder ensuite comme il a été dit précédemment.

La *couleur au zinc* de six cuves est versée dans la cuve à coction, et elle est délayée avec de l'eau froide. On laisse ensuite reposer le liquide pendant 12 heures et on le filtre dans la cuve placée au-dessous. Le liquide filtré est précipité avec 10 kg. de perchlore de fer, 150 kg. de sel gemme et 30 kg. de solution de chlorure de zinc, et il est ensuite filtré. Le résidu retenu par le filtre retourne dans la cuve. Celle-ci est remplie au quart avec de l'eau, et on procède ensuite comme précédemment, mais on ne précipite qu'avec 40 kg. de sel et 6 kg. de solution de chlorure de zinc. Cependant, on ne fait pas généralement le deuxième extrait de la couleur au zinc et on travaille de façon que, lorsque la couleur cuite passe de la cuve à couleur brute dans la cuve à coction, on ait précisément terminé le premier

extrait de la couleur au zinc. De cette façon, le résidu de la couleur au zinc est traité avec la couleur cuite, ce qui est tout à fait convenable.

D'après le traitement des matières colorantes brutes, on obtient trois sortes de carmins purs : la *couleur pure*, la *couleur au zinc* et la *couleur cuite*, qui restent sur le filtre. Après chaque filtration, la matière colorante est enlevée du filtre, puis on la laisse égoutter dans une chausse en laine, qui laisse écouler les derniers restes de solution saline. Les matières colorantes égouttées sont ensuite mélangées dans un tonneau, et de l'eau est ajoutée au mélange jusqu'à ce qu'il commence à se dissoudre non seulement des sels, mais encore de la couleur, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une bande de papier à filtrer humectée avec la solution se colore légèrement en bleu. La pâte, abandonnée à elle-même pendant quelques heures, est ensuite filtrée dans une chausse, puis enveloppée dans un tissu de laine épais, et soumise à l'action d'une presse à vis. La *couleur pressée*, c'est-à-dire les tourteaux ainsi obtenus sont coupés à l'aide d'une spatule en bois et distribués sur des lames de zinc, sur lesquelles ils sont desséchés dans une étuve chauffée à 60° environ, à l'aide de tubes à vapeur. Au lieu de mélanger les trois sortes de couleurs comme il vient d'être dit, on peut aussi traiter chacune d'elles séparément. Alors la *couleur pure* est celle qui colore avec le plus d'intensité et est la plus pure, la *couleur cuite* est la plus faible. Si les pigments sont humectés séparément avec de l'eau, la couleur pure est bleue, la couleur au zinc et la couleur cuite sont grises. Les matières colorantes pressées et desséchées se comportent de la même manière. Le *rendement* s'élève pour chaque cuve à 5-6 kg. de matière colorée. La couleur moulue dans un moulin à boulets représente une poudre couleur de bronze.

D'après un autre procédé, on oxyde la diméthylparaphénylèndiamine en présence de thiosulfates ou bien on fait agir ces derniers sur le produit de l'oxydation de cette base; il se forme l'acide thiosulfonique de la diméthylparaphénylèndiamine. Cet acide peut être combiné par oxydation avec des monamines exemptes de para pour acides indamine-thiosulfoniques, qui peuvent être convertis en les leucobases du bleu de méthylène par la méthode indiquée précédemment. Par réduction au moyen de la poussière de zinc, l'acide thiosulfonique se transforme, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, en le mercaptan de la diméthylparaphénylèndiamine :  $(\text{CH}_3)^2\text{Az} - \text{C}^6\text{H}_3.\text{AzH}^2.\text{SH}$ . Avec ce dernier, on peut obtenir par oxydation le disulfure :



Il se forme aussi aux dépens des acides thiosulfoniques, avec dégagement de bioxyde de soufre, lorsqu'on traite ces acides par les alcalis ou les acides. Les mercaptans des paradiamines se condensent facilement en présence d'agents oxydants avec des monamines exemptes de para et forment les mercaptans des indamines correspondantes. Ils sont isomères avec les leucothiazimes correspondantes et se transforment en celles-ci. Avec les leucobases, on peut facilement obtenir les matières colorantes par oxydation avec du perchlorure de fer.

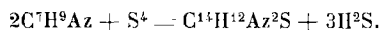
**Violet de Lauth.** — Le violet de Lauth, thionine, Az  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2 \\ \text{S} \\ \text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}.\text{HCl} \end{array} \right.$ , est

préparé par oxydation de la paraphénylèndiamine en solution sulfhydrique acide.

BERNTSEN chauffe, dans un appareil avec réfrigérant à reflux, 10 parties de diphénylamine avec 4 parties de soufre, à 250-300° pendant 2 heures, ou jusqu'à cessation du dégagement de l'hydrogène sulfuré, indice de la fin de la réaction. Pour purifier la thiodiphénylamine ainsi obtenue, on la soumet à la distillation et l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool le distillatum jaune clair, qui se solidifie à l'état cristallin. Pour l'épuration, on introduit peu à peu le produit obtenu, en refroidissant bien et agitant, dans 5 parties d'acide azotique à 40° B. Le mélange offrant la consistance d'une bouillie est ensuite versé dans une grande quantité d'eau froide et le composé nitré, qui se sépare sous forme d'une poudre jaune clair, est filtré et lavé. Ce dernier se dissout difficilement dans l'alcool et dans le benzène, plus facilement dans l'acide acétique cristallisable. Au lieu de l'acide azotique libre, on peut aussi employer les mélanges nitrants connus. Les agents réducteurs usités, par exemple, le protochlorure d'étain, le fer, l'étain ou le zinc et l'acide chlorhydrique, etc., conviennent très bien pour la réduction de cette thiodiphénylamine nitrée. Avec l'étain et l'acide chlorhydrique, la réduction a lieu très rapidement à chaud; la combinaison nitrée se dissout et il se produit une solution incolore, de laquelle, après élimination de l'étain par l'hydrogène sulfuré ou le zinc, on retire par évaporation le chlorhydrate de la leucobase ou une combinaison double de chlorure de zinc. Le leucosel présente la propriété caractéristique de se transformer immédiatement en une couleur violette, lorsqu'on le surnature par l'ammoniaque ou qu'on le met en contact avec un oxydant quelconque.

Pour l'oxydation du précédent produit de réduction, on peut employer directement la solution incolore débarrassée d'étain par le zinc. En ajoutant du perchlorure de fer jusqu'à ce que celui-ci soit en léger excès, il se précipite immédiatement une matière colorante violette contenant du soufre, dont on peut, si c'est nécessaire, compléter la séparation par une addition de sel marin. Après filtration du précipité, celui-ci peut être purifié par cristallisation dans l'eau bouillante; on obtient aussi la matière colorante complètement pure et sous forme de fines aiguilles cristallines en précipitant sa solution aqueuse concentrée par l'acide chlorhydrique. A l'état sec, la matière colorante est une poudre cristalline verte d'un brillant métallique, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur verte, qui en ajoutant de plus en plus d'eau passe d'abord au bleu pur et ensuite au violet. La base colorée mise en liberté par les alcalis est rouge et soluble dans l'éther avec une couleur rouge-jaune. La matière colorante se fixe directement sur la fibre animale et elle convient surtout pour teindre le coton animalisé ou mordancé au tanin. En introduisant des radicaux alcooliques dans la molécule colorée, il se produit des couleurs avec ton bleu-violet et vert-bleu.

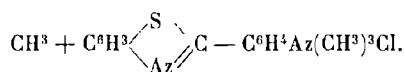
La **primuline** se trouve maintenant dans le commerce sous les noms de *polychromine*, *thiochromogène*, *jaune de caméléon*, *sulphine*, *auréoline*, etc. Lorsqu'on chauffe de la paratoluidine et du soufre dans la proportion de 4 atomes de ce dernier pour 2 molécules de la première, il se produit une perte d'hydrogène sulfuré :



Le produit de la réaction se compose d'environ 50 p. 100 de déhydrothiotoluidine,

40 p. 100 de la base de la primuline et 10 p. 100 de paratoluidine inaltérée. En chauffant la déhydrothiotoluidine avec du soufre, on obtient la base de la primuline. Les matières colorantes ainsi obtenues peuvent être facilement transformées en acides sulfoniques, qui teignent en jaune le coton non mordancé. Grâce à leur groupe amide, elles peuvent aussi être facilement diazotées et copulées avec le naphthol, en vue de l'obtention de couleurs azoïques. On met cette propriété à profit surtout pour la production de nouvelles couleurs sur la fibre.

On obtient la **thioflavine** en traitant la déhydrothiotoluidine par des agents alkylants. D'après NIETZKI, le produit commercial le plus usité, la *thioflavine T*, semble être le chlorotriméthylate de la déhydrothiotoluidine et aurait par conséquent la constitution suivante :



La déhydrothioparatoluidine, qui n'est que faiblement basique, acquiert par une alkylation plus élevée un caractère basique plus accentué et elle devient alors une matière colorante basique, qui se fixe facilement sur le coton mordancé au tannin. Elle produit de beaux tons jaunes, analogues à ceux que donne l'auramine. Par méthylation de l'acide déhydrothiotoluidine-sulfonique, on obtient une couleur jaune avec des propriétés acides (*thioflavine S*).

**Canarine.** — La *canarine, persulfocyanogène*,  $\text{C}^6\text{Az}^4\text{O}^2\text{H}^4\text{S}^5$ , résulte de l'oxydation du sulfocyanure de potassium. Dans un vase en terre, on dissout 3 kg. de sulfocyanure de potassium dans 6 litres d'eau bouillante, on ajoute 300 gr. de chlorate de potassium et après agitation on mélange avec 2,4 kg. d'acide chlorhydrique. Le mélange est légèrement chauffé, si c'est nécessaire, jusqu'à ce que la réaction qui se produit au bout de quelques minutes (la masse se boursoufle légèrement en certains points) ait presque complètement cessé. On place ensuite le vase dans l'eau froide, puis on ajoute encore 1,2 kg. de chlorate de potassium et 3,6 kg. d'acide chlorhydrique, peu à peu et par petites portions. La température du mélange doit, pendant l'opération, être maintenue à 80° environ. Le précipité orangé qui s'est formé est lavé trois fois à l'eau bouillante par décantation, il est ensuite rassemblé sur un filtre en toile, puis lavé jusqu'à réaction neutre, pressé et desséché. Les solutions aqueuses des sels potassiques de la canarine teignent le coton sans mordantage préalable en jaune mais, jaune et orangé. La couleur résiste aussi bien au savon qu'à la lumière.

GOPPELSRÖDER, en soumettant une solution aqueuse de sulfocyanure de potassium à l'électrolyse, a obtenu le persulfocyanogène au pôle positif, sous forme d'un précipité jaune-orangé. Il est aussi parvenu au moyen de l'électrolyse à former et en même temps à fixer la canarine sur les fibres végétales et animales.

CROISSANT et BRETONNIÈRE, de Laval, ont préparé (1874) en fondant de la sciure de bois, du son, des déchets de papier, etc., avec du soufre et un alcali des matières colorantes solubles dans l'eau (*noir* ou *cachou de Laval*), qui teignaient les fibres sans mordant en nuance variant du brun grisâtre au noir. Bien que les teintes ainsi obtenues pussent être produites à peu de frais et qu'elles fussent solides, elles ne

reçurent qu'un accueil modéré, à cause de l'odeur désagréable dégagée par les tissus teints ou imprimés avec ces couleurs. Ce n'est que dans ces dernières années que les couleurs contenant du soufre ont acquis une grande importance, après que l'on eut pris comme point de départ — comme VIDAL l'a fait le premier — des combinaisons chimiques déterminées.

D'après VIDAL, on chauffe en vase clos pendant 6 heures, à une température comprise entre 100° et 120°, 10 kg. de benzoquinone, 5 kg. de soufre, 4 kg. de chlorure d'ammonium et 6 kg. de soude caustique; on laisse refroidir et on pulvérise le produit, qui dans cet état peut être employé pour teindre. La matière colorante se dissout dans les carbonates ou les sulfures alcalins avec une couleur vert bouteille caractéristique; les acides étendus donnent un précipité rouge brunâtre devenant noir au contact de l'air. — Cette matière a la propriété de teindre les fibres végétales non mordancées en tons vert noirâtre, qui, fixés à l'aide du perchlorure de fer ou du bichromate de potassium, passent au bleu noirâtre.

Le noir immédiat ou immédiat de CASELLA ET C<sup>ie</sup> (1899) dénote un important progrès. On a découvert que l'on obtient une très belle matière colorante en chauffant de la paraoxy-*o*'-*p*'-dinitrodiphénylamine avec des sulfures alcalins et du soufre. La couleur teint le coton directement en tons noir bleuâtre foncé. Les teintures résistent au frottement et à la lumière et elles sont d'une solidité parfaite au lavage et au foulon. On obtient la matière servant de point de départ en faisant agir le 1-3-dinitro-4-chlorobenzène sur le paramidophénuol, de façon qu'il ne soit substitué que le groupe amide. La formation de la paraoxy-*o*'-*p*'-dinitrodiphénylamine s'accomplit facilement, si l'on fait réagir les composants en solution alcoolique dans la proportion moléculaire, en présence d'acétates. — 15 kg. de paraoxy-*o*'-*p*'-dinitrodiphénylamine sont chauffés peu à peu à 140° environ, en présence d'une petite quantité d'eau, avec 75 kg. de sulfure de sodium cristallisé et 30 kg. de soufre. On maintient la masse pendant quelques heures à la température indiquée, jusqu'à ce qu'elle soit presque complètement sèche. On chauffe ensuite pendant quelques instants à 160° environ, afin d'expulser les derniers restes de l'eau. On obtient ainsi la matière colorante directement sous forme soluble, dans un état tel qu'elle peut être employée immédiatement pour la teinture. — Les acides la précipitent de sa dissolution, ce qui permet de l'isoler et de l'obtenir pure.

CASELLA a trouvé que le noir immédiat peut être oxydé sur la fibre au moyen du peroxyde d'hydrogène et qu'il fournit alors une couleur bleu-indigo. Cette oxydation est maintenant effectuée à peu de frais par vaporisation au contact de l'air. Les tons qui sont obtenus surpassent en solidité sous plusieurs points de vue ceux que donne l'indigo. Leur résistance au lavage et au frottement est surtout meilleure.

D'après DAHL (1899), on a reconnu que l'acide dinitrodiphénylamine-*m*-sulfonique (facile à préparer avec l'acide *m*-amidobenzène-sulfonique et le 1 : 2 : 4-chlorodinitrobenzène), fondu avec un sulfure alcalin et du soufre, donne une matière colorante, qui est facilement soluble dans l'eau en présence d'un sulfure alcalin et teint en noir foncé le coton non mordancé. 60 kg. de sulfure de sodium (Na<sup>2</sup>S + 9aq) sont fondus dans une chaudière en fer avec environ 5 kg. d'eau et à 100° environ on ajoute un mélange de 8 kg. de fleurs de soufre avec 12 kg. de dinitrodiphénylamine-*m*-sulfonate de soude. Il se produit tout d'abord une vive réaction; lorsqu'elle est calmée, on continue de chauffer doucement, jusqu'à ce qu'on ait atteint la tem-



pérature de 200-220° dans la masse fondue. On maintient cette température jusqu'à ce que la masse soit sèche. Le produit noir ainsi obtenu est employé directement comme matière colorante.

Pour préparer des *couleurs brunes contenant du soufre*, applicables sur coton, la BADISCHE ANILINFABRIK (1901) chauffe la dinitroacétanilide ( $AzO^2 : AzO^2 : AzHCOCH^3 = 4 : 2 : 1$ ) avec du soufre et des sulfures alcalins. Dans une chaudière en fer munie d'un agitateur et chauffée au bain d'huile, on fond 250 gr. de sulfure de sodium cristallisé et 100 gr. de soufre. Après que le soufre s'est dissous, on introduit, à 130° environ, 65 gr. de dinitroacétanilide et l'on élève peu à peu la température à 220°. Dès que la masse fondue s'est épaissie au point de ne plus pouvoir être brassée, on l'étend sur une plaque de tôle et on l'expose pendant plusieurs heures au bain d'air à une température de 200° environ. La masse fondue ainsi obtenue se dissout facilement, avec une couleur brun rougeâtre, dans de l'eau contenant du sulfure de sodium et elle peut être employée directement pour teindre. — Si au lieu de quatre parties de sulfure de sodium, on en prend cinq et si on opère exactement comme il vient d'être dit, on obtient un produit offrant une coloration brune pure.

Pour préparer une *matière colorante verte contenant du soufre*, on fond, d'après GEIGY (1901), sans réduction préalable, du p-nitrophénol avec des solutions saturées de soufre dans le sulfure de sodium, en élevant la température à 200-240°. 100 kg. de sulfure de sodium cristallisé sont fondus, puis additionnés de 40 kg. de soufre et le mélange est chauffé à l'ébullition jusqu'à ce que le soufre soit dissous, après quoi on ajoute 17 kg. de paranitrophénol (qui peut être préalablement transformé en sel sodique). La masse est ensuite chauffée à 200-240°, jusqu'à ce qu'elle soit devenue sèche. Elle peut être employée directement pour teindre.

Les ELBERFELDER FARBENFABRIKEN (1901) ont trouvé que les dérivés mono- et diméthylés de l'amidodinitrophenylamine, chauffés avec des sulfures alcalins et du soufre, des polysulfures alcalins, des mélanges de soufre et d'alcalis ou des substances agissant d'une façon analogue, donnent d'excellentes matières colorantes *vert olive teignant directement le coton* et qui se distinguent non seulement par leur belle nuance, mais encore par leur grande solidité au lavage et à la lumière. On peut obtenir facilement les produits méthylés en faisant agir le dinitrochlorobenzène sur les diamines mono- et diméthylées de la série benzénique. — Dans une chaudière en fer munie d'un agitateur, on chauffe à 90-100° 80 kg. de sulfure de sodium sec, 60 kg. de soufre et 30 litres d'eau et dans ce mélange on introduit 40 kg. de diméthyl-p-amidodinitrodiphénylamine. En agitant, on élève ensuite la température à 150-160°, et, lorsque la masse fondue est devenue solide, on élève tout doucement la température jusqu'à 280-290°, en continuant de chauffer jusqu'à ce qu'on remarque que la formation de la matière colorante n'augmente plus. Après refroidissement, le produit obtenu forme une poudre noire, qui se dissout dans l'eau avec une couleur olive jaunâtre et teint le coton en nuance vert olive intense en bains bouillants mélangés de chlorure et de sulfure de sodium; ces nuances, après traitement subséquent par des agents oxydants, deviennent verdâtres.

Les mêmes fabriques (1900) indiquent le procédé suivant pour la préparation de nouvelles *couleurs bleues pour coton* : On chauffe à de hautes températures, en présence de zinc ou de combinaisons de zinc, l' $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -amidonaphtol, l' $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -dioxynaphta-

line, leurs acides sulfoniques ou les acides  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -chlornaphtol-sulfoniques ou bien les matières colorantes azoïques résultant de l'action des acides  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -amidonaphtol-sulfoniques sur des combinaisons diazoïques, avec des sulfures alcalins ou des mélanges de soufre et d'un alcali ou bien avec des substances agissant d'une manière analogue. On incorpore, par exemple, 20 kg. de chlorure de zinc (anhydre) pulvérisé dans une dissolution de 132 kg. d'une pâte à 38 p. 100 d'acide  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -amidonaphtol- $\alpha_2$ - $\beta_1$ -disulfonique dans 40 litres de lessive de soude (1 : 3) et on ajoute ensuite 87 kg. de sulfure de sodium sec et 82 kg. de fleurs de soufre. Dans une chaudière en fer placée dans un bain métallique, on chauffe ensuite le mélange peu à peu, en agitant continuellement, à la température de 200° (mesurée dans le bain métallique) et on maintient cette température jusqu'à ce que la masse fondue d'abord fluide devienne solide et puisse être facilement réduite en une poudre sèche. Après avoir fermé la chaudière, on élève la température à 240° et l'on maintient la masse fondue à 240° pendant 4 autres heures. La masse noir bleuâtre pulvérulente ainsi obtenue teint le coton directement en tons bleus *analogues à l'indigo* dans des bains de sel ou de sel et de carbonate sodique; les teintures obtenues résistent aux alcalis et à la lumière. — On obtient d'une façon analogue des matières colorantes bleues similaires en remplaçant dans l'exemple précédent l'acide  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -amidonaphtol- $\alpha_2$ - $\beta_1$ -disulfonique par d'autres acides  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -amidonaphtol-sulfoniques, l' $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -amidonaphtol ou les acides  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -chlornaphtol-sulfoniques.

Pour préparer une *matière colorante bleue pour coton*, d'après l'indication des HÖCHSTER FARBWERKE (1901), on réduit l' $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -dinitronaphtaline avec 2 molécules de sulfure de sodium, on mélange la solution rouge obtenue avec du bisulfite de sodium et, une fois la transformation achevée, on sépare la matière colorante par l'acide chlorhydrique. — La solution de bisulfure de sodium obtenue avec 500 kg. de sulfure de sodium, 5 hectolitres d'eau et 65 kg. de soufre est étendue avec 20 hectolitres d'eau et mélangée peu à peu en agitant avec 200 kg. d' $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -dinitronaphtaline. En chauffant doucement, on porte la température à 30°; celle-ci est ensuite élevée peu à peu par la réaction à 50°. Après un brassage de 1 à 2 heures, en maintenant cette température, il ne reste plus de dinitronaphtaline inaltérée. — La solution rouge est filtrée et mélangée froide avec 500 kg. d'une solution de bisulfite de sodium à 38 p. 100 environ. La solution rouge intense passe rapidement au brun jaunâtre. Après un repos de 12 heures environ, elle est devenue bleue; on ajoute alors 120 kg. d'acide chlorhydrique et l'on chauffe à 60-80°. La matière colorante se sépare sous forme d'un précipité bleu, qui est filtré et lavé. Il reste en dissolution une petite quantité d'une matière colorante violet bleuâtre, qui est extrêmement soluble et non précipitable par le sel marin. Les nuances obtenues avec cette matière colorante ne sont pas très solides.

LES ELBERFELDER FARBENFABRIKEN avec leurs couleurs *katigènes* (ou *katiguènes*), CASELLA avec ses couleurs *immédiates* et la BASLER FABRIK avec ses couleurs *pyrogènes* fournissent — à l'exception du rouge et de l'écarlate — presque toutes les colorations, et celles-ci se distinguent par leur solidité et ont déjà actuellement une grande importance (voy. *Teinture*). La constitution chimique de ces matières colorantes est encore inconnue.

## AUTRES MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES

L'*acide gallique* est employé pour la préparation de différentes matières colorantes, telles que la *gallocyanine* (voy. p. 305), la *galléine*, la *céruléine* et la *galloflavine*.

Pour préparer des *matières colorantes jaunes et brun jaunâtre*, d'après la BADISCHE ANILINFABRIK (1897), on dissout 100 kg. d'*acide gallique* dans 1600 kg. d'acide sulfurique à 66° B., et l'on refroidit cette dissolution à une température comprise entre 0° et + 5°. Maintenant, on ajoute peu à peu en agitant 126 kg. de benzoïne et l'on brasse encore pendant 24 heures. La masse est ensuite versée dans 80 hectolitres d'eau et la matière colorante, qui se sépare sous forme d'un précipité, est filtrée et lavée.

**Galléine.** — La galléine,  $C^{20}H^{10}O^7$  ou  $C \left\{ \begin{array}{l} C^6H^2.OH.O \\ O \\ C^6H^2.OH.O \\ C^6H^4.CO.O \end{array} \right.$ , prend naissance par l'action

de l'anhydride phtalique sur le pyrogallol, de la même manière l'anhydride phtalique se combine avec la résorcine pour donner la fluorescéine (voy. p. 286).

Pour préparer la galléine, on chauffe, d'après BAEYER, 1 partie d'anhydride phtalique avec 2 parties de pyrogallol, pendant quelques heures, à 190-200°, jusqu'à ce que la masse fondue soit devenue épaisse. La masse refroidie est dissoute dans l'alcool, précipitée par l'eau et la galléine séparée est purifiée par dissolutions et précipitations répétées. Dans l'industrie, on ne part pas du pyrogallol, mais on chauffe un mélange d'acide gallique et d'anhydride phtalique à 190-200°. A cette température, l'acide gallique se dédouble en pyrogallol et acide carbonique; ce dernier se dégage, tandis que la première se combine avec l'anhydride phtalique pour donner naissance à la galléine. Cette matière colorante est aussi nommée *viole d'alizarine* ou *violet d'anthracène*.

**Céruléine.** — La céruléine,  $C^{20}H^8O^8$ , se forme lorsqu'on dissout la galléine dans l'acide sulfurique concentré et qu'on chauffe à 190-200°; la galléine perd 1 molécule d'eau et donne la matière colorante connue aussi sous le nom de *vert d'alizarine* et de *vert d'anthracène*.

Les teintes rouge brunâtre de la galléine sont tout aussi faciles à produire, mais plus belles et plus solides, avec l'alizarine; au contraire, les magnifiques tons olive de la céruléine sont devenus tout à fait indispensables à l'impression des indiennes par leur grande solidité à la lumière et au savon, ainsi que par la facilité et la sûreté de leur application. Les sels de chrome sont tout à fait convenables pour fixer la galléine et la céruléine, ainsi que la gallocyanine. La *combinaison bisulfite, soluble dans l'eau, de la céruléine*, est moins fréquemment employée que la céruléine en pâte du commerce, à laquelle on ajoute un bisulfite alcalin, afin de produire dans la couleur elle-même la combinaison double soluble dans l'eau.

**Galloflavine.** — La galloflavine,  $C^{13}H^6O^9$ , se forme par oxydation de l'acide gallique en solution alcaline par l'air atmosphérique. D'après l'indication de la BADISCHE ANILINFABRIK, on dissout 5 parties d'acide gallique dans 80 parties d'alcool à 96°

et 100 parties d'eau. La solution refroidie à 5-10° est ensuite mélangée lentement et en agitant avec 17 parties de lessive de potasse à 30° B. et exposée à l'action de l'air atmosphérique à une température ne dépassant pas 10°. Dans ce but, on fait passer un courant d'air énergique à travers la solution alcaline, ou bien on expose celle-ci en couches minces à l'air, en ayant soin de renouveler continuellement la surface au moyen d'agitateurs. A mesure que l'oxydation fait des progrès, la couleur de la solution devient de plus en plus brun-olive ou brun-vert et il se sépare peu à peu un précipité cristallin, qui est le sel potassique du nouvel acide coloré. Pour contrôler l'opération, on prend de temps en temps un échantillon, on le filtre, on agite le liquide filtré avec de l'air, et on observe si au bout de quelque temps il se sépare encore un précipité du sel potassique insoluble dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il ne se dépose plus de cristaux, on interrompt le traitement, afin d'éviter une suroxydation et la destruction de la matière colorante formée. La bouillie cristalline est ensuite filtrée rapidement, pressée et dissoute dans l'eau chaude en vue de sa purification. La solution est sursaturée légèrement, à 50° environ, avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, et bouillie jusqu'à ce que l'acide coloré séparé se soit transformé en un amas de lamelles cristallines brillantes colorées en jaune-vert clair, qui sont séparées par filtration de la solution brun-rouge. Après lavage à l'eau tiède, la matière colorante peut être employée directement pour teindre et imprimer.

**Styrogallol.** — L'acide cinnamique et l'acide gallique se réunissent, en présence d'un corps avide d'eau, d'après l'équation suivante ;



Dans les mêmes circonstances, le tanin (acide digallique) donne aussi le même produit de condensation.

10 parties (1 mol.) d'acide cinnamique et 17 parties (1 mol.) d'acide gallique sont chauffées au bain-marie pendant 2 ou 3 heures, à 45-55°, avec 150 parties d'acide sulfurique concentré. La masse fondue est ensuite versée dans une grande quantité d'eau froide, et alors le styrogallol se sépare sous forme d'une poudre vert pâle composée de petites aiguilles microscopiques, qu'on lave avec beaucoup de soin avec de l'eau bouillante contenant un peu d'acide acétique. — Le styrogallol est une matière colorante, qui, comme la nitroalizarine, produit avec des mordants des tons brun-jaune ou brun-noir. Les colorations résistent au savon. Le styrogallol peut être transformé par chauffage avec l'acide sulfurique fumant, etc., en un acide sulfoconjugué, coloré en jaune, difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante et qui teint la laine en jaune clair.

La **purpurogalline** est obtenue par traitement du pyrogallol au moyen du ferri-cyanure de potassium.

On obtient des *matières colorantes oxycétoniques teignant sur mordant* en fondant du pyrogallol et de l'acide benzoïque avec du chlorure de zinc. — On obtient des couleurs basiques teignant sur mordant avec le pyrogallol et l'amido-benzophénone.

La **céruleignone** (du goudron de bois) fournit avec les amines aromatiques des matières colorantes bleues.

**Tartrazine.** — On obtient le sel sodique de l'acide disulfo-diphénylazine-dioxytar-

trique en faisant agir l'acide phénylhydrazine monosulfonique (préparé avec le diazoamidobenzène) sur l'acide dioxytartrique. On met, par exemple, en suspension dans 30 parties d'eau 10 parties de dioxytartrate de sodium et on mélange avec 25 parties d'acide chlorhydrique à 20° B. A la solution claire ainsi obtenue on ajoute ensuite une solution de 12,8 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine dans 100 parties d'eau et on chauffe doucement. Il se sépare un volumineux précipité jaune; après un repos de 12 heures, on rassemble ce dernier sur un filtre et on le dessèche. La matière colorante jaune clair ainsi obtenue est facilement et complètement soluble dans les alcalis et dans l'alcool, difficilement et incomplètement dans l'eau. — D'après un second procédé, on délaye 10 parties de dioxytartrate de sodium avec 16 parties d'eau et on chauffe à 40° environ; à cette température, on ajoute les 13 parties d'acide chlorhydrique nécessaires pour la dissolution du sel. On filtre la liqueur et on la mélange avec une solution claire de 20 parties d'acide phénylhydrazine-sulfonique (préparé avec l'acide sulfanilique) dans 60 parties d'eau et 10 parties de lessive de soude à 30 p. 100. On chauffe pendant quelque temps à 80°. Après refroidissement, on filtre la matière colorante jaune précipitée, on la presse et on la dessèche; cette couleur est facilement soluble dans l'eau, elle est insoluble dans l'alcool et donne sur la fibre animale un jaune peu solide à la lumière.

D'une manière analogue, on obtient le *jaune d'isatine* avec l'acide phénylhydrazine-para-sulfonique et l'isatine; l'isatine avec la pipéridine donne le bleu d'*isatine*.

**Rhodamine succinique.** — On chauffe au bain d'huile à 170°, pendant 3 heures, 5 kg. d'acide ou d'anhydride succinique avec 12 kg. de métaoxydiméthylaniline et 2 kg. de chlorure de zinc. Après refroidissement, la masse fondue est réduite en poudre fine et dissoute dans l'acide chlorhydrique bouillant. Pendant le refroidissement du liquide filtré, le chlorhydrate de la rhodamine succinique se sépare en belles aiguilles brunes. — D'après une autre indication, on chauffe pendant 12 heures, dans un autoclave émaillé placé dans un bain salé bouillant, 18 kg. de rhodamine-tétraméthyle-succinique (sous forme de chlorhydrate) avec une solution de 1 kg. de chlorure de méthyle dans 4 kg. d'esprit de bois et 25 litres de lessive de soude à 32° B. On sépare l'esprit de bois par distillation, on dissout dans l'eau bouillante, en ajoutant éventuellement un peu d'acide chlorhydrique, on filtre, on ajoute du sel marin et éventuellement un peu de chlorure de zinc, on dissout dans l'eau bouillante la matière colorante séparée et filtrée, on la reprécipite de la même manière, on filtre, on presse et on sèche.

**Noir de fumée.** — On prépare le noir de fumée par combustion incomplète de la résine, du goudron de gaz, etc. Les dispositifs en usage pour la fabrication du noir de fumée se composent d'un ou deux fours A (fig. 769 et 770) à sole légèrement inclinée, dans lesquels on projette la matière solide à brûler par l'ouverture antérieure, tandis que l'on y fait couler par des tubes en fer le goudron ou les huiles contenus dans les vases *a*, placés sur le four. De ce dernier, la fumée se rend dans la première chambre voûtée B, elle passe ensuite par *b* dans la chambre supérieure C, puis dans la tour D, divisée en deux compartiments par une cloison verticale, et de là dans l'air par une cheminée. Une toile grossière tendue transversalement dans la tour, vers la moitié de sa hauteur, sert à retenir le dernier reste de noir de fumée.

Tous les matins, de bonne heure, on commence la combustion des matières

et on la continue jusqu'au samedi soir, en l'interrompant chaque jour de 9 ou 10 heures du soir à 4 ou 5 heures du matin. Le dimanche, les fours se refroidissent

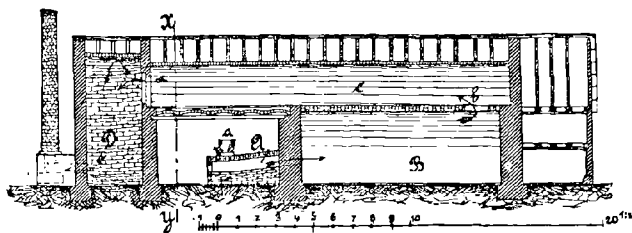


Fig. 769. — Fabrication du noir de fumée.

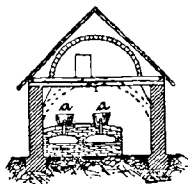


Fig. 770. — Coupe suivant *xy* de la figure 768.

dissent et le lundi on les vide. On obtient avec 100 parties de goudron 25 parties de noir de fumée et avec 100 parties de résidus de résine 20 parties seulement.

On prépare les noirs de fumée fins en brûlant des huiles paraffineuses, etc. dans des lampes; on écrase la flamme contre des surfaces froides, sur lesquelles le carbone se dépose et constitue le *noir de lampe*.

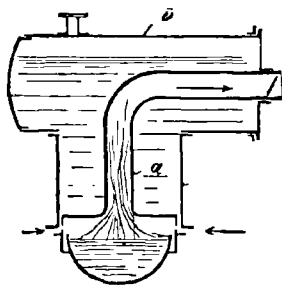


Fig. 771. — Appareil de Wegelin pour la préparation du noir de fumée.

D'après WEGELIN, on modifie le poids spécifique du produit obtenu en refroidissant la flamme. Si la diminution de la densité du noir de fumée doit être très grande, il faut refroidir très fortement la flamme, et alors l'eau, qui est un conducteur du calorique absorbant la chaleur, se recommande spécialement pour cet usage. D'après la figure 771, la chaleur passe directement de la flamme à travers les parois du tube *a* dans l'eau que renferme la chaudière *b*. Si le poids ne doit pas être beaucoup modifié, le refroidissement de la flamme ne doit pas être aussi intense; on place alors entre la flamme et l'eau servant à éconduire la

chaleur une couche de matière réfractaire conduisant mal la chaleur.

Le *gaz d'huile* est aussi fréquemment brûlé en vue de la production de noir de fumée. On décompose aussi dans le même but le *gaz acétylène*.

**Essai des matières colorantes.** — En essayant les matières colorantes, il ne faut pas oublier que les produits qui se rencontrent dans le commerce sont souvent des mélanges.

On dépose sur un petit morceau de papier à filtrer une toute petite quantité de la poudre colorée à examiner, puis, tenant à angle droit sur le premier papier un second morceau de papier humide, on souffle sur la matière colorante. Les différents grains de celle-ci sont alors projetés contre le papier humide et ils s'y dissolvent en formant des dessins rayonnés et ondulés. Si le produit se compose d'une seule matière colorante; tous les dessins sont de même couleur, mais si l'on a affaire à un mélange, on distingue nettement chaque matière colorante et l'on peut même tirer une conclusion sur la composition quantitative du produit. Pour les matières *colorantes azoïques*, on met aussi à profit la propriété que possède cette classe de couleurs de se dissoudre dans l'acide sulfurique avec une coloration variable avec leur

composition. On verse dans une petite capsule en porcelaine blanche bien propre de l'acide sulfurique concentré incolore et limpide, on sème avec précaution à la surface du liquide quelques grains de la matière colorée et l'on observe les nuances qui se produisent. On peut de cette façon reconnaître facilement un mélange de couleurs azoïques, d'autant plus que ce procédé est très sensible. Indépendamment des mélanges mécaniques, on rencontre aussi des mélanges intimes, comme, par exemple, ceux qui sont produits par précipitation simultanée de deux couleurs différentes. Dans ce cas, on teint l'un après l'autre de petits morceaux de laine ou de soie jusqu'à épuisement du bain et l'on compare le premier échantillon avec le dernier : s'ils sont très différents, on n'a positivement pas affaire à une matière colorante unique. Indépendamment de ces mélanges, les matières colorantes renferment aussi ordinairement des substances étrangères minérales et organiques : les carbonates de sodium et de potassium, le sel marin, le sel de Glauber, le sulfate de magnésium et la dextrine. Le *sel marin* se trouve dans presque toute matière colorante non cristallisée soluble dans l'eau, et y est généralement introduit par le procédé de fabrication. On brûle une petite portion de la matière colorante et l'on essaie pour chlore. — Le *sulfate de sodium* se rencontre généralement dans les matières azoïques. On dissout la couleur dans l'eau, on la précipite par une solution de sel marin chimiquement pur et dans le liquide filtré à peu près incolore on recherche l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. — Le sulfate de magnésium n'est employé à la place du sulfate de sodium que dans des cas très rares. — La *carbonate de sodium* ou de potassium se trouve dans les phtaléines. — La *dextrine* est très facile à reconnaître à l'odeur de punaise qu'elle dégage lorsqu'on dissout la couleur. On peut aussi épuiser celle-ci par l'alcool concentré, et alors la dextrine reste non dissoute.

Relativement à la recherche de chaque matière colorante en particulier, nous devons renvoyer aux ouvrages spéciaux.

Les essais par *teinture d'épreuve* donnent toujours des renseignements utiles :

Une bande de coton est chauffée à l'ébullition pendant 10 à 15 minutes dans une solution de la matière colorante mélangée avec un peu de savon, de carbonate et de phosphate de sodium, et elle est ensuite lavée. Si le coton est teint et le bain plus ou moins épuisé, on a affaire à une *matière colorante teignant directement*. — Le tannin et l'acétate de sodium produisent un précipité dans la solution de la matière colorante; les fibres animales sont teintées en bain neutre, le coton n'est teint que légèrement; le coton mordancé au tannin est teint : *matières colorantes basiques*. — En bain neutre, le coton n'est pas teint ou seulement très légèrement, la laine ne l'est pas non plus; après acidification, la laine est légèrement teintée dans la solution chaude : *matières colorantes acides*. — Le coton et la laine ne sont pas teints en bain acide, basique ou neutre : on a alors probablement affaire à une *matière colorante pour mordant*. On traite alors la laine ou le coton mordancés pendant 15 à 30 minutes dans la solution chaude de la matière colorante et on lave. — On emploie pour une quantité déterminée de matière colorante — 0,1 à 1 gr. — une quantité déterminée de fibre (5 gr.) et l'on compare les colorations obtenues.

## CHAPITRE VIII

### FIBRES TEXTILES, TEINTURE ET IMPRESSION DES FILS ET DES TISSUS, FABRICATION DU PAPIER

---

#### LAINES

**Origine et caractères des laines.** — La *laine de mouton* est une fibre organisée, se composant d'une membrane épithéliale et des substances corticale et médullaire. La substance épithéliale de la laine consiste en lamelles minces se recouvrant comme les tuiles d'un toit (lamelles cuticulaires), ce qui donne à la surface de la fibre un aspect écailleux et analogue à celui d'un cône de sapin. La figure 772 montre un fragment de laine de brebis des landes, à côté d'un morceau de laine non-plus-ultra de Saxe (fig. 773), tous les deux observés sous le même grossissement. La substance propre de la laine est la *kératine*.

Les espèces de petits crochets recourbés en dehors qui se trouvent à la surface du brin de laine sont la cause de la rudesse de celui-ci et c'est à la présence de ces mêmes crochets que la laine doit sa propriété *feutrante*. Si des poils écailleux de ce genre sont soumis à une compression accompagnée d'un mouvement de glissement et de pétrissage, notamment avec le concours de vapeurs d'eau bouillante, qui rendent la fibre molle et souple, les brins s'accrochent les uns aux autres, s'enchevêtrent et forment un tissu confus, mais solide, qui constitue le *feutre*.

Le diamètre de la laine varie ordinairement entre  $1\frac{1}{2}$  et  $60\ \mu$ <sup>1</sup>. Plus la laine est fine, plus les écailles sont épaisses et régulières; la grosse laine présente des sillons longitudinaux, comme le montre la figure 774.

La *laine de Cachemire* est le duvet fin et laineux des chèvres de Cachemire, qui vivent sur le versant oriental de l'Himalaya. Elle est de couleur blanche, grise ou brunâtre et, telle qu'elle est apportée en Europe, elle est encore mélangée avec une grande quantité de poil grossier (100 kg. de cette laine ne donnent souvent après le triage et le nettoyage que 20 kg. de duvet).

La *laine de vigogne* est le poil extrêmement peu frisé du lama vigogne (*Auchenia vicunna*), qui vit sur les hautes montagnes du Pérou, du Chili et du Mexique<sup>2</sup>.

1.  $\mu$  = mikra = millièmes de millimètre.

2. Ce que l'on désigne maintenant dans l'industrie lainière sous le nom de *vicogne* ou *vicogne* n'est autre chose qu'un mélange de fil de laine de mouton et de fil de coton.



Dans cette laine (fig. 775) le poil grossier ne présente que peu d'écaillés, de sorte que le contour extérieur du poil n'est pas ondulé, mais il possède au contraire une substance médullaire foncée fortement développée, qui souvent est divisée dans le milieu par des bandes plus denses. Le duvet extrêmement mou possède des écailles plus régulières et par suite son bord extérieur paraît légèrement denté. A la surface du poil, le bord des écailles est cependant beaucoup moins visible que dans la laine de mouton. La substance médullaire existe ou au contraire fait défaut; dans le premier cas, elle se présente souvent sous forme d'îlots. Diamètre du poil grossier 10 à 20  $\mu$ , du duvet 75  $\mu$ .

La *laine d'alpaga* ou *l'alpaga* est le poil long, duveteux, blanc, noir ou brun du

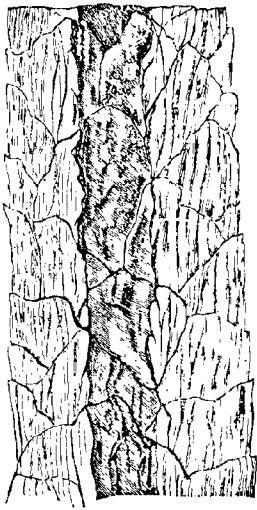


Fig. 772. — Fibre de laine de brobis des landes.



Fig. 773. — Fibre de laine non-plus-ultra de Saxe.

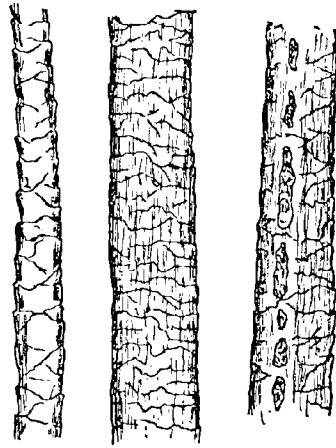


Fig. 774. — Fibres de différentes laines. Gr. 200/1.

*lama alpaga* (*Auchenia llacma*), animal du genre lama, qui vit au Pérou. Le poil est très fin et a une grande analogie avec la laine de vigogne.

Le *mohair* (poil de chèvre) est le poil long, soyeux et peu frisé de la chèvre d'Angora (*Capra angorensis*), qui vit aux environs d'Angora, dans l'Asie Mineure. Avec le mohair, on confectionne le *fil de poil de chèvre*, qui est employé pour fabriquer des tissus non foulés (par exemple, le camelot, la peluche, etc.).

Le poil du *lama* (*Auchenia lama*) possède une substance médullaire très développée, qui fréquemment est également divisée (fig. 776); il n'est pas possible de reconnaître des écailles. Le duvet offre généralement de la substance médullaire, quoique fréquemment elle soit aussi sous forme d'îlots; les écailles épidermiques sont beaucoup plus faiblement développées que chez la vigogne, de sorte que le plus souvent leur bord n'est visible à la surface qu'avec un très bon éclairage. Les deux sortes de poils présentent des sillons longitudinaux. Le diamètre du duvet est de 20 à 35  $\mu$ , celui du poil de 15  $\mu$  environ.

La laine est le plus souvent de couleur blanche, il n'y a que celle du mouton des

landes et de certains moutons des montagnes (ainsi que l'alpaga et le mohair) qui soit colorée (en noir, en brun ou en gris). La teneur en eau de la laine du commerce s'élève en moyenne à 14-16 p. 100; conservée pendant longtemps, même dans l'air sec, la laine retient toujours 7 à 10 p. 100 d'eau. Le brillant de certaines espèces de laines est une propriété dont on tient compte pour leur emploi à certains usages; le brillant n'est pas en rapport avec la finesse de la laine, il est plutôt en relation avec la *douceur* (la mollesse, la souplesse) de celle-ci, qualité qu'on reconnaît à ce que la laine produit, lorsqu'on la manie, une sensation analogue à celle que l'on perçoit en touchant du coton ou de la soie. La *frisure*, propriété particulière à la laine du mouton des plaines, consiste en ce que le brin porte des ondulations dont l'ampleur est plus ou moins grande. Une laine dont les ondulations sont nombreuses et peu étendues est dite frisée *petit*; une laine avec des ondulations peu nombreuses,



Fig. 775. — Laine de vigogne. Gr. 200/1.

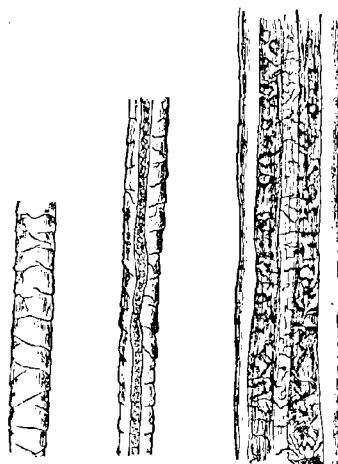


Fig. 776. — Poils de lama.

mais amples, est dite frisée *gros*. On fait en outre une différence entre la laine avec des ondulations élevées (*frisée fortement*) et celle dont les ondulations sont plates (*frisée faiblement*). Un faible diamètre ou une grande *finesse* est considérée comme la propriété la plus importante d'une laine. On ne peut d'ailleurs déterminer d'une manière concluante la finesse du brin de laine avec l'*ériomètre*; cette détermination ne peut être effectuée qu'à l'aide de la vue, du toucher et de l'expérience pratique. L'*égalité* consiste en ce que le brin de laine a le même diamètre dans toute sa longueur. La *souplesse* est un degré plus élevé de flexibilité; elle consiste dans l'aptitude qu'ont les brins de laine à prendre facilement toutes les directions. L'*extensibilité* et l'*élasticité* accompagnent ordinairement la souplesse. La *ténacité* est cette propriété en vertu de laquelle la laine résiste sans se rompre à une forte extension. Un brin de laine isolé pour se rompre un poids de 2,6 gr. à 44 gr., suivant le degré de la finesse et la qualité de la laine. Sous le nom de *hauteur*, on désigne la longueur du brin frisé dans sa position naturelle, on appelle *longueur* sa mesure lorsqu'il est étendu de manière à ce que la frisure ne puisse pas être perçue par l'œil. La longueur doit, dans le choix des laines, être prise en très grande considéra-

tion, et elle constitue la base principale de la distinction entre la laine à cardes et la laine à peigne ; la *laine à cardes* (laine courte) comprend toutes les laines qui sont employées pour fabriquer des *toffes foulées*. Toutes les laines fortement frisées, dont le brin étendu mesure moins de 15 cm., servent comme laine à cardes. La *laine à peigne* (laine longue) est employée pour confectionner les étoffes lisses. Les propriétés les plus importantes de la laine à peigne sont une longueur pas trop faible (au moins 9 à 12 cm.), une très grande ténacité et une frisure nulle ou très peu marquée. — On désigne sous le nom de *rendement* la teneur p. 100 de la marchandise en fibres de laine pures, déduction faite de toutes les impuretés et déchets ; c'est le rendement qui sert de base pour la fixation des prix de la laine.

**Désuintage, épauillage et ensimage de la laine.** — La laine triée contient toujours du suint dont elle doit être débarrassée, et c'est pour cela qu'on la soumet à un lavage, que l'on nomme *désuintage* ou *dégraissage*. La laine est d'abord lavée avec de l'eau et la solution est évaporée en vue de l'extraction de la potasse (voy. t. I, p. 630). Le plus souvent le lavage se fait avec de l'eau contenant du savon, du carbonate de sodium ou de potassium ; РАСЧИК (1896) recommande l'emploi de savon de soude avec crésol. On se sert aussi quelquefois, pour le désuintage de la laine, de benzine, de sulfure ou de tétrachlorure de carbone. Une petite portion du suint est traitée pour *lanoline*, la majeure partie est brûlée lors de l'évaporation des lessives ou utilisée pour la fabrication des savons, etc. (voy. Matières grasses). Le suint a été également employé dans ces derniers temps pour la fabrication de l'huile d'acétone (voy. p. 189). La laine désuintée est immédiatement lavée avec une grande quantité d'eau pure et ensuite séchée (à l'ombre).

La laine contient généralement des graterons, de la paille, etc., dont on la débarrasse par l'opération désignée sous le nom d'*épauillage*, qui consiste à chauffer la laine et à la traiter par l'*acide chlorhydrique* ; sous l'influence de ce traitement, dit *carbonisation*, les matières végétales deviennent si cassantes qu'elles peuvent être facilement éliminées par battage de la laine. La laine est placée pour cette opération dans des tambours rotatifs ou sur des claies.

On peut, par exemple, carboniser la laine dans le tambour rotatif O (fig. 777) au moyen d'un mélange de gaz chauds, de vapeurs d'acide chlorhydrique et d'air. Le mélange gazeux est produit dans l'appareil m : de l'acide chlorhydrique liquide s'écoule goutte à goutte du vase A, par un tube coudé avec fermeture hydraulique, dans le vase D placé sur la grille d'un foyer ; l'acide ainsi réduit en vapeurs se mélange avec les gaz du foyer, pendant qu'en même temps est amené du vase I de l'acide chlorhydrique gazeiforme et que de l'air pénètre par des canaux latéraux. L'aspiration des gaz à travers le tambour est produite au moyen de la soufflerie H. D'après SCHÜLL, les parois du tambour rempli de la matière à carboniser sont faites d'une toile métallique ou d'une lame de tôle percée de trous assez nombreux et assez grands pour que la poussière qui se produit pendant la

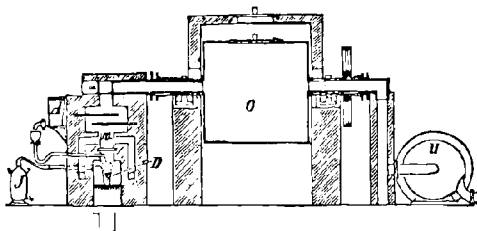


Fig. 777. — Appareil pour l'épauillage de la laine par carbonisation.

carbonisation puisse tomber facilement durant la rotation du tambour. Comme ce dernier s'applique assez exactement contre les parois de l'espace qui le contient, les gaz acides sont forcés, après avoir traversé la paroi du tambour pour arriver au contact de la laine à traiter, de pénétrer celle-ci, afin de pouvoir atteindre le canal abducteur qui se trouve au-dessous du tambour.

Quelquefois aussi, on imprègne la laine avec une solution de *chlorure de magnésium* (voy. t. I, p. 862) et ensuite on la chauffe à 130-140°. D'après BREINL (1892), dans ce mode d'épauillage, le chlorure de magnésium absorbé par les matières végétales se décompose avec l'eau encore présente en magnésie et acide chlorhydrique, auquel doit être attribuée l'action destructive sur les substances végétales. Dans les conditions normales, le chlorure de magnésium absorbé par la laine n'éprouve pas de décomposition, de sorte qu'en se servant de cet agent d'épauillage, les couleurs même sensibles n'en souffrent que très peu ou même pas du tout. Une solution de chlorure de magnésium à 9° B. est suffisante pour tous les cas, puisqu'elle permet d'éliminer complètement le coton, qui de toutes les fibres est la plus difficile à détruire. Les matières humectées avec la solution de chlorure de magnésium doivent être préalablement bien desséchées à basse température, en prenant toutes les précautions nécessaires pour assurer le renouvellement complet de l'air, parce que sans cela il se produit facilement des taches et, par suite de la facile décomposition du chlorure de magnésium en présence de vapeur d'eau, la couleur de la matière peut être modifiée profondément par la magnésie se séparant dans la laine. Il suffit que dans l'espace où a lieu la dessiccation il règne une température de 140° à 150° pour obtenir la destruction complète de toutes les substances végétales contenues dans la laine. Il ne convient pas de dépasser ces températures, parce que non seulement les couleurs, mais encore les fibres de laine elles-mêmes seraient endommagées. — BREINL tire de ses expériences les conclusions suivantes : Une solution de chlorure d'aluminium à 7° B. est suffisante pour éliminer complètement les matières végétales de la laine ; la solution employée pour l'épauillage des matières teintes doit être complètement neutre, elle ne doit pas contenir d'acide libre ; la destruction des substances végétales commence dès la température de 100°, mais elle ne s'y produit que lentement ; la laine blanche devient cependant moins jaune que lorsqu'on emploie des températures plus élevées.

Pour l'épauillage à l'*acide sulfurique*, un acide à 3 p. 100 est tout à fait suffisant, d'après SPENNRATH (1899). Lorsqu'on se sert de *bisulfate de sodium*, une solution à 5 p. 100 (5 kg. du sel cristallisé par hectolitre d'eau) est suffisamment concentrée. Le chlorure de magnésium même en solution à 10 p. 100 (10 kg. du sel cristallisé par hectolitre d'eau) et avec une température de 130° dans la chambre à dessiccation ne donne pas des résultats complètement satisfaisants. L'acide chlorhydrique liquide doit être rejeté comme agent d'épauillage à cause des dangers qu'il présente ; le chlorure d'aluminium n'est pas à recommander (SPENNRATH).

Afin que, lors du travail auquel sont ultérieurement soumises les fibres de laine, celles-ci ne se brisent pas, on imprègne les laines fines avec de l'huile d'olive et de l'huile d'arachide et les laines communes et grossières avec de l'huile de colza et de l'huile de poisson. L'acide oléique convient moins pour le graissage ou *ensimage* de la laine ; il doit dans tous les cas être exempt d'acide sulfurique (qui attaquerait la garniture des machines à carder) et des acides stéarique et palmitique.

**Laine artificielle.** — La *laine artificielle*, *laine de chiffons* ou *laine régénérée*, est la laine que l'on obtient en défilant des chiffons de laine et que l'on transforme en très grande quantité en fils et en tissus, à la place de la laine neuve de mouton et avec celle-ci. On distingue deux espèces de laines artificielles, que l'on désigne sous les noms de *mungo* et de *shoddy*; la première espèce est une laine à brins courts, qui est préparée avec les chiffons des étoffes de laine foulée, la deuxième provient de longues mèches et de chiffons tricotés (bas). La laine régénérée contient presque toujours des fibres végétales. C'est pour cela qu'à côté de la laine on trouvera non seulement du coton, mais encore du lin et du coton (les deux derniers provenant du fil employé pour les coutures), quelquefois même du jute. Toutes ces fibres sont généralement fortement déformées : elles sont aplaties en certains endroits, frangées à leurs extrémités, démesurément allongées, etc. (fig. 778).

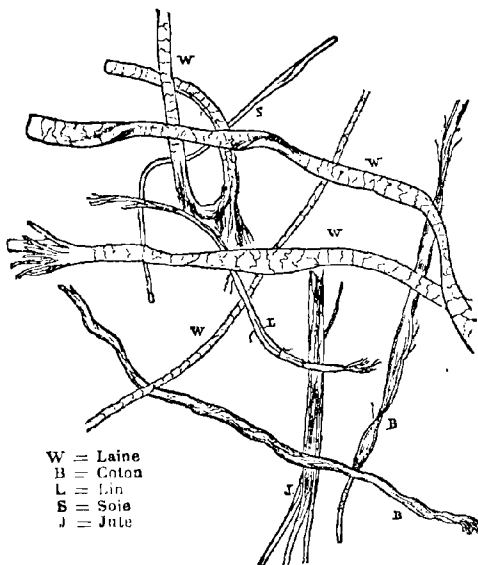


Fig. 778. — Laine artificielle. Gr. 50/1.

**Statistique.** — La *production annuelle de la laine* à la surface du globe s'élève à 750 000 tonnes, dont environ 300 000 sont fournies par l'Europe : Grande-Bretagne, 75 000; France, 70 000; Russie, 75 000; Allemagne, 25 000; Autriche-Hongrie, 25 000. La République Argentine en fournit 70 000 tonnes; l'Uruguay 20 000 à 25 000; l'Australie environ 125 000; aux États-Unis, c'est la Californie qui produit le plus de laine, soit 120 000 tonnes.

## SOIE

**Origine de la soie.** — La soie est produite par le *bombyx du mûrier* (*Bombyx mori*), qui de même que les espèces qui s'en rapprochent est soumis à une quadruple métamorphose. De l'*œuf* (graine), sort une chenille, le *ver à soie*, qui à mesure qu'il grossit change trois ou quatre fois de peau suivant l'espèce du bombyx, et se transforme ensuite en chrysalide. Dans ce but, la chenille forme, au moyen de deux glandes tuberculeuses s'ouvrant sur la tête de l'animal, un liquide épais et gluant s'échappant sous forme de deux fils séparés, qui au moment de leur sortie se réunissent en un double fil aplati, et celui-ci se produisant sans interruption donne naissance au *cocon*, qui sert à protéger contre les variations de la température et les autres influences extérieures la *chrysalide* qu'il renferme. Les deux fils formant le cocon sont réunis en un fil double au moyen d'une espèce de mastic nommé *séricine*, qui en même temps enveloppe toute la surface et forme 35 p. 100

du poids total. Au bout de 15 à 21 jours, la chrysalide qui se trouve dans le cocon est devenue un papillon, qui pour se frayer une voie au dehors du cocon excrète de sa bouche un liquide particulier, à l'aide duquel il ramollit un point du cocon, et il perce ensuite celui-ci. Lorsqu'on veut extraire la soie, on n'attend pas ce moment, mais on tue le papillon ou plutôt la chrysalide dans le cocon, en exceptant seulement les cocons destinés à la propagation. Le cocon est la matière de l'extraction de la soie, on déroule avec le plus grand soin le fil qui s'y trouve enroulé.

La variété principale du papillon qui produit la soie est le *Bombyx mori*, qui se nourrit des feuilles du mûrier blanc (*Morus alba*). Les chenilles des bombyx suivants produisent également de la soie :

a) Le *Bombyx cynthia*, que les indigènes de l'intérieur du Bengale et les Japonais élèvent en grande quantité. Il est nommé par les Hindous *arrindy-arria*, et par les Japonais *yama-maï*. La chenille de ce bombyx vit sur le ricin (*Ricinus communis*). La chenille du ricin est moins sensible que la chenille du mûrier et elle peut être nourrie non seulement avec les feuilles du ricin, mais encore avec le chardon à foulon (*Dispsacus fullonum*), la chicorée sauvage (*Cichorium intybus*) et les feuilles de l'*Alyanthus glandulosa*.

b) Le *Bombyx pernyi* vit en Chine et en Mongolie et il se nourrit de feuilles de chêne.

c) Le *Bombyx mylitta* vit dans toutes les parties du Bengale, jusque sur les monts Himalaya ; la soie de la chenille (chenille Tussah) est au Bengale un article de commerce important. Il se nourrit de feuilles de chêne et d'autres arbres. Les chenilles changent cinq fois de peau et donnent des cocons très gros. Le fil du cocon est six ou sept fois plus fort que celui du ver à soie ordinaire. Malheureusement, la chenille Tussah ne peut pas être élevée artificiellement et en captivité.

Il y a encore à mentionner les variétés de l'Amérique du Nord :

d) *Bombyx polyphemus* (sur le chêne et le peuplier). e) *Bombyx cecropia* (sur l'orme, l'épine blanche, le mûrier sauvage). f) *Bombyx platensis* (sur une espèce de mimosa, le *Mimosa platensis*). g) *Bombyx leuca*. h) *Bombyx selene*. i) *Bombyx Faidherbii*; on désigne ces sortes de soies sous le nom de *soies sauvages*. — Le fil de la soie sauvage est relativement très gros; tandis que le diamètre du fil des cocons français atteint en moyenne 4,5-5,5  $\mu$ , on trouve des fils de soie sauvage avec 8 à 21  $\mu$  de diamètre. En outre, il est extrêmement difficile de fabriquer des tissus blancs avec la soie sauvage, parce que fréquemment on ne peut pas arriver à faire disparaître la couleur du cocon. Le dévidement du cocon a été jusqu'à présent la plus grande difficulté; HAUTERIVE (1890) pense l'avoir surmontée. Mais jusqu'à présent la soie est peu usitée.

**Sériciculture.** — L'éducation des vers à soie, la sériciculture, comprend : 1° La culture des mûriers, parmi lesquels le mûrier blanc (*Morus alba*) avec fruits blancs, jaunes ou rougeâtres, fournit la nourriture qui convient aux vers à soie. — 2° La production des œufs ou graines, qui s'effectue de la manière suivante : Parmi les cocons frais, on choisit ceux qui sont les plus gros et les plus gras, et qui ont un fil fin; les cocons des papillons femelles sont ordinairement ovales, ceux des mâles sont un peu pointus aux deux extrémités et comprimés circulairement dans le milieu. Bien que les cocons femelles et les cocons mâles ne puissent pas être distingués avec certitude, on doit cependant, lors du choix des cocons, tenir compte

des caractères précédents, afin de pouvoir obtenir autant que possible un nombre égal de papillons des deux sexes; 100 couples de cocons bien formés fournissent environ 30 gr. de graines ou environ 50 000 œufs, desquels il ne sort ordinairement au maximum que 70 chenilles sur 100. Les cocons sont abandonnés à eux-mêmes sur une table recouverte d'une toile. Au bout de 12 jours environ, les papillons sortent et s'accouplent. Les femelles pondent ensuite, après environ 40 heures, de 300 à 400 œufs. — 3° *L'incubation des œufs*. Dans les *magnaneries*, on étend sur des cercles ou des châssis en bois une toile grossière et mince, on répand les graines sur celle-ci en une couche mince et régulière et l'on porte les cercles ou les châssis dans la chambre à couvrir. On couvre ensuite les œufs avec une feuille de papier, qui est percée d'un grand nombre de petits trous, et l'on place par-dessus des feuilles de mûrier coupées en petits morceaux. Au bout de 8 ou 10 jours les chenilles sortent des œufs devenus jaunâtres et, suivant leur tendance à se diriger vers la lumière et la nourriture, elles passent à travers les trous du papier et se dirigent sur les feuilles du mûrier, avec lesquelles on peut les enlever et les porter dans des chambres particulières. — 4° *L'élevage des chenilles*, qui s'effectue dans les *magnaneries* de la manière suivante : Dans ces établissements se trouvent de vastes étagères destinées à recevoir les chenilles; celles-là sont faites avec des claies de roseau ou d'osier, ou avec des châssis en bois garnis de filets, sur lesquels on étend des feuilles de papier. On dépose les chenilles sur ce papier et on leur donne la quantité nécessaire de feuilles de mûrier, qui dans les premiers temps doivent être coupées. Le ver à soie se distingue par son appétit prodigieux et son accroissement rapide; sa vie, comptée du moment de la sortie de l'œuf à celui du coconnage, se divise naturellement en cinq âges, qui sont sensiblement égaux entre eux et qui coïncident avec un même nombre de mues. Le coconnage commence le trentième ou trente-deuxième jour. Après la première et la deuxième mue, les chenilles prennent de plus en plus de nourriture, parce que, après qu'elles se sont remises de la fatigue qu'elles ont éprouvée, elles montrent un appétit croissant. — 5° *Le coconnage ou montée des chenilles*. Après la quatrième mue, lorsque le temps du coconnage approche, on prépare pour les chenilles des lits de bouleau (cabanes). On transporte sur des assiettes les chenilles prêtes à filer dans les cabanes, avec les mains on les dissémine sur les brins de bouleau. Dès que la chenille a choisi un lieu convenable pour former un cocon et qu'elle y a fixé ses premiers fils (qui plus tard sont enlevés avec soin et recueillis à part, et qui forment la *bourre* ou le *frison* servant à la confection de la filoseille), elle sécrète encore une substance solide blanche ou verte, qui d'après PÉLICOR contient une grande quantité d'acide urique; quelque temps après, elle produit un liquide incolore, limpide, fortement alcalin, qui est une dissolution contenant 1,5 p. 100 de carbonate de potassium. Cette sécrétion s'élève à environ 15 ou 20 p. 100 du poids de la chenille. En 4 ou 5 jours la formation des cocons est achevée, cependant ceux-ci ne sont détachés des brins de bouleau qu'au bout de 7 à 8 jours, afin d'être sûr que toutes les chenilles ont terminé l'opération du coconnage. — 6° *Étouffement des chrysalides dans les cocons*. La chrysalide reste dans le cocon 15 ou 20 jours et elle donne naissance à un papillon qui finit par percer le cocon et par sortir de celui-ci. Il est nécessaire, on le comprend, de ne pas abandonner à eux-mêmes jusqu'au développement du papillon les cocons qui ne sont pas destinés à la propagation, parce que le trou pratiqué dans le cocon par le

papillon détruirait la continuité du fil de soie et que les cocons *perforés* n'ont qu'une faible valeur. C'est pourquoi il faut étouffer la chrysalide qui se trouve dans le cocon, ce que l'on fait en exposant celui-ci à la chaleur d'un four ou à l'action de vapeurs d'eau bouillante.

**Composition chimique de la soie.** — La fibre de soie proprement dite est formée de 55 p. 100 environ de *fibroïne*. Suivant E. FISCHER (1901), la composition de la fibroïne n'est pas simple. Indépendamment de tyrosine, d'acide aminopropionique et de glycoColle, on trouve aussi dans les produits de la décomposition de la fibroïne par l'acide chlorhydrique de la *l*-leucine, de la *l*-phénylalanine et quelques amino-acides non encore bien caractérisés. La *séricine*, qui constitue l'enduit gommeux recouvrant le fil de soie, est riche en diamino-acides, elle se dissout en partie dans l'eau, facilement dans l'eau de savon et d'autres liquides alcalins.

Les recherches de P. BOLLEY ont montré que dans les glandes du ver à soie il n'y a que de la fibroïne molle, qui se transforme superficiellement en *séricine*, sous l'influence de l'air et par suite d'absorption d'oxygène. D'après PFEIFFER, la matière colorante jaune de la soie brute est de la chlorophylle altérée débarrassée de son pigment bleu; suivant DUBOIS (1890), elle contient cinq matières colorantes. La coloration de la soie par l'ingestion par les chenilles d'aliments colorés n'est produite, d'après BLANC (1900), que par une couche extérieure de poussière colorée, parce qu'il n'y a qu'un petit nombre de substances colorantes très facilement solubles qui puissent colorer les organes sécréteurs de la soie, mais il n'y en a pas qui puissent colorer la soie elle-même.

**Préparation de la soie.** — La *préparation de la soie*, c'est-à-dire la transformation des cocons en fils, comprend les opérations suivantes :

*Triage des cocons.* — Le triage a pour but non seulement de séparer les cocons blancs des jaunes, mais encore d'éliminer tous les cocons endommagés et défectueux qui ne conviennent pas pour le dévidage, et qui ne peuvent être employés que pour la confection de la filoselle. Au nombre de ces derniers (on doit mettre les cocons moisissés, les cocons attaqués par les insectes, ceux qui sont perforés (par suite de la sortie des papillons), ceux qui sont tachés par suite de la putréfaction des chrysalides, etc. Le triage a encore pour but de séparer en plusieurs sortes les cocons exempts de défauts, et dans ce cas on a à considérer la finesse du fil, sa beauté et son degré de solidité, afin que lors du dévidage on obtienne une soie aussi homogène que possible.

*Tirage ou dévidage de la soie.* — Il consiste à dérouler le fil du cocon, qui pendant le filage de la chenille a été enroulé par celle-ci sous forme d'un peloton, et ensuite à le renvider sur un asple ou dévidoir, de manière à ce qu'il prenne la forme d'un écheveau. Pour ramollir la *séricine*, on plonge les cocons dans l'eau bouillante. Comme le fil de soie seul est trop fin et trop ténu, on réunit en général dans cette opération, afin d'en faire un seul fil, un nombre de fils variant de 3 à 10 et qui pour les espèces de soies grossières s'élève jusqu'à 20. La *séricine* ramollie produit ensuite par sa dessiccation ultérieure l'agglutination des fils de cocons réunis en un seul, et ces fils sont réunis ensemble uniquement à l'aide de cette matière collante et non par torsion. La longueur du fil à dévider renfermé dans un cocon normal varie de 250 à 900 m. Afin de former de longs écheveaux, on est obligé de faire de fréquents rallongements et de remplacer les cocons dévidés par des nouveaux,



et alors il ne faut pas oublier que sur un cocon le fil n'est pas de même grosseur partout, mais qu'il est plus gros vers l'extérieur; c'est pour cela que le nombre des cocons à dévider ensemble ne doit pas demeurer constant. Aussitôt que la partie interne de quelques cocons commence à se dérouler, la dévideuse doit grossir le fil par addition d'un cocon. Un cocon donne de 0,16 à 0,20 gr. ou tout au plus 0,25 gr. de soie grège. Pour avoir 1 kg. de soie grège, il faut en moyenne 10 kg. de cocons récemment étouffés, ou 7 ou 8 et même 12 kg. de cocons secs. — La soie dévidée se nomme *soie brute* ou *soie grège*. On exige d'elle qu'elle soit sous forme d'un fil rond, lisse (c'est-à-dire exempt de nœuds et de flocons), propre et luisant, résistant et de grosseur uniforme, il faut en outre que dans l'écheveau les fils ne soient collés nulle part les uns aux autres. La partie du fil du cocon qui ne peut pas être dévidée (la bourre ou le frison) est employée pour la fabrication de la *floselle*, et dans ce but la bourre est nettoyée, désagrégée, cardée ou peignée et enfin filée; cette fabrication ressemble par conséquent à la filature de la laine et du coton. La bourre filée est donc un véritable *fil de soie*.

*Moulinage de la soie.* — Pour la plupart des applications de la soie, le fil simple de soie brute ne peut servir que lorsque plusieurs de ces fils ont été réunis en un seul par torsion. Dans les cas où on emploie les fils de soie simples, on donne à ceux-ci de la cohésion, en les soumettant à une torsion qui les rend également plus gros et les arrondit. On désigne sous le nom de *moulinage* la réunion par torsion de deux ou plusieurs fils, et l'on appelle *tordage*, le même traitement effectué sur le fil de soie brute.

Les principales espèces de *soies moulinées* sont les suivantes : 1° L'*organsin*, qui sert pour la chaîne des tissus de soie; il est préparé avec la meilleure sorte de soie grège; on dévide le fil de soie brute de 3 à 8 cocons; avant le moulinage on donne au fil une forte torsion à droite (dans le même sens que les vis) et ensuite on mouline ensemble deux de ces fils de soie grège tordus; 2° La *trame* (soie pour trame), qui sert pour la trame et pour la confection des rubans de soie, est faite avec des cocons de moindre qualité; on dévide ordinairement de 3 à 12 cocons; sous le nom de *trame à un fil*, on désigne un fil de soie grège simple tordu seul; la *trame à deux fils* se compose de deux fils de soie grège non tordus, qui sont moulinés à gauche, mais moins fortement que l'organsin; la *trame à trois fils* en contient trois, etc.; la trame est plus molle et plus plate que l'organsin, aussi garnit-elle mieux dans les tissus de soie que des fils ronds; 3° Le *marabout*, qui se distingue par sa forte torsion, sa roideur et sa dureté semblable à celle d'une mèche de fouet, est mouliné avec trois fils de la soie grège la plus blanche, puis teinte sans décreusage préalable et moulinée encore une fois après la teinture; 4° Le *poil* est un fil de soie grège simple, qui se compose de plusieurs fils de cocons tordus; il sert pour recevoir des fils d'or et d'argent, pour faire des tresses, etc. 5° La *soie à coudre* est fabriquée de différentes manières par torsion avec des fils de soie grège de 3 à 22 cocons; la *soie à tricoter* ou *soie à crochet* est analogue à la soie à coudre, mais elle est plus forte. — Un cocon fournit environ 0,20 gr. de soie<sup>1</sup>.

1. D'après la SOCIÉTÉ LYONNAISE DE TEINTURE (1900), la soie brute est plongée dans de l'acide chlorhydrique à 18° B. sur des appareils qui empêchent les fils de se mêler et elle est laissée dans ce liquide pendant 3 ou 4 minutes. Les *cocons* sont, sans traitement préalable,

**Titrage et conditionnement de la soie.** — On représente le *degré de finesse* (le *titre*) de la soie grège et de la soie moulinée en indiquant combien de fois une certaine longueur du fil est contenue dans une certaine unité de poids. La longueur prise pour base est égale à 400 aunes ou 475 m. Si l'on parle d'une soie de 10 grains, cela veut dire qu'une longueur de fil de 475 m. a ce poids. Une soie de 20 grains a la même longueur de 475 m., mais elle a un poids double; elle est, par conséquent, moitié moins fine que la précédente.

La *teneur en eau* de la soie du commerce s'élève en moyenne à 10 ou 18 p. 100. Dans certaines circonstances, la soie peut même absorber jusqu'à 30 p. 100 d'eau, sans que cependant elle paraisse humide. C'est pour cela que la soie est *conditionnée*, c'est-à-dire que la teneur en eau de toute soie à vendre est déterminée par l'autorité, et à cet effet, plusieurs échantillons sont pesés, puis exposés dans une étuve chauffée à 102 ou 103°; la différence de poids constatée après l'étuvage donne la proportion de l'eau. Les établissements dans lesquels s'effectue le conditionnement portent le nom de *conditions publiques des soies*.

**Décreusage de la soie.** — Le décreusage a pour but d'éliminer la séricine et en même temps de donner à la fibroïne un aspect aussi beau que possible. Suivant que le décreusage est fait plus ou moins complètement, on obtient, d'après NÖRLIKE (1883), différentes qualités de soie décreusées, et on distingue : 1° Les *soies cuites* ou complètement décreusées; la quantité de la séricine enlevée par le décreusage s'élève jusqu'à 30 p. 100 du poids de la soie brute. 2° Les *soies souples*; la perte de poids ne va pas au delà de 8 à 12 p. 100. 3° Les *soies crues*; le décreusage proprement dit est remplacé par un simple lavage; la perte de poids ne dépasse pas 3 à 4 p. 100. — Un décreusage complet, sans action nuisible sur la fibroïne, ne peut être obtenu qu'à l'aide d'une solution bouillante de savon, traitement par lequel la fibre gagne même en mollesse et en éclat. Le décreusage, tel qu'il est effectué aujourd'hui dans les teintureries de Lyon, de Crefeld, de Zurich et de Bâle, comprend le *dégommage* et la *cuite*, qui du reste ne se distinguent l'un de l'autre que par la manière dont la soie est plongée dans le bain et la durée du séjour dans ce dernier.

Le *dégommage* a lieu dans des vases rectangulaires en bois (appelés barques), de 4 à 5 m. de longueur, sur 1 m. de largeur et de hauteur; ces vases sont généralement revêtus intérieurement de cuivre et munis sur leur fond d'un serpent in à vapeur pour le chauffage de la solution de savon. Les écheveaux enfilés dans un bâton sont agités dans le liquide chauffé à 90-95°. Ce dernier contient pour 1 kg. de soie 300 à 350 gr. de savon, suivant la dureté de l'eau. Ordinairement, le décreusage n'est pas achevé dans une seule barque, mais la soie au bout d'une demi-heure environ est portée dans une deuxième barque, qui est chauffée à la même température, mais contient moins de savon, et elle passe enfin dans une troisième. L'opération dure en tout 1 heure à 1 heure et demie. Lorsqu'une partie de la soie est retirée de la première barque, on en introduit une deuxième, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le savon soit trop chargé de séricine, ce qui a lieu après trois ou quatre parties. Le savon est alors mis de côté et employé pour les grandes teintes;

plongés dans l'acide, parce que l'enroulement s'oppose à l'emmêlement des fils. Après avoir été retirée de l'acide, la soie tendue est lavée avec de l'eau froide, puis bouillie et teinte. La soie ainsi traitée offrirait un brillant beaucoup plus beau que celle qui a été soumise au traitement habituel.

si l'on n'a pas d'emploi pour le savon, on peut aussi précipiter l'acide gras par la chaux, décomposer le savon calcaire par l'acide chlorhydrique et traiter de nouveau les acides gras libres pour savon.

Après le dégommage, les écheveaux sont passés dans de l'eau à 60° environ, contenant en dissolution un peu de savon et de soude ; ils sont ensuite placés dans des poches et bouillis pendant une demi-heure environ dans une grande chaudière en cuivre contenant environ 10 p. 100 de leur poids de savon (*cuite en poches*). Les chaudières sont hémisphériques, avec un diamètre de 2 à 2,5 et même 3 m. ; elles sont ordinairement chauffées à la vapeur. A Lyon, la cuite est surtout employée pour le blanc et les nuances claires ; en Suisse, elle est fréquemment supprimée. Après la cuite, les écheveaux sont lavés et tordus ; lorsqu'ils doivent recevoir des teintes claires, ils sont ensuite transportés encore humides pour être blanchis complètement, dans des chambres closes, où ils sont exposés à l'action de bioxyde de soufre. On produit ce dernier en brûlant du soufre contenu dans des pots en terre placés sur le fond de la chambre. Le *soufrage* dure six heures environ ; suivant la nature de la soie, on soufre 2, 4, 6 et même 8 fois ; on emploie en tout une quantité de soufre égale à 5 p. 100 environ du poids de la soie. On a souvent proposé d'employer, à la place de l'acide sulfureux gazeux, une solution aqueuse de celui-ci ou du bisulfite acidifié, mais ces modifications n'ont pas été adoptées par la pratique. Après le soufrage, la soie est lavée avec soin, afin d'éliminer toute trace d'acide sulfureux, et elle est ensuite prête pour la teinture.

L'*assouplissage* de la soie comprend quatre opérations différentes : 1° le *dégraissage*, 2° le *blanchiment*, 3° le *soufrage* et 4° l'*assouplissage* proprement dit. Pour les teintes foncées, on n'effectue fréquemment que les première, troisième et quatrième opérations. Par l'assouplissage seul, la couleur de la soie n'est que peu changée ; si par conséquent on veut préparer celle-ci pour la teinture en couleurs claires, il faut nécessairement la blanchir. A Lyon et à Saint-Étienne, la soie souple blanchie est traitée de la manière suivante : La soie est d'abord introduite dans un bain tiède contenant 10 p. 100 de savon et dont la température s'élève à 25-35°. Elle reste dans ce bain une à deux heures et on la tord de temps en temps. Après le tordage, on la presse entre deux bâtons (on la sabre). Après ce premier bain de savon, on en donne fréquemment un second de la même manière ; on procède ensuite au *blanchiment*. A cet effet, on emploie un mélange de 5 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique. Avant de s'en servir, on abandonne le mélange à lui-même pendant quatre à cinq jours à une température de 28° environ, après quoi on l'étend avec une quantité d'eau suffisante pour qu'il marque 2,5 à 3° B., ce que l'on obtient avec 3 hectolitres d'eau environ pour 20 litres du mélange précédent. Cette dilution est effectuée dans des auges quadrangulaires en pierre inattaquable par les acides ou en bois de sapin. On chauffe le liquide à 20-35° et y tord la soie pendant un quart d'heure environ. Un séjour trop long dans le liquide après le blanchiment est nuisible, parce que la soie, par l'action de l'acide azotique, prend une couleur jaunâtre, qu'il est impossible de faire disparaître. Dans un grand nombre de teinturereries, on emploie, à la place de l'eau régale, de l'acide sulfurique nitreux (voy. t. I, p. 354). Dès que la soie est retirée du bain, on la lave plusieurs fois dans de l'eau pure, afin d'éliminer toute trace d'acide. On procède ensuite au soufrage.

Le *soufrage* est effectué de la même manière que pour la soie cuite. La durée du séjour dans les chambres à soufre dépend du degré de blancheur que l'on veut communiquer à la soie. Au sortir des chambres à soufre, la soie est dure et rude au toucher, et cassante; c'est pour cela qu'elle est ensuite soumise à l'*assouplissage*. Cette opération consiste en un long traitement par de l'eau bouillante, à laquelle on a ajouté une certaine quantité de crème de tartre; on prend 3 kg. environ de cette dernière pour 8 hectolitres d'eau et on y passe la soie pendant une heure et demie environ. La soie se ramollit peu à peu, se gonfle, absorbe l'eau plus facilement et est ensuite beaucoup plus apte à recevoir la teinture. Le temps nécessaire pour l'assouplissage est variable; il dépend de la nature de la soie et ensuite de l'espèce du tissu qui doit être fabriquée. L'assouplissage est suivi d'un lavage à l'eau tiède.

La *soie brute* ou *écru*e ne peut être employée que dans des cas très rares, par exemple pour le tissu de fond du velours, même lorsque la fibre est blanche naturellement. Si elle est jaune, elle doit être *blanchie* comme la soie souple. Le traitement comprend les opérations suivantes : mouillage à l'eau bouillante, lavage, deux soufrages, lavage et trois ou quatre soufrages. Si la soie doit être employée à la confection des tissus blancs, on procède comme il suit : bain de savon (sans soude) à froid, contenant 100 gr. de savon pour 1 kg. de soie, lavage, deux soufrages, blanchiment (avec de l'eau régale ou de l'acide sulfurique nitreux), lavage, bain de savon, deux soufrages, lavage, bain de soude faible (16 gr. pour 1 kg. de soie), léger bain de savon froid (30 gr. pour 1 kg. de soie), lavage, deux soufrages et lavage dans de l'eau pure ou dans de l'eau légèrement acidifiée par l'acide sulfurique.

Le décreusage de la *soie tussah* est effectué par traitement de la fibre au savon mou et blanchiment au peroxyde de sodium.

Le traitement des *déchets de soie* mérite aussi d'attirer l'attention; avec les déchets chinois, on fabrique surtout des fils grand-blanc, c'est-à-dire des fils d'une blancheur et d'un brillant éclatants, qui dans le commerce sont les produits les plus appréciés de l'industrie de la *schappe*.

Le dispositif destiné au *dégommage* de ces déchets se compose d'une cuve à coction en bois A (fig. 779 et 780) et d'une cuve à lessive B, qui sont toutes deux faites avec des planches de 5 cm. d'épaisseur. Un fond perforé en bois sépare la matière à traiter de la conduite de vapeur *d*, servant au chauffage de l'eau. Les déchets de soie à l'état sec sont divisés en lots que l'on place chacun dans les boîtes en bois *a*; celles-ci sont faites de planches perforées et un filet en cordes de chanvre fortement tordues en forme le fond. Latéralement, ces boîtes sont pourvues chacune de deux poignées *b*, qui permettent de les retirer de la cuve A soit à la main, soit à l'aide d'une corde et d'une poulie. Lorsque les boîtes ont été chargées de la matière brute, on les place dans la cuve à coction et on les y maintient au moyen des pinces de fer *c*. Pendant ce temps, on prépare dans la cuve à lixiviation B le bain de coction, en employant pour cela 20 kg. de savon et 10 kg. de carbonate sodique pour 100 kg. de déchets. La cuve à lixiviation est remplie d'eau aux quatre cinquièmes. On chauffe l'eau au moyen de vapeur et on ajoute la moitié du poids du savon et de la soude. A mesure que celle-ci se dissout et que l'eau s'échauffe, il se forme à la surface du bain une écume floconneuse, qu'on enlève avec soin avant d'introduire le savon. Lorsque la dissolution de la soude est complète, on ajoute le savon préalablement coupé en petits morceaux ou mieux encore à l'état liquide.

Dès que le savon s'est entièrement dissous et que le bain a acquis une température de 70-80°, on envoie ce dernier à l'aide de l'élevateur à circulation *c* dans la cuve de coction A et, à cet effet, on ouvre les robinets *e* et *f* et l'on ferme *g* et *h*.

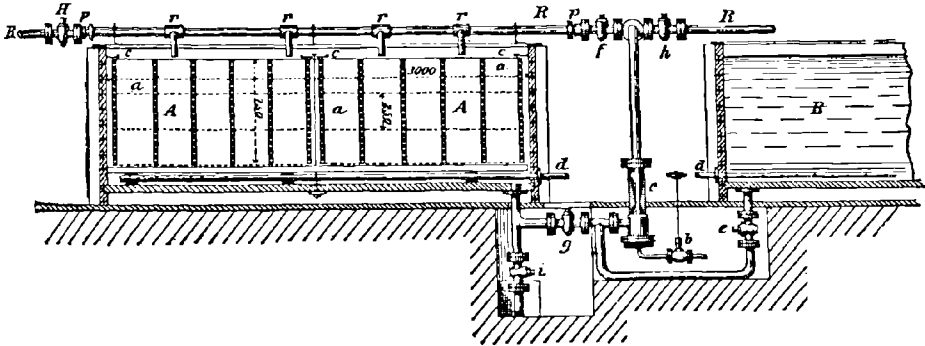


Fig. 779. — Appareil pour le dégomme des déchets de soie; coupe longitudinale.

Lorsque le bain remplit complètement la cuve A, on fait circuler plusieurs fois le liquide qui ne doit pas être plus chauffé, ce que l'on peut faire en fermant le robinet *e* et ouvrant le robinet *g*. L'élevateur, que l'on met en activité en ouvrant le robinet de vapeur *b*, aspire maintenant le liquide par en bas et le déverse supérieurement, par les tubulures *r* du tuyau R, sur les matières à traiter.

Les déchets restent une heure dans ce bain, que pendant ce temps on fait circuler 3 ou 4 fois, mais sans le porter à l'ébullition. Fermant ensuite le robinet *g* et ouvrant *i*, on évacue le bain, on enlève les boîtes *a* avec la soie et on essore bien cette dernière dans une turbine, en y plaçant toujours en croix les faisceaux de déchets, afin qu'après l'essorage on puisse les séparer facilement les uns des autres. Afin de faciliter l'enlèvement des boîtes, on peut, grâce aux boîtes à étoupe *p, p*, éloigner le conduit R avec les tubulures *r*.

Pendant ce temps, on a préparé dans la cuve B un deuxième bain de savon tout à fait semblable au premier. Les déchets sont pour la seconde fois chargés dans la cuve A, le bain bouillant est envoyé dans celle-ci et, ouvrant la conduite de vapeur *d*, on le maintient dans cet état pendant 15 minutes environ. Si les fils des déchets sont gros, on peut faire bouillir pendant 20 minutes. L'ébullition achevée, on renvoie le bain dans la cuve de lixiviation, en fermant le robinet *f* et ouvrant *h*. On laisse la soie s'égoutter et se refroidir pendant quelque temps dans l'appareil même, où l'on fait arriver de l'eau froide par le robinet H, après avoir fermé *f*, et à l'aide de l'élevateur on fait circuler ce liquide plusieurs fois, après quoi on maintient ouvertes pendant quelque temps les ouvertures de sortie et d'entrée. Si les déchets sont ainsi suffisamment nettoyés, on ne fait plus arriver d'eau fraîche et l'on évacue le bain, et comme la première fois on les essore dans une turbine, afin de les sécher ensuite de la façon ordinaire. Le second bain, qui est retourné dans la cuve B, peut être utilisé une seconde fois, c'est-à-dire comme premier bain; il suffit pour cela d'y

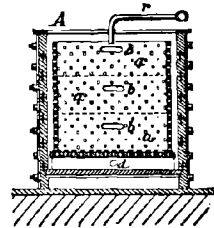


Fig. 780. — Appareil pour le dégomme des déchets de soie; coupe transversale de la cuve à coction.

ajouter 1 à 3 p. 100 environ de savon. Après que ce dernier bain a séjourné pendant quelque temps dans la cuve, il se forme à sa surface une couche de matière grasse, qui doit être enlevée avec soin avant que le bain puisse être réemployé. Les fils dégraissés et tordus fabriqués avec les déchets ainsi traités sont passés dans une solution de savon chaude (avec 25 p. 100 de savon blanc), tordus et essorés. Les écheveaux sont ensuite passés de nouveau dans un bain d'eau chaude sans savon et essorés pour la seconde fois dans la turbine, après quoi ils sont mis à sécher sur des perches.

La **soie marine** est fournie par le byssus de mollusques du genre *Pinna*, de la *Pinna nobilis* principalement; cette matière est recueillie sur les côtes de la Calabre et de la Sicile et elle est employée, mais seulement en petites quantités, pour la fabrication de jolis tissus.

[On a essayé dans ces derniers temps d'utiliser la soie d'une grosse araignée de Madagascar, la *Nephila madagascarensis*; cette soie se distingue par une très grande ténacité. Mais l'avenir de cette industrie semble déjà menacé par la fabrication de la soie des chenilles tordeuses, si dangereuses pour la culture des arbres fruitiers, et parmi lesquelles il en est quelques-unes dont les fils et les cocons peuvent être employés à la confection des tissus.]

**Statistique.** — La production de la soie dans le monde entier s'est élevée, dans l'année 1900, à 17 216 tonnes, ainsi réparties :

Italie.....	3 250 tonnes	Suisse.....	30 tonnes
France.....	736 —	Chine, Japon et Inde...	11 037 —
Autriche.....	313 —	Levant et Asie Centrale.	1 766 —
Espagne.....	84 —		

### Caractères microscopiques de la soie, sa distinction d'avec les autres

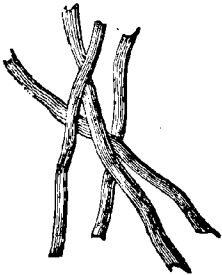


Fig. 781. — Soie vue au microscope.

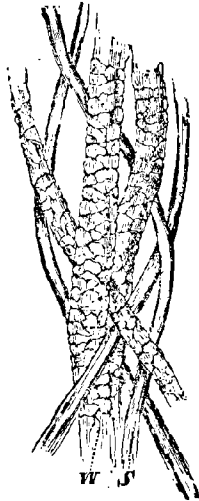


Fig. 782. Laine et soie vues au microscope.

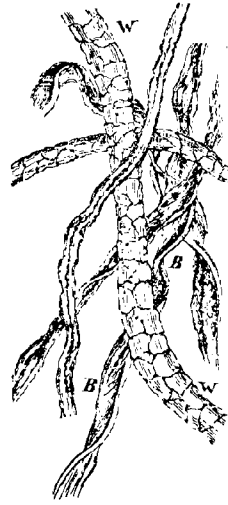


Fig. 783. — Laine et coton vues au microscope.

**fibres.** — Au microscope, le fil de soie (fig. 781) paraît lisse, cylindrique, amorphe,

sans longueur déterminée et sans cavité intérieure; le diamètre du fil est en général partout le même. La surface est brillante et on n'y observe que très rarement des saillies et des dépressions, de sorte que la soie peut être facilement distinguée de la laine (p. 341). — Lorsqu'on veut s'assurer si une étoffe est réellement tissée avec de la soie, on défait sous l'eau sur une plaque de verre les fils qui la forment, on couvre ceux-ci avec un couvre-objet et on les examine à un grossissement de 120 à 200 diamètres. La fibre de soie, ronde, brillante, proportionnellement ténue et sans cavité intérieure (fig. 782, S), se distingue immédiatement du poil de laine (fig. 782 et 783, W), d'un diamètre inégal et recouvert d'écaillés, et de la fibre de coton (fig. 783, B), qui est aplatie, rubanée et tordue. Au microscope, on peut, en outre, distinguer facilement si le fil de soie (comme l'organsin et la trame) se compose de fils de cocon juxtaposés parallèlement ou si au contraire il est tordu (comme la filoselle).

### LIN ET CHANVRE

**Lin.** — Le lin est la fibre préparée pour le filage du *lin commun* (*Linum usitatissimum*). [Le lin est cultivé dans presque toutes les parties de la France, mais c'est surtout dans les contrées du nord et de l'ouest que cette culture est le plus développée; les départements du Nord, du Pas-de-Calais, de la Somme, de l'Aisne et de l'Oise produisent le lin le plus estimé. La Belgique produit des lins d'excellente qualité. L'Irlande, la Russie, la Hollande, la Silésie, la Saxe et la Westphalie doivent également être mises au nombre des pays où la production de cette fibre textile a pris une grande extension.] Pour faire la récolte du lin, on arrache la plante, on la lie en gerbes et on la laisse sécher sur le terrain. Après la dessiccation, le lin est *drégé* (*égrugé*) à l'aide de la *drège* (*grège*, *égrugeoir*, sorte de peigne muni de dents de fer crochues), c'est-à-dire que les capsules contenant la semence sont déchirées. [Cette opération se fait également en frappant les tiges avec une pièce de bois, appelée *batte*.] Le lin est ensuite lié en faisceaux épais comme la main et soumis au rouissage.

Les fibres de lin se trouvent au-dessous de l'écorce et sont réunies entre elles par une substance analogue à une gomme (pectose), qui doit en être éliminée, de manière à ce que par les traitements mécaniques ultérieurs les fibres textiles puissent être isolées. Cette élimination s'effectue par le *rouissage*, dont le but est la production de la *fermentation pectique*, par laquelle la pectine est transformée en acide pectique. On expose dans un ruisseau ou dans de l'eau stagnante les faisceaux de lin, que l'on maintient en plaçant par-dessus des corps lourds, au-dessous de la surface de l'eau, jusqu'à ce que la substance réunissant les fibres soit détruite, mais non les fibres elles-mêmes (*rouissage à l'eau*). D'après une autre méthode, on expose à l'influence de l'atmosphère le lin drégé étendu en couches sur le sol, et s'il ne tombe pas d'eau on y supplée par un arrosage fréquemment renouvelé (*rouissage à la rosée*, *rouissage sur terre*, *rosage*, *sérénage*). On a en outre essayé, mais jusqu'à présent avec peu de succès, de dissoudre ces substances agglutinantes en plaçant le lin dans l'eau bouillante, en le traitant par la vapeur d'eau ou bien en le soumettant à l'action d'eau contenant environ 1 p. 100 de pancréas frais coupé en petits morceaux ou une quantité correspondante de la glande con-

servée par un moyen quelconque (glycérine, sel, dessiccation) et 1/2 p. 100 de bicarbonate sodique (J. SOLTAN, 1896).

Lorsque le rouissage et la dessiccation sont terminés, on sépare les fibres de l'écorce et de la moelle au moyen du broyage, du teillage et du peignage. Par le *broyage* (ou *macquage*), les parties ligneuses (*chênevotte*) sont brisées, tandis que le liber résiste à cause de sa grande ténacité et demeure presque intact. Cette opération, autrefois pratiquée à la main à l'aide d'un outil appelé *broie* ou *macque*, est maintenant presque partout effectuée au moyen d'appareils mécaniques. Le lin broyé contient toujours de la chènevotte solidement adhérente, que l'on enlève par le *teillage* ou *espadage*, qui se fait à la main ou à la mécanique (*écangage*). Le *peignage* ou *serançage* a pour objet d'éliminer le reste de la chènevotte, d'isoler les unes des autres les fibres du liber encore adhérentes entre elles sous forme rubanée, de séparer les fibres courtes et de placer à plat et parallèlement les fibres longues. Le *peigne* ou *seran*, employé dans ce but, se compose de fines aiguilles d'acier fixées sur une semelle en bois. L'ouvrier fait passer le lin par poignées sur les peignes, d'abord sur les plus gros et ensuite sur les plus fins. [Le peignage du lin se fait également à l'aide de machines.] On nomme *étoupe* les fibres courtes retenues par les dents du peigne; l'étoupe peut être employée pour la corderie ou pour fabriquer des tissus grossiers.

D'après HERZOG (1899), la teneur en substance albuminoïde des extrémités supérieures du lin est beaucoup plus élevée que celle des extrémités radicales. La teneur en lignine du liber s'élève aux extrémités inférieures à 1,5 p. 100, aux extrémités radicales à 2,8 p. 100.

Suivant CROSS et BEVAN, le lin se compose de bois, de liber et d'écorce. Cependant le lin ordinaire ne contient pas de fibres de liber pures. La fibre pure est une combinaison de cellulose avec des substances pectiques. La fibre, traitée par l'acide azotique à 1,15 de densité, a fourni une quantité d'acide mucique égale à 1-2 p. 100

de son poids, résultat au sujet duquel il est à remarquer que les substances autres que la cellulose aux dépens desquelles cet acide est formé se trouvent dans la proportion de 3 à 10 p. 100. Les produits de décomposition formés en même temps sont : a) Les acides oxalique et carbonique; on n'a pas trouvé d'acide saccharique; b) Des acides gras, qui sont extraits par l'alcool. Il reste alors de l'oxycellulose. Par l'action du permanganate de potassium, en présence de soude caustique en excès, il se forme les produits suivants : une oxycellulose analogue à celle qui vient d'être nommée (45 p. 100); de l'acide oxalique (18 p. 100); un hydrate de carbone soluble du type aldéhyde-alcool (15 p. 100), qui traité par des

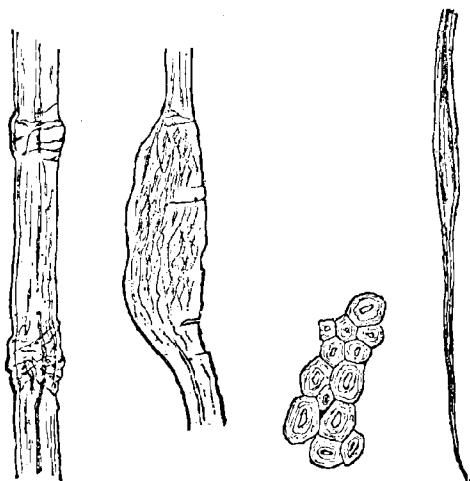


Fig. 781. — Fibres de lin. Gr. 200/1.

hydrate de carbone soluble du type aldéhyde-alcool (15 p. 100), qui traité par des



acides fournit du furfurool. A la fibre teillée, l'alcool enlève 2 à 3 p. 100 d'un mélange composé : *a*) d'une cire (qui se sépare par le refroidissement de la solution et semble être un mélange d'un alcool cérotique libre,  $C^{23}H^{47}OH$ , et d'une combinaison de cet alcool avec une cétone de résine) et *b*) d'un mélange des substances suivantes contenues dans la solution alcoolique séparée de la cire : 1° un hydrate de carbone du groupe de la cellulose du bois, mais soluble dans l'eau et qui fournit lorsqu'on le traite par l'acide azotique des produits de décomposition analogues à ceux de la cellulose du bois; 2° un résidu vert demi-fondu.

Les cellules du lin, vues au microscope, sont cylindriques, interrompues par des nœuds (fig. 784); la paroi cellulaire est uniformément et fortement épaissie, de sorte que la cavité intérieure ne forme qu'un canal très étroit, et paraît, par suite, généralement réduite à une ligne sombre. La fibre filée est ordinairement striée longitudinalement. Diamètre de la fibre, 12 à 26  $\mu$ .

**Chanvre.** — Le chanvre est la fibre libérienne de *Cannabis sativa* de la famille des cannabacées. [En France cette plante est cultivée principalement dans les départements de la Sarthe, de Maine-et-Loire, de l'Isère, de Meurthe-et-Moselle, du Puy-de-Dôme, de la Haute-Marne, de la Somme, de l'Aisne, de l'Ille-et-Vilaine et du Finistère. L'Italie, l'Allemagne, l'Autriche-Hongrie, la Russie et l'Amérique du Nord font aussi d'importantes cultures de chanvre.] Le fil qu'on extrait du chanvre

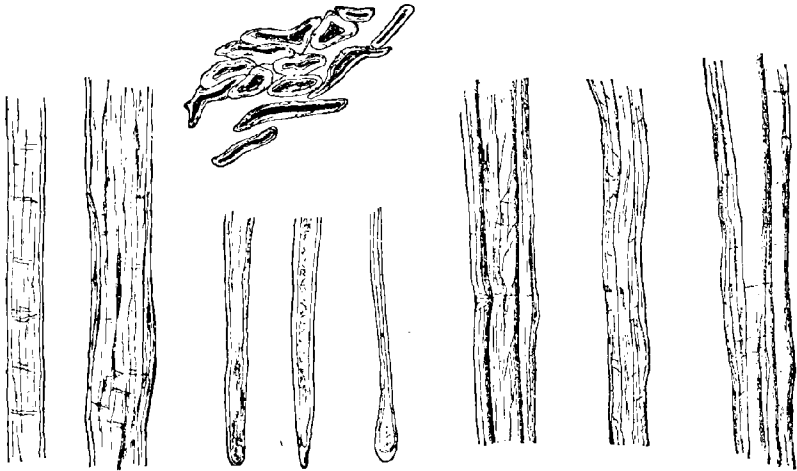


Fig. 785. — Fibres de chanvre. Gr. 200/l.

Fig. 786. — Fibres de chanvre filées.

est, il est vrai, un peu grossier, mais à cause de cela il a une solidité toute particulière; aussi peut-il être difficilement remplacé par une autre matière pour la corderie, la voilerie. Le fil de chanvre n'en est pas moins très employé pour les usages domestiques. La préparation de la tige du chanvre ressemble, dans ce qu'elle a d'essentiel, à celle de la tige du lin. Ainsi, le chanvre est roui dans l'eau, desséché et broyé. Le chanvre broyé porte le nom de *chanvre net*; comme, par suite de sa longueur, il offre quelques difficultés pour le filage, on le divise en deux ou trois morceaux, opération qui est désignée sous le nom de *coupage*. Viennent ensuite le teillage et le peignage.

Comme le montre une coupe transversale, les cellules de chanvre (fig. 785) sont très irrégulières, tantôt rubanées, tantôt cylindriques (Föcké). Sur la cellule isolée avec précaution, on peut à peine reconnaître une striation parallèle, tandis que la cellule des fibres filées (fig. 785) montre des stries plus ou moins nettes, qui sont encore plus apparentes après coloration au violet de méthyle, par exemple. Les extrémités des cellules sont tantôt pointues, tantôt obtuses ou spatuliformes. Le diamètre de la cavité intérieure ainsi que la couche d'épaississement varient fréquemment, mais on n'observe pas d'augmentations ou de diminutions subites. La couche d'épaississement est fréquemment plus épaisse d'un côté que de l'autre. Il y a souvent des stries transversales. Diamètre 10 à 25  $\mu$ .

### COTON

**Origine du coton.** — Le coton est le duvet filamenteux enveloppant les semences de plusieurs plantes frutescentes du genre *Gossypium* (malvacées)<sup>1</sup>, qui croissent dans tous les pays de la zone intertropicale et qu'on cultive avec beaucoup de soin dans les États du sud de l'Union américaine du Nord (Alabama, Mississipi, Géorgie, Caroline du Sud, Tennessee, Louisiane, Arkansas, Floride, Texas), au Mexique, au Brésil, aux Indes occidentales, aux Indes orientales, en Algérie, en Égypte, en Australie (Queensland), en Turquie (Macédoine, Thessalie, Candie), dans le pays de Naples (par exemple dans la plaine de Salerne), en Sicile, à Malte, en Espagne (Andalousie), en Crimée, en Grèce, etc. Le fruit consiste en une capsule tri- ou quinquiloculaire de la grosseur d'une noix et dans laquelle se trouvent les semences noires grosses comme des pois et entourées d'un duvet blanc. Dans une espèce de cotonnier (*Gossypium religiosum*) le coton est coloré en jaune; ce coton est employé par les Chinois pour la fabrication du nankin. Lorsque les capsules sont mûres, elles s'ouvrent et le coton fait saillie à l'extérieur; dans chaque loge se trouve une houppe de coton, dont les fibres adhèrent fortement aux semences.

On distingue différentes sortes de cotons, que l'on désigne par le nom des pays d'où elles proviennent ou par celui de la localité où elles sont entreposées. Il y a les sortes de l'Amérique du Nord (Sea-Island ou Géorgie long, Orléans, Upland, Louisiane, Alabama, Tennessee, Géorgie, Virginie), de l'Amérique du Sud (Fernambouc, Siara, Bahia, etc.), de Colombie, du Pérou, des Indes occidentales (Saint-Domingue, Bahama, Barthélemy), des Indes orientales (Dhollerah, Surate, Manille, Madras, Bengale), du Levant (de la Macédoine, de Smyrne), d'Égypte (Mako ou Jumel), d'Australie (Queensland) et d'Europe (d'Espagne : Motri ou Grenade; de Sicile : Castellamare et Bianca; de Grèce et de Malte). [D'après la longueur des filaments du coton, on partage en deux grandes classes les nombreuses variétés de cette fibre textile : les *longues soies*, dont les filaments ont 25 à 40 mm., et les *courtes soies*, qui n'ont que 10 à 25 mm.]

Le coton tel qu'il arrive en Europe a déjà subi dans le pays où il a été récolté un

1. [Voici quelles sont les espèces qui fournissent la majeure partie du coton que l'on rencontre dans le commerce : *Gossypium indicum*, *G. Barbadense*, *G. vitifolium*, *G. hirsutum*, *G. micranthum*, *G. arboreum*, *G. accuminatum* et *G. herbaceum*.]

nettoyage préliminaire; il a été égrené, c'est-à-dire dépouillé des semences. Si l'on emballait le coton avec ces dernières, il deviendrait sale et huileux et serait impropre au filage.

La teneur en eau du coton dépend de la température et de l'état hygrométrique de l'air. Le coton brut contient 7 à 13,6 p. 100 d'eau. En France, les teneurs suivantes en humidité sont considérées comme normales : pour le *coton* 8,5 p. 100 à 105-110°, pour la *laine* 18,25 p. 100 à 105-110°, pour la *soie* 11 p. 100 à 120°.

**Caractères microscopiques.** — Le coton, vu au microscope (fig. 787), se présente sous forme de cellules faiblement épaissies, rubanées, plates et fréquemment contournées autour d'elles-mêmes, qui paraissent quelquefois striées en forme de réseau. Par suite de l'épaississement, la cavité intérieure (la lumière) paraît très grande; elle occupe généralement les deux tiers de la largeur totale et elle ne se trouve que rarement réduite à un canal étroit.

Les sinuosités sont plus grandes dans les fibres filées que dans les fibres non filées. Diamètre, 10 à 35  $\mu$ .

**Statistique.** — La production annuelle du coton peut être évaluée à 1 176 600 tonnes, ainsi réparties.

États-Unis.....	720 000 tonnes
Indes orientales.....	270 000 —
— occidentales, les Iles et la Guyane.....	7 000 —
Amérique du Sud et Brésil.....	36 000 —
Égypte.....	120 000 —
Algérie.....	3 600 —
Naples, Sicile, Malte, Turquie d'Asie.....	20 000 —

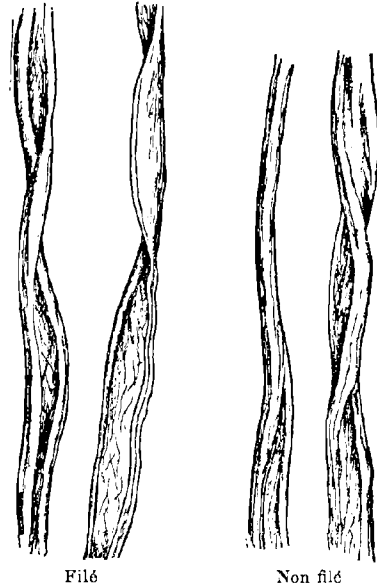


Fig. 787. — Fibres de coton. Gr. 200/1.

### AUTRES FIBRES VÉGÉTALES

**Ortie.** — Les fibres libériennes de la tige de l'*Urtica dioïca* ont été à plusieurs reprises travaillées comme le lin, mais jamais en grandes quantités.

Ce qu'actuellement on rencontre dans le commerce sous le nom de *toile d'ortie* est un tissu fin de lin ou de lin et coton, parce que le travail des fibres d'ortie présente des difficultés.

**Chinagrass.** — Le *chinagrass* (*ramie*) est la fibre des *Boehmeria utilis*, *nivea* et *heterophylla*, qui sont cultivées en Chine et aux Indes orientales, au Mexique et

1. Voy. H. Lecomte, *Les textiles végétaux*, Masson et C<sup>o</sup>.

dans la vallée du Mississipi, à Cuba, sur le plateau du Volga en Russie, dans la France méridionale et en Algérie. Le fil de ramie sert pour la fabrication du beau tissu qui est connu sous le nom de *batiste de Canton* (*chinagrass-cloth*). La matière brute (primitivement verdâtre ou brune) peut être blanchie et prend ensuite toutes les couleurs. Le liber des *Boehmeria* ne peut être séparé que des tiges tout à fait fraîches. Pour travailler les tiges plus ou moins sèches, on a proposé un grand nombre de machines et de procédés, qui jusqu'à présent n'ont eu que peu de succès.

**Jute.** — Le *jute* (*paut-hemp*) provient de différentes plantes de la famille des tiliacées croissant dans les Indes orientales et en Chine : *Corchorus capsularis*, *C. textilis*, *C. olitorius*, *C. siliquosus*, *C. decemangulatus*, *C. fuscus*, etc. C'est une substance fibreuse brune, grossière et longue qui, importée des ports du Bengale en Europe, est convertie en un gros fil, avec lequel on tisse de la toile à sacs et à emballage (*gunny*), de la toile à voile, du coutil, du treillis et des tapis. Le jute ne peut pas remplacer le chanvre pour la fabrication des cordages, parce qu'il n'est pas assez tenace et qu'il pourrit facilement dans l'eau. La partie inférieure des tiges de jute, appelée *root-cuttings*, est livrée au commerce pour la fabrication du papier.

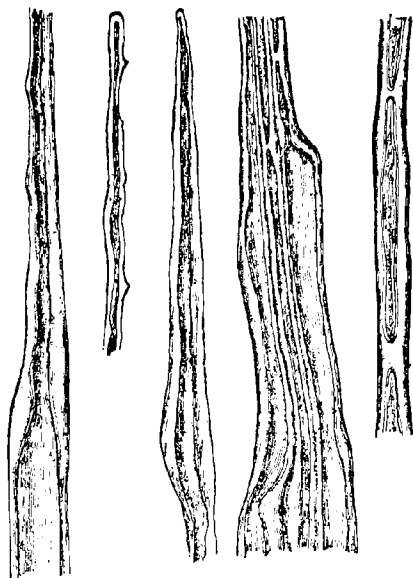


Fig. 788. — Fibres de jute. Gr. 100/1.

Les cellules de jute (fig. 788) se distinguent en ce que la membrane cellulaire est très fortement épaissie en différents endroits, de sorte que les lignes qui limitent les contours intérieurement et extérieurement ne sont pas généralement parallèles; cependant, on trouve aussi

dans le commerce des jutes dans lesquels ces particularités ne sont pas très frappantes; une interruption fréquente de la lumière est caractéristique pour ces fibres. La paroi de la cellule réfracte toujours fortement la lumière et paraît à cause de cela très nettement limitée à côté de la cavité intérieure. La fibre ne se compose que de cellules libériennes. Diamètre, 10 à 30  $\mu$ .

D'après CROSS et BEVAN, la fibre de jute a la formule empirique  $C^{12}H^{18}O^9$ . C'est une combinaison de 70 à 80 parties de cellulose et de 20 à 22 parties de non-cellulose, de sorte que sa formule peut être dédoublée en  $3C^6H^{10}O^5$  et  $C^6H^6O^2$ ; elle est décomposée en ces éléments par traitement à l'aide des acides et des alcalis.

Le **chanvre de Bombay** (*chanvre d'hibiscus*, *umbaree*, *Gambohauf*) est fourni par l'*Hibiscus cannabinus*, dont on sépare du bois les fibres du liber par rouissage et broyage.

Le **chanvre de Chine** est le liber de différentes espèces du genre *Sida*, appartenant à la famille des malvacées. Suivant le mode de préparation, on obtient, d'après

WIESNER, une matière fine ou grossière ; on emploie la première comme le chanvre et le lin, et la dernière sert à confectionner des cordes, des câbles, etc.

Le **chanvre du Bengale** ou *sunn* provient du *Crotolaria juncea* ; il ressemble beaucoup au chanvre ordinaire, mais lui est inférieur en ténacité et ses fibres sont moins longues.

Le **chanvre des Alléghanys** est fourni par le *Laportea pustulata*, plante textile croissant dans les monts Alléghanys (États-Unis) et dont la culture est moins pénible et moins coûteuse que celle du lin.

Le **lin de la Nouvelle-Zélande** (*Phormium tenax* ; *koradi* ou *korere*) est une plante à fibres textiles croissant à la Nouvelle-Zélande, dont les feuilles contiennent un grand nombre de fibres longitudinales droites, d'une finesse assez grande, de couleur blanche et à éclat soyeux. La fibre préparée est analogue au chanvre ordinaire ; elle est cependant plus solide, plus roide et plus rude. La figure 789 montre l'image grossie des cellules se terminant peu à peu et régulièrement par des extrémités pointues ; la lumière de la cavité intérieure, qui occupe  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{3}$  du diamètre de la cellule, augmente de même graduellement. Avec un bon éclairage, les légères stries longitudinales de la paroi cellulaire peuvent être reconnues. Les sinuosités que présente fréquemment la paroi de la cellule sont produites par la pression des cellules du parenchyme étroitement appliquées sur les faisceaux libériens.

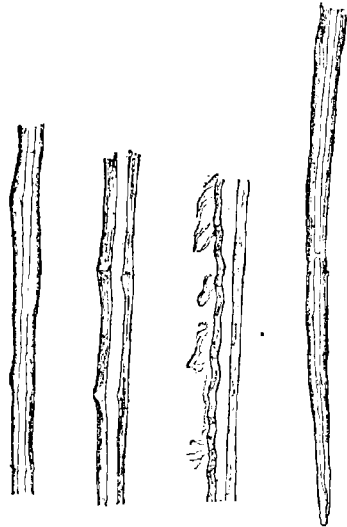


Fig. 789. -- Fibres de lin de la Nouvelle-Zélande. Gr. 200/1.

Le **chanvre des Indiens** (chanvre des Américains, *pitta* ou *pite*) est tiré du Pérou, des Indes occidentales, du Mexique et des Indes orientales ; il se compose des fibres de feuilles de plusieurs espèces d'*Agave*, comme les *Agave americana*, *vivipara*, *fœtida*, etc. il est blanc jaunâtre et employé principalement pour la corderie.

Le **chanvre de Manille** (abaca) provient du *Musa textilis*, du *M. troglodytarum* et du *M. paradisiaca*, qui croissent dans les Indes orientales et dans plusieurs îles de l'archipel Indien. Il se rencontre dans le commerce sous forme de fibres blanc jaunâtre ou jaune brunâtre de 1,30 à 2,20 m. de longueur, qui sont en partie réunies sous forme de rubans, qui par le peignage peuvent être facilement séparées. L'espèce blanche offre après le peignage un éclat soyeux et elle est employée pour confectionner des cordons de sonnettes, des pochettes, etc. ; on s'en sert aussi quelquefois comme trame dans le damas pour ameublement. Les espèces inférieures ou colorées du chanvre de Manille servent pour la corderie.

Le **chanvre d'ananas** (*pinna*) provient de l'Amérique centrale et de l'Amérique méridionale, des Indes occidentales, et il se compose des fibres du liber de l'ananas ordinaire (*Ananassa sativa* ou *Bromelia ananas*) et d'autres espèces d'ananas. Il est assez convenable pour faire des tissus très fins.

Le **pikaba** (ou *piassava*) est fourni par les feuilles de l'*Attalia funifera*, palmier

qui croît au Brésil; on l'emploie pour faire des cordes, des balais pour les rues et les navires, etc.

**Gelsolino.** — On s'occupe depuis quelque temps en Italie de la préparation d'une nouvelle fibre textile avec l'écorce des jeunes branches du mûrier (*lino di gelso*, lin de mûrier) et on en fait des tissus. Le gelsolino offrirait une résistance dix fois plus grande que celle du coton américain.

Le **kapok** est une fibre textile, par laquelle sont entourées dans un fruit capsulaire les semencés du *Bombax pentandrum* et de l'*Eriodendron anfractuosum*.

[L'**alfa** (*Stipa tenacissima*), qui croît en abondance sur les hauts plateaux de l'Algérie et est employé en grande quantité pour la fabrication du papier, sert à fabriquer des cordages, des filets, des nattes, des tapis, des crins artificiels, etc.<sup>1</sup>. Le **sparte** (*Lygeum spartum*), qui se trouve également en Algérie à côté de l'alfa, mais qui est surtout commun en Espagne, fournit également une fibre textile que l'on utilise pour la confection de divers objets.]

Le **coir** (de l'indien *khair*, *queir*), appelé aussi *bastain*, est la matière fibreuse brun-rouge qui enveloppe la coque des noix de coco (du *Cocos nucifera*). Elle possède une grande élasticité et une grande ténacité et est employée pour faire des cordes, des tapis, des paillassons, des nattes, etc.

#### SOIE ARTIFICIELLE

La préparation de la soie artificielle a acquis dans ces dernières années une très grande importance.

Bien que l'idée de fabriquer de la soie artificiellement ne soit pas nouvelle<sup>2</sup>, c'est cependant à H. DE CHARDONNET qu'appartient le mérite d'avoir réalisé le premier la préparation d'un produit artificiel ayant les propriétés de la soie naturelle.

**Préparation de la soie artificielle; procédé de Chardonnet.** — D'après les premières indications de H. DE CHARDONNET (1887), on dissout, dans 2 à 5 litres d'un mélange à 40 p. 100 d'éther et 6 p. 100 d'alcool, 100 gr. de pyroxyline, 10 à 20 gr. d'un chlorure métallique réducteur (par exemple, protochlorure de fer, de chrome, de manganèse ou d'étain) et 0,2 gr. d'une base organique oxydable, comme la quinine, l'aniline ou la rosaniline. Si l'on fait passer cette solution chaude, sorte de collodion, à travers un tube étroit établi dans un liquide froid, dans de

1. La Compagnie franco-algérienne qui exploite l'alfa et le commerce anglais qui achète la plus grande partie de ses produits distinguent cinq qualités principales d'alfa : *good*, *fair*, *inférieur*, *brosse* et *corde*. La qualité *good* peut atteindre 50 p. 100 du poids total, mais il arrive souvent qu'elle tombe à 4 p. 100. C'est la qualité *fair* qui forme généralement la plus forte proportion de la récolte (H. LECOMTE).

2. RÉAUMUR écrivait en 1734 : « Ne pourrions-nous pas, puisque la soie n'est qu'un liquide gommeux solidifié, fabriquer aussi de la soie avec notre gomme et nos résines ou les préparations faites avec ces matières? Cette idée peut au premier abord paraître bizarre. Mais nous sommes déjà parvenus à préparer des vernis offrant les propriétés les plus essentielles de la soie, par exemple, les vernis chinois. Si nous avions des fils faits avec ces vernis, nous pourrions en fabriquer des tissus qui seraient analogues par leur aspect et leur solidité aux tissus de soie. Mais comment s'y prendre pour étirer des vernis en fils? On n'a pas besoin de préparer des fils aussi fins que ceux qui sont produits par le ver à soie, et il ne semble pas qu'il soit impossible d'étirer des vernis en fils de finesse suffisante. »

l'eau, par exemple, le mince filet de solution ainsi produit se solidifie immédiatement sur sa surface extérieure et forme de cette façon un fil solide. Ce fil représente un petit tube solide extérieurement, et renfermant une colonne interne encore liquide. On peut ensuite en dehors de l'eau donner à ce fil une minceur plus grande en l'étirant au contact de l'air. Dans de pareils fils minces, la masse sèche et durcit ensuite complètement et constitue, grâce à son brillant, la soie artificielle.

Pour appliquer son procédé, H. DE CHARDONNET (1889) dissout 6,5 parties d'octonitrocellulose dans 100 parties d'un mélange de 38 parties d'éther et 42 parties d'alcool: il introduit ce collodion dans un vase en cuivre étamé, dans lequel une pompe à air produit une pression de plusieurs atmosphères et dont les seules ouvertures consistent en une série de petits tubes de verre pourvus chacun d'un orifice capillaire. La pression intérieure refoule par en haut le collodion à travers les orifices des petits tubes A (fig. 790) sous la forme de fils minces. Ces petits tubes A sont placés chacun dans un autre tube de verre plus gros B et réunis à ce dernier, au moyen de caoutchouc D, formant inférieurement une fermeture assez hermétique, pour que l'eau arrivant par la tubulure C remplisse l'espace entre A et B et s'écoule par-dessus le bord du tube B. Le collodion sortant de A sous la forme d'un fil mince se solidifie immédiatement dans l'eau, il passe avec celle-ci par-dessus le bord B, où il est saisi par une pince et porté sur une bobine qui se trouve au-dessus. Les fils sortant de plusieurs tubes voisins sont réunis en un seul. Les fils ainsi produits sont ensuite dénitrés. Les différentes pyroxylines perdent leur acide nitrique dans des bains tièdes réducteurs, mais surtout dans l'acide azotique dilué. On emploie de l'acide azotique à 1,32 de densité, dont la température doit descendre lentement de 35° à 25°. A la fin, la cellulose devient gélatineuse et éminemment apte à absorber par endosmose diverses substances, notamment les matières colorantes et les sels. 1 gr. de cellulose ne dégage plus alors que 100-110 cm<sup>3</sup> de bioxyde d'azote. Les dissolvants du collodion n'ont plus d'action sur cette matière; les fils ont perdu leurs propriétés explosives et on peut les rendre incombustibles en les traitant par le phosphate d'ammonium. Ce traitement par l'acide azotique est décrit dans un autre brevet (1890) et dans un troisième (1891) il est question de la formation des fils. On recommande pour la dénitration le sulfocarbonate de potassium ou le sulfhydrate d'ammonium. Une pyroxyline contenant, par exemple, 12 p. 100 environ d'azote, perd peu à peu son acide azotique, sans que ses propriétés physiques en soient influencées, si on la met en digestion pendant 12 à 15 heures, à une température de 30° à 40°, dans le sulfhydrate d'ammonium ordinaire du commerce.

D'après des indications plus récentes (1893), on emploie pour la préparation du collodion une pyroxyline dont la dessiccation subséquente à la nitration et au lavage n'est continuée que jusqu'à ce que la teneur en eau s'élève encore à 25-30 p. 100. La pyroxyline est formée comme à l'ordinaire par nitration de cellulose dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique et dépouillée des acides par expression, égouttage et lavage et ensuite essorée de façon qu'elle contienne encore 25 à 30 p. 100 d'eau. Pour dessécher la pyroxyline et se mettre à l'abri des accidents qui peuvent en résulter, on peut aussi, pendant qu'elle est humide, l'essorer

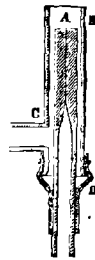


Fig. 790. — Appareil pour la fabrication de la soie artificielle.

ou la presser à deux fois différentes avec de l'éther contenant de l'eau; le même éther peut servir pendant un temps illimité. La pyroxyline pas tout à fait sèche ainsi obtenue constitue un hydrate particulier, qui est beaucoup plus soluble que la pyroxyline sèche et s'en distingue par son aspect à la lumière polarisée. La solubilité (calculée pour le même poids de pyroxyline sèche) est pour l'hydrate 25 à 30 p. 100 plus grande que pour la pyroxyline sèche. — Pour préparer le collodion, on introduit 28 à 30 kg. d'hydrate de pyroxyline dans un grand malaxeur ou dans un tonneau rotatif et on mélange avec 40 litres d'alcool et 60 litres d'éther. La dissolution de la pyroxyline se fait très rapidement et l'on obtient un collodion limpide. Ce collodion est porté dans un système de 2 ou 3 filtres, où il est filtré sous pression à travers des couches de coton cardé. Il est alors prêt pour le filage. Lors du filage par refoulement du collodion dans l'air à travers de petits tubes capillaires, le collodion formé d'hydrate de pyroxyline offre la remarquable propriété de se coaguler instantanément au contact de l'air et de former un fil, qui devient immédiatement solide.

Dans la fabrique de Besançon, on emploie exclusivement, d'après Wyss (1899), du coton cardé, de l'ouate; la cellulose de bois donne une soie plus molle, mais elle est moins blanche et se brise plus facilement à cause de la matière incrustante qu'elle renferme. Toutes les autres fibres végétales peuvent aussi être employées, si elles ont été suffisamment bouillies et lavées. Pour la *nitration*, on mélange 15 parties d'acide azotique à 1,52 de densité avec 83 parties d'acide sulfurique. Dans des pots en terre de 40 litres environ de capacité, on place 3 kg. d'ouate sèche avec 35 litres du mélange acide et on brasse quelques instants. Les pots sont recouverts avec des plaques de verre, afin d'empêcher la formation de vapeurs acides et l'absorption de l'humidité atmosphérique. L'imprégnation et la macération du coton dans l'acide dure, suivant l'humidité et la chaleur de l'air, de 4 à 6 heures. Une trop grande teneur en eau peut empêcher la dissolution ultérieure du coton nitré, tandis qu'un trop fort échauffement le détruit. L'opération étant convenablement conduite, la structure du coton n'éprouve aucun changement; la fibre devient seulement un peu plus rude et un peu plus cassante, mais la manière dont elle se comporte à la lumière polarisée ne subit aucune modification, ce qui donne un moyen pour se rendre compte du degré de nitration. On prélève donc de temps en temps des échantillons, afin d'examiner l'état de la fibre. Le volume qu'occupe le bioxyde d'azote qui peut être dégagé de 1 gr. de nitrocellulose donne la mesure du degré de la nitration. CHARNOUXER a indiqué la manière dont se comportent au microscope polarisant les différents degrés de nitration de la cellulose. 1° Jusqu'à 110 cm<sup>3</sup> de bioxyde d'azote (tétranitrate de cellulose), la nitration ne peut être reconnue qu'à un petit nombre de grosses fibres ratatinées. — 2° De 110 à 145 cm<sup>3</sup> (hexanitrate de cellulose), ces fibres sont plus nombreuses et mélangées avec des fibres irisées. — 3° A partir de 146 cm<sup>3</sup>, les fibres deviennent plus uniformément grises. — 4° De 160 (heptanitrate de cellulose) à 180 cm<sup>3</sup>, la couleur des fibres passe du jaune faible à l'orangé. — 5° Si le dégagement du bioxyde d'azote s'élève à 180 cm<sup>3</sup>, les fibres paraissent d'abord incolores, puis violettes, bleu foncé et bleu clair. Cette dernière couleur prend d'autant plus de développement qu'il pénètre plus d'acide azotique dans le coton.

Lorsque toutes les fibres paraissent uniformément bleu clair, l'action de l'acide



est suffisante. On retire alors le coton de ce dernier, on le laisse égoutter et à l'aide d'une presse hydraulique on expulse l'acide en excès. Ce dernier peut être réemployé, après avoir été mélangé avec de l'acide frais. Toutes les parties de la pierre et du plancher que l'acide peut toucher sont recouvertes de plomb. La nitrocellulose sort de la presse sous forme de tourteaux compacts, que l'on désagrège et lave dans des piles hollandaises en bois, dans lesquelles le cylindre est remplacé par un arbre horizontal armé de palettes. L'acide doit être entièrement éliminé; c'est pour cela que l'eau de lavage est renouvelée seize fois. Ce lavage dure 10 à 11 heures; on consomme pour 1 kg. de coton sec 10 hectolitres d'eau. Une pile hollandaise contient environ 40 kg. de substance sèche. Pour déshydrater la nitrocellulose, on a recours de nouveau à la presse hydraulique, à l'aide de laquelle on réduit la teneur en eau à 36 p. 100. La nitrocellulose lavée et pressée est maintenant chargée dans des cylindres rotatifs horizontaux, en fer et revêtus d'étain intérieurement, et ensuite additionnée d'un mélange à parties égales d'alcool à 95 p. 100 et d'éther ordinaire. Pour 22 kg. de nitrocellulose supposée sèche, on emploie 1 hectolitre de ce mélange. Les cylindres sont mis en rotation lente à l'aide de roues dentées, actionnées au moyen d'une poulie et d'une courroie sans fin. Au bout de 15 à 20 heures, la nitrocellulose est dissoute et forme maintenant le *collodion*. Ce dernier, tel qu'il sort du cylindre, n'est pas encore parfaitement homogène et, malgré toutes les précautions que l'on a pu prendre, il n'est pas encore suffisamment pur pour son emploi ultérieur. Pour obtenir un fil sans fin de 0,08 mm. de diamètre, qui ne se brise pas à chaque instant et, en outre, pour que l'orifice d'écoulement si petit de la machine à filer ne soit pas obstrué, il faut que le collodion soit parfaitement pur et homogène.

Pour obtenir un collodion avec ces qualités, on le fait passer dans des filtres-presses sous pression hydraulique. Chacun de ces filtres contient 1 hectolitre. Le filtre se compose d'une couche d'ouate de coton de 10 mm. environ d'épaisseur, qui est placée entre deux gazes à blutoir en soie et deux couches de toile métallique étamée. Afin de pouvoir faire passer le collodion très épais et très visqueux à travers ces filtres, il faut une pression de 30 à 60 atmosphères, suivant sa consistance. Un pareil filtre-pressé suffit pour une production journalière de 50 kg. de soie achevée. La filtration a pour effet non seulement de séparer toutes les impuretés, la cellulose indissoute, etc., mais encore d'effectuer un malaxage complet et un mélange intime du collodion. Le collodion est recueilli dans de grands vases de 50 hectolitres environ de capacité et ensuite abandonné à lui-même pendant quelque temps. Il est difficile de dire ce qui se passe pendant que le collodion est ainsi conservé; il est cependant probable que des processus chimiques et la dissolution de la cellulose non encore tout à fait achevés ne se terminent que pendant ce temps. Toutes les surfaces métalliques, qui doivent être en contact avec le collodion, sont étamées. Des filtres-presses, le collodion est refoulé par pression hydraulique dans les vases où il doit être conservé; pour l'envoyer dans les autres vases, on se sert de monte-jus fonctionnant au moyen d'air refroidi et sous pression.

Les machines à filer sont alimentées, par un récipient cylindrique vertical en acier étamé, de la partie inférieure duquel part un tuyau horizontal de 80 mm. environ de diamètre, qui porte sur son côté supérieur, à des distances de 20 mm. environ, les tubes capillaires ou *vers à soie* en verre, dont l'orifice d'écoulement a 8 cen-

tièmes de mm. de diamètre. Le contenu du récipient en acier est sous une pression de 40 à 50 atmosphères. Cette pression est nécessaire pour refouler le collodion épais à travers les orifices des tubes. Chacun de ces derniers est fixé au moyen d'une garniture métallique sur un petit robinet, muni intérieurement d'une toile métallique fine. Le fil de soie sortant de l'orifice capillaire est blanc et par suite de l'évaporation de l'éther il devient immédiatement solide et sec; 10 à 36 de ces filaments, suivant la grosseur que l'on désire donner au fil, sont immédiatement réunis en un seul. Dans les machines primitivement construites, le tuyau avec ses petits tubes capillaires était placé dans une gouttière contenant de l'eau acidifiée avec 1/2 p. 100 d'acide azotique, afin de produire la solidification du filament. Le filage à sec, actuellement en usage à Besançon, a beaucoup simplifié la fabrication. Dans l'atelier de filage, où il y a environ 12 000 *vers* à soie, on produit une ventilation énergique pour entraîner la vapeur d'éther.

Une machine à filer porte environ 100 bobines. De l'atelier de filage, celles-ci passent dans la salle de moulinage, où les filaments sont tordus et dévidés en écheveaux. Mais cette soie en écheveaux contient encore de l'eau et de l'alcool; c'est pour cela que les écheveaux sont tendus sur des guindres dans des séchoirs clos, où l'on entretient une température de 45°; le fil est dévidé et enroulé en nouveaux écheveaux sur un autre guindre placé vis-à-vis. Mais il faut encore ramener la *nitrocellulose* dans son état primitif, c'est-à-dire à l'état de cellulose simple, qui n'est pas plus facilement inflammable que la soie naturelle. On emploierait pour cela, à Besançon, une solution de sulfures alcalins. La soie devenue jaune par la dénitration est blanchie avec 400 gr. de chlorure de chaux et 800 gr. d'acide chlorhydrique pour 16 kg. de soie sèche. Les écheveaux blanchis sont lavés sur des cylindres en porcelaine tournant dans un vase rempli d'eau, ils sont ensuite déshydratés dans uneessoreuse et séchés. Chaque écheveau contient 500 m. de fil de soie. Dans les numéros les plus fins, il y a environ 220 000 m. au kg. Si l'on admet que 14 filaments de cocons simples sont nécessaires pour obtenir un pareil fil, il faut environ 3000 kilom. de fil simple de soie, tel que le fournit la machine à filer, pour 1 kg. de soie.

Les *vers* à soie en verre nécessaires pour la machine à filer sont faits dans la fabrique même. Vingt ouvrières environ sont employées à ce travail. Les unes étirent les petits tubes de verre chauffés à l'aide d'une flamme de gaz, d'autres examinent au microscope si le diamètre intérieur des tubes offre la dimension voulue, d'autres enfin soudent ensemble des petits bouts de tubes de diamètres intérieurs différents, afin d'offrir au collodion un passage se rétrécissant peu à peu. Les tubes achevés sont mastiqués dans des garnitures métalliques et sont alors prêts à être fixés sur la machine à filer. En 1899, la fabrique de soie de cellulose de Besançon occupait environ 300 ouvriers et ouvrières et produisait par jour 300 kg. de soie, production qui depuis cette époque a été portée à 400 kg. <sup>1</sup>.

1. Pour empêcher la ruine des sériciculteurs, le gouvernement français, en 1895, par exemple, a payé à titre de primes à ces derniers pour 780 000 kg. de soie produite, la somme de 4 646 000 fr. et aux filateurs pour 800 000 kg. de soie filée 4 320 000 fr., soit en tout 9 millions de francs. La soie artificielle a dû payer comme impôt sur l'alcool 4 fr. 50 par kg. de soie, tandis que la soie recevait comme prime 12 fr. par kg. Depuis un an et demi environ, une nouvelle loi a réduit dans de fortes proportions les droits sur l'alcool employé à des usages industriels.

Le procédé de dénitrification de la nitrocellulose travaillée indiqué par RICHTER (1901) consiste à la traiter en solution acide par des sels de degrés inférieurs d'oxydation d'un métal formant aussi des degrés élevés d'oxydation. Dans le procédé en question, la préparation des produits de la nitrocellulose ne subit aucune modification. Après que la nitrocellulose a été transformée en fils ou en plaques, etc., elle est placée dans la solution acide du sel métallique. Les combinaisons oxydulées du cuivre se sont montrées, parmi les sels métalliques, comme tout particulièrement convenables pour la dénitrification de la nitrocellulose. Le chlorure et l'oxychlorure cuivreux notamment produisent en solution acide une dénitrification complète. Outre les sels cuivreux, on peut aussi employer les sels ferreux et manganéux, les sels de chrome, les sels antimonieux, stanneux, mercurieux et cobalteux, ainsi que les ferrocyanures ou les cyanures métalliques.

**Procédé de Lehner.** — D'après le procédé indiqué par LEHNER (1891), on prépare avec le papier de soie, le coton, la cellulose, les déchets des filatures, préalablement traités par une solution ammoniacale de cuivre et nitrés, des fils de soie artificielle se composant d'un mélange de copal ou de sandaraque, d'huile de lin, de cellulose nitrée et de sels empêchant la combustion (acétate de sodium, sels ammoniacaux). Pendant que l'on procède au filage, on prend les dispositions nécessaires pour volatiliser en même temps le dissolvant des éléments du fil (mélange d'éther, d'alcool et d'esprit de bois) et même pour le récupérer.

Ce procédé ne semble pas avoir donné de bons résultats, puisque, d'après une indication plus récente (1895) de la tri- ou tétranitrocellulose est mélangée quand elle est encore humide d'acide sulfurique avec des huiles siccatives vulcanisées. Pour préparer ces dernières, et l'on prend pour cela toute huile séchant à l'air (par exemple, huile de coton, de pavot, de chènevis, de noix, de lin, d'œufs, de ricin), on étend avec la moitié de son poids d'éther l'huile à traiter, afin d'éviter une réaction trop vive, et en agitant sans interruption on ajoute peu à peu 10 à 20 p. 100 de chlorure de soufre, suivant la nature de l'huile et la consistance que l'on veut obtenir. Au bout de quelques instants, la réaction se produit et il se sépare un produit jaune. Ce dernier se dépose très rapidement et le liquide limpide, épais et jaune en est séparé par décantation. A la nitrocellulose encore humide d'acide, on ajoute environ 10 p. 100 de son poids de ce liquide. Le mélange, dissous dans cinq fois environ son poids d'esprit de bois, d'acétone ou d'éther alcoolisé et ensuite filtré, fournit la matière première de la fabrication des fils artificiels. Pour obtenir ces derniers, on fait passer la masse fluide, sous l'influence de son propre poids, dans un liquide ou même directement dans l'air, à travers de larges tubes de verre avec orifice d'écoulement de 1/4 à 1/2 mm. de diamètre. Il se produit alors une solidification immédiate, et suivant la rapidité du filage on obtient des fils qui peuvent être immédiatement moulins sur la même machine. Les fils retors ainsi produits sont aussi promptement que possible chauffés pendant longtemps dans de l'eau sur des bobines portatives ou à l'état dévidé. La majeure partie de l'acide qu'ils renferment est ainsi éliminée, les dissolvants, éther, alcool, etc. sont expulsés et en partie récupérés; en outre, la combinaison de la nitrocellulose avec les huiles grasses devient plus solide au point de vue mécanique et chimique et en même temps les fils eux-mêmes acquièrent une solidité plus grande.

Mais le produit obtenu est encore trop facilement inflammable. On étend donc

avec de l'eau jusqu'à environ 10 p. 100 du sulfhydrate d'ammonium et l'on y dissout un sel neutre de magnésium dans la proportion à peu près équivalente. Les fils sont placés dans ce liquide à 40° environ et ils y sont laissés jusqu'à ce qu'on observe au microscope à la lumière polarisée les couleurs irisées de la cellulose. Après un lavage subséquent dans beaucoup d'eau et séchage, le fil est achevé. — Bien qu'il soit parlé d'une désoxydation de la nitrocellulose et que l'on admette une transformation de celle-ci par réduction avec le sulfure d'ammonium en cellulose pure, on a cependant constaté que, d'après LEHNER, il se produit toujours une combinaison contenant encore de l'azote. Cette combinaison, à cause de l'azote qu'elle renferme, n'est pas de la cellulose, mais, d'un autre côté, d'après ses propriétés, ce n'est pas non plus de la nitrocellulose ou une combinaison amidée (voy. p. 371).

VIVIER (1890) dissout la nitrocellulose dans l'acide acétique cristallisable, GÉRARD la trinitrocellulose et de la gélatine dans le même acide; CADORET a proposé d'employer la nitrocellulose dissoute dans l'acétone et mélangée avec un vernis et de l'huile de ricin, mais ce procédé s'est montré inapplicable.

Pour préparer de la soie artificielle, d'après PETIT (1901), on dissout dans du benzène 100 parties de trinitrocellulose, 7 parties de solution de gomme et 5 parties de protochlorure de zinc, et comme à l'ordinaire on transforme en fils, qui sont ensuite dénitrés.

Tandis que les procédés dont il vient d'être question partent du *collodion*, dont le travail n'est pas toujours absolument sans danger, on a aussi indiqué des méthodes dans lesquelles la *cellulose* est employée en dissolution.

**Procédé de Langhans.** — LANGHANS a proposé de mélanger à la cellulose, transformée en sulfocellulose par l'acide sulfurique à 70-80 p. 100 d'hydrate, un acide sulfurique plus faible avec 45-63 p. 100 d'hydrate, afin de maintenir la sulfocellulose chimiquement stable pendant le filage. D'après un procédé plus récent (1895), la cellulose est purifiée à l'aide de la solution aqueuse d'un alcali et ensuite avec une solution également aqueuse d'un sel ou d'acide sulfurique, après quoi la matière est lavée avec de l'eau jusqu'à réaction neutre, puis desséchée à 40°. Les celluloses ainsi préparées sont imprégnées pendant quelque temps avec des solutions aqueuses étendues d'hydrates phosphorique et sulfurique, que l'on obtient, par exemple, en ajoutant à de l'acide phosphorique à 33 p. 100 de l'acide sulfurique monohydraté, jusqu'à ce que la solution offre une teneur de 10 p. 100 en  $H^2SO_4$ ; on ne doit pas employer des hydrates phosphorique et sulfurique une quantité supérieure à celle qui est nécessaire pour imprégner complètement la cellulose; la durée de l'action est suffisante lorsque les fibres commencent à se gonfler. La masse est ensuite traitée par l'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau, traitement qui est effectué par trituration dans une malaxeuse, ce qui rend l'action plus uniforme. Lorsque la masse est devenue homogène, elle représente une pâte tenace. On incorpore maintenant dans cette masse de l'hydrate phosphorique concentré pur, que par trituration on répartit uniformément dans la pâte; celle-ci se transforme alors en un sirop visqueux offrant la transparence du verre et qui peut être facilement étiré en fils.

**Procédé Pauly-Fremery-Urban.** — Le procédé imaginé par PAULY (1898) est plein d'avenir. D'après ce procédé, la cellulose est dégraissée avec une solution alcaline étendue, puis séchée avec soin et ensuite dissoute dans une *solution d'am-*

*monière de cuivre.* Celle-ci peut être obtenue par l'action de l'air sur du cuivre métallique en présence d'ammoniaque liquide et ajoutant éventuellement un métal plus électro-négatif ne se dissolvant pas, comme par exemple, le platine, ou bien encore en employant en même temps le courant électrique; l'air peut être remplacé par du gaz oxygène pur. Il est convenable que la solution contienne par litre au moins 15 gr. environ de cuivre et à peu près dix fois autant de gaz ammoniac. On dissout environ 45 gr. de cellulose ou un peu plus dans 1 litre d'une pareille solution d'ammoniaque de cuivre. La dissolution exige à peu près 8 jours. Comme la solubilité de la cellulose dans une solution d'ammoniaque de cuivre diminue à mesure que la température s'élève, tandis qu'au contraire la décomposition de la cellulose dans la solution précédente augmente avec l'élévation de la température, il convient de maintenir aussi frais que possible les vases où a lieu la dissolution. Maintenant, pour pouvoir employer à la fabrication de la soie artificielle une pareille solution préparée à une température aussi basse que possible, il est nécessaire que la solution soit parfaitement homogène, de sorte qu'avant de s'en servir il faut la filtrer avec soin. La solution passe ensuite à travers de petits orifices dans un liquide précipitant séparant la cellulose, tel que, par exemple, l'acide acétique étendu. Les fils de cellulose séparés sont enroulés sur un cylindre tournant dans un bain formé d'un acide étendu, d'acide acétique par exemple; après l'élimination du cuivre et de l'ammoniaque, qui sont tous les deux retirés du bain sous forme d'acétates, les fils sont dévidés et pendant cette opération ils sont desséchés au moyen d'air ou de cylindres chauffés et ensuite bobinés.

Le procédé a été perfectionné par FREMERY et URBAN (1900). La cellulose est purifiée avec soin et traitée par une solution de chlorure de chaux à 1,5 p. 100 ou transformée en *nitrocellulose*. On prend, par exemple, 162 gr. de cellulose sèche (1 mol.), que l'on réduit en menus fragments et qu'ensuite on introduit, à la température ordinaire, dans une solution de 80 gr. d'hydrate de soude pur dans 500 gr. d'eau; on brasse bien la masse et, après une heure de repos, on ajoute 249 gr. (= 1 mol.) de sulfate de cuivre cristallisé ( $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) réduit en poudre fine, puis on mélange intimement, en évitant qu'il se produise un échauffement un peu fort. Le produit bleu clair homogène ainsi obtenu est directement soluble dans l'ammoniaque liquide concentrée, mais la majeure partie du sel sodique formé reste indissoute. Il est convenable de prendre une proportion d'ammoniaque telle que pour 1 molécule de la combinaison de cellulose et de bioxyde de cuivre il y ait environ 16 à 20 vol. de gaz ammoniac. — On peut aussi dans les cylindres élevés, chargés comme à l'ordinaire d'ammoniaque liquide et de copeaux de cuivre, faire passer pendant dix heures environ un courant d'air comprimé et prendre soin en même temps de toujours maintenir la température du liquide à 0-5°. Pour obtenir ce dernier résultat on peut, par exemple, entourer les cylindres d'une enveloppe, dans laquelle on fait circuler une solution saline fortement refroidie. Les solutions ainsi obtenues ne peuvent se conserver qu'au froid. Aux températures supérieures à 5°, il se sépare promptement de telles quantités d'hydroxyde de cuivre,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , qu'il ne reste plus dans les liqueurs que 2-2,5 p. 100 environ de cuivre.

D'après des indications plus récentes (1901), la cellulose est d'abord dégraissée avec une solution alcaline faible, puis elle est un peu blanchie, en évitant toute oxydation, après quoi elle est mercerisée à fond à l'aide d'une solution alcaline con-

centrée froide, et finalement elle est lavée avec beaucoup d'eau, essorée et ensuite dissoute sans séchage préalable dans de l'ammoniaque de cuivre avec une teneur convenable en ce dernier métal. Cette modification offre cet avantage, que la matière désagrégée se trouve dans un état d'homogénéité parfaite et qu'elle se dissout immédiatement dans l'ammoniaque de cuivre, en donnant des solutions qui peuvent être filées avec une facilité remarquable. Les fils obtenus avec de pareilles solutions sont, après leur passage dans l'acide, presque complètement exempts d'oxycellulose et par suite n'ont pour ainsi dire pas du tout d'affinité pour les matières colorantes basiques. Pour obtenir des teintes solides avec ces dernières, les fibres doivent être préalablement mordancées. Comme liquide de blanchiment, on emploie aussi dans la modification du procédé que nous venons d'indiquer, de préférence un liquide électrolytique faible, contenant environ 1 à 2 gr. de chlore par litre.

Pour obtenir le maximum de brillant, de souplesse et de résistance, il faut faire en sorte que le fil puisse subir une contraction, tout en maintenant une certaine tension pendant tout le temps du séchage, et il faut en outre faire sécher les fils, les pellicules, etc., obtenus avec la solution de cellulose lentement et seulement à une température modérée, ne dépassant pas 40° environ. Le meilleur moyen pour produire la tension nécessaire pour l'obtention d'un beau brillant consiste à laisser sécher les fils, les pellicules, etc., sans étirage préalable, sur les cylindres mêmes, auxquels il est alors convenable de donner un diamètre aussi grand que possible. La contraction du fil gélatineux résultant de la perte d'eau qu'il éprouve peu à peu ne va pas alors plus loin que ne le permet la circonférence du cylindre, la résistance de ce dernier produisant une tension très uniforme. Lorsque la cellulose précipitée du dissolvant a été transformée en fils et enroulée sur des cylindres, les fils sont sous cette tension naturelle chauffés à une température qui ne doit pas dépasser 40°. La dessiccation qui en résulte peut encore être favorisée par le vide ou à l'aide d'un courant d'air énergique. De cette façon, il se forme des fils de cellulose transparents, très brillants et tenaces. Il est bon de plonger dans l'eau chaude pendant quelques instants les cylindres chargés des fils et ensuite de les sécher.

Si l'on emploie pour la précipitation de la cellulose l'acide sulfurique à 10-20 p. 100, ordinairement désigné sous le nom d'*acide sulfurique étendu*, la séparation de la cellulose, lors de l'étirage de la solution renfermant celle-ci dans cet acide, n'est qu'incomplète. La cellulose précipitée semble éprouver une certaine décomposition. Le fil se brise fréquemment lors du tirage, il est visqueux et après le séchage il manque de souplesse et de résistance. La séparation marche au contraire très bien si l'on emploie l'acide sulfurique avec une teneur de 30-65 p. 100 en monohydrate. La réaction énergique qui se produit dans ces conditions semble marcher de front avec un processus intramoléculaire, duquel résulte une structure plus résistante du fil de cellulose séparé. Par suite de cela, le fil humide sortant de l'acide peut, en admettant que la solution de cellulose ait été bien filtrée, être tiré, avec une grande vitesse, ce qui est très avantageux, et cela peut se faire sans qu'il se produise, lors de l'enroulement du fil humide, des fissures si nuisibles. On obtient les meilleurs résultats à la température ordinaire et avec un acide à 50 p. 100 environ.

DREAPES (1898) fait passer le fil obtenu par filage de la cellulose dissoute dans le chlorure de zinc dans de l'alcool ou de l'acétone; le fil est séché à l'état tendu. Il ajouta plus tard (1900) de la gélatine à la solution de cellulose.

**Viscose.** — Pour préparer la viscose, d'après Cross et BEVAN (1892), on imprègne des fibres végétales avec de la lessive de soude à 13 p. 100 et on élimine l'excès de lessive par expression ou essorage. La matière humide, qui contient alors trois ou quatre fois son poids de lessive et par conséquent 40 à 50 p. 100 d'alcali, est placée dans un vase clos avec du sulfure de carbone, dont la quantité doit être égale à environ 30 à 40 p. 100 du poids de la matière. A la température ordinaire, la réaction s'achève en 3 ou 4 heures. D'après des indications plus récentes (1897), la cellulose, avant le traitement par l'alcali, est soumise à l'action d'acides étendus à une haute température (100-140°). Pour le traitement d'une cellulose ayant subi cette préparation préliminaire, il n'est besoin que de la moitié de la quantité de réactifs nécessaire dans l'ancien procédé, la proportion des réactifs étant exprimée comme il suit :  $2C^6H^{10}O^5 : 2NaOH : CS^2$ . La solution désignée sous le nom de *viscoïde*, que l'on obtient en traitant la cellulose, préalablement soumise à l'action d'acides, au moyen d'hydroxyde de sodium et de sulfure de carbone, possède les mêmes propriétés que la précédente et serait employée, d'après STEARN (1900), pour la préparation de la soie artificielle avec un bain de chlorure d'ammonium.

Il n'est pas possible de dire si les *esters cellulositiques* de HENKEL-DONNERSMARK (1899 et 1900) peuvent être employés pour la fabrication de la soie artificielle.

**Soie vanduara.** — Cette soie est préparée de la manière suivante, d'après MILLAR (1896) : On mélange une solution de gélatine avec du bichromate de potassium, de la formaldéhyde ou des substances analogues et, après avoir évaporé la solution à la consistance nécessaire, on la verse à l'état chaud dans un vase, dont le fond est muni d'un certain nombre d'orifices en forme de mamelons, à travers lesquels la masse gélatineuse est refoulée sous la pression nécessaire et ainsi transformée en fils. Les fils achevés sont rendus insolubles par dessiccation et exposition à la lumière solaire. La *soie vanduara* est moins bonne que la soie au collodion.

**Propriétés de la soie artificielle.** — Toutes les soies artificielles sont moins résistantes que la soie naturelle, elles se brisent plus facilement et elles sont sensibles à l'humidité, mais elles ont un plus bel éclat que la soie naturelle, de sorte qu'elles conviennent particulièrement pour les articles de garniture à grand effet<sup>1</sup>.

Des dosages d'azote ont donné les résultats suivants :

Soie brute de Chine.....	16,60 p. 100
Soie Tussah.....	16,79 —
Soie Chardonnet, Besançon.....	0,15 —
— — Spreitenbach.....	0,05 —
Soie Lehner.....	0,07 —
Soie Pauly.....	0,13 —

Les deux soies naturelles offrent la même teneur en azote et celle-ci est aussi élevée que celle de corps protéiques. Cette teneur différente en azote que présentent,

1. Au printemps de l'année 1899, les demandes de soie artificielle furent si nombreuses que les fournisseurs furent dans l'impossibilité de les satisfaire. Les prix montèrent d'une façon extraordinaire, on payait une soutache en soie artificielle prima 18,75 fr. les 400 m., tandis que l'article équivalent en soie naturelle coûtait 6,25 fr. Malgré cela, la soie artificielle conserva sa faveur, bien que beaucoup moins demandée qu'auparavant. Les prix actuels des soies artificielles ne sont pas si élevés qu'il y a un an, bien que le prix de la soie naturelle augmente toujours beaucoup.

d'une part, les soies naturelles et, d'autre part, toutes les soies artificielles est tout à fait propre pour permettre de reconnaître des mélanges de soies naturelles et de soies artificielles, et même d'apprécier les proportions des deux espèces de soies; en effet, comme les soies artificielles ne contiennent presque pas du tout d'azote, dans un mélange avec de la soie naturelle la teneur en azote doit être réduite, et l'on peut même du degré de la réduction tirer une conclusion quantitative certaine.

[Depuis M. K. HASSACK (1900), l'examen microscopique permet aussi de distinguer facilement toutes les soies artificielles des soies naturelles. Le diamètre des fibres, plongées dans l'eau, s'élève aux chiffres suivants pour les différentes soies :

	Moyenne.	Maximum.
Soie Chardonnet.....	45-50 $\mu$	100 $\mu$
— Fismes.....	40-80	120
— Lehner.....	60-90	132
— à la gélatine.....	60-80	85
— Pauly.....	40-50	75
— naturelle.....	9-15	20

Toutes les soies artificielles, à l'exception de la soie à la gélatine, sont biréfringentes. Leur inflammabilité n'est pas plus forte que celle du coton, et, naturellement, en brûlant elles ne répandent pas l'odeur désagréable qui se dégage lors de la combustion de la soie véritable.]

D'après quelque temps on fabrique du *crin* artificiel avec la soie artificielle.

**Teinture de la soie artificielle.** — Primitivement, on teignait la soie artificielle au moyen de solutions benzéniques des matières colorantes. Mais on a reconnu depuis que les défauts qui se produisent étaient occasionnés par les teneurs en eau différentes des soies, et depuis que l'on a recours à des procédés et des dispositifs de dessiccation perfectionnés et que l'on a appris à préparer un produit parfaitement homogène, la teinture uniforme de la soie ne présente plus du tout de difficultés. Les difficultés résultant de ce que la soie artificielle est moins résistante à l'état humide qu'à l'état sec sont également devenues insignifiantes; elle supporte, en effet, très bien le tordage, le lavage, l'essorage, que nécessitent la teinture. Comme les soies artificielles peuvent être teintées avec la plupart des matières colorantes faiblement acides, neutres, basiques et substantives dans des bains faiblement acides, neutres et éventuellement additionnés de sel marin, de sel de Glauber, d'acétate d'ammoniaque ou de savon, leur teinture ne devait guère offrir de difficultés. Il est prescrit par les différentes fabriques de teindre en bains pas trop chauds; les températures de 40 à 60° ont été généralement reconnues comme les plus convenables. La soie Pauly pourrait aussi se teindre à 100°. Elle peut cependant l'être aussi dans un bain tout à fait froid. Pour les matières colorantes qui sont absorbées très rapidement, il convient de commencer dans un bain peu chargé de matière colorante et d'ajouter peu à peu à celle-ci la quantité nécessaire. Il semble important que, pendant le séchage des écheveaux teints, ceux-ci soient soumis à une légère tension, parce que, sans cette précaution, il arrive fréquemment que la soie devient rude au toucher et comme pailleuse et que même le brillant ne sort pas bien. L'avivage est effectué avec de l'acide acétique, après traitement dans un bain de savon faible.

Les *Fabriques réunies de soie artificielle* de Francfort (fabriques à Spreintebach



et à Glatbrugg-Suisse) travaillent d'après les procédés de CHARDONNET et LEHNER, les *Fabriques réunies de fil brillant (Glanzstoff)*, à Oderbruch, d'après le procédé PAULY-FREMERY-URBAN. Une fabrique pour la préparation de la *soie de viscose* vient d'être construite à Altdamm, près Stettin. En France, les fabriques de Près-de-Vaux (Besançon) et de Fismes (Marne) emploient le procédé de CHARDONNET.

### BLANCHIMENT

Le blanchiment a pour but d'éliminer complètement des fibres textiles, des fils ou des tissus une série de corps colorés, ou de détruire ces derniers ou bien encore de les transformer en combinaisons incolores. Les agents que l'on emploie pour atteindre ce but sont les suivants <sup>1</sup> :

**Blanchiment sur gazon.** — Dans ce procédé de blanchiment, qui est le plus ancien, les matières à blanchir sont étendues sur l'herbe et arrosées de temps en temps avec de l'eau, afin de les maintenir humides. Le blanchiment des fibres doit évidemment dans ce cas être produit par l'ozone ou le *peroxyde d'hydrogène*, résultant probablement de la décomposition de l'eau par l'action des rayons solaires. On rendrait l'action beaucoup plus rapide en passant légèrement au bleu le linge avec de l'indigo avant le blanchiment. Des expériences de BUISINE (1890) ont cependant montré que ni l'oxygène de l'air, ni l'oxygène pur, ni l'ozone ne produisent le blanchiment, mais que, indépendamment de ces agents, la présence simultanée de la lumière, notamment de celle des rayons solaires directs, est absolument nécessaire. Pour que le blanchiment ait lieu rapidement, l'oxygène de l'air et la lumière solaire directe doivent agir en même temps. Mais le blanchiment se produit aussi, bien que beaucoup plus lentement, dans le vide ou dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'azote, par la seule action de la lumière solaire directe.

Le blanchiment sur gazon seul n'est plus actuellement pratiqué que dans la petite industrie; ailleurs, on le combine avec un traitement par le chlorure de chaux, l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou le carbonate de soude, traitement qui est effectué tous les deux ou trois jours.

**Blanchiment par l'ozone.** — L'usine de blanchiment de Greifenberg travaille d'après le procédé SIEMENS-HALSKE <sup>2</sup>. Pour produire un blanchiment aux trois quarts, il suffit d'un seul traitement d'environ 7 heures au moyen de l'ozone. Pour obtenir le blanchiment complet, deux ou trois ozonisations de même durée sont nécessaires. L'action de la lumière solaire pendant l'opération se fait beaucoup moins sentir que dans le blanchiment sur gazon, de sorte qu'avec l'ozone il est aussi possible de blanchir pendant la nuit. Le traitement du fil après l'ozonisation consiste essentiellement dans l'emploi de chlorure de chaux; cependant, ce dernier est pris beaucoup plus faible qu'à la suite du blanchiment sur gazon. L'ozone est préparé non pas avec de l'oxygène, mais avec l'air. Une usine de blanchiment par l'ozone doit être pourvue d'une pompe à air ou d'un ventilateur, qui refoule l'air d'abord dans l'appareil producteur de l'ozone et ensuite dans la chambre à ozone, d'un appareil

1. VOY. V. HÖBLING, *Traité de la fabrication des matières de blanchiment*, édit. française, par L. GAUTIER.

2. VOY. HÖBLING, *loc. cit.*, p. 208.

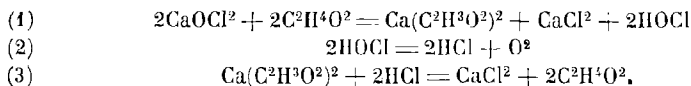
pour la dessiccation de l'air et d'un appareil générateur de l'ozone formé d'un grand nombre de tubes ozoneurs, réunis en un système. Le fil humide est suspendu dans la chambre à ozone.

[Comme le blanchiment par l'ozone ne peut être appliqué avec succès qu'en combinaison avec un blanchiment subséquent au chlorure de chaux, son emploi n'a pas pris une grande extension, et actuellement l'ozone est surtout employé pour l'épuration des eaux.]

Le **peroxyde d'hydrogène** (voy. t. I, p. 932) est un bon agent de blanchiment, mais un peu cher. A cause de la facilité avec laquelle il se décompose et de son transport coûteux, on emploie aussi le *peroxyde de baryum* ou même le *peroxyde de sodium*. Dans le blanchiment avec le peroxyde d'hydrogène une addition de magnésie exerce une action favorable, parce qu'il se forme la combinaison de magnésium plus stable  $3\text{Mg}(\text{OH})^2 + \text{MgO}(\text{OH})^2$ . Dans ce mode de blanchiment, la cellulose a de la tendance à se transformer en oxycellulose. L'action du peroxyde d'hydrogène sur la cellulose est rendu beaucoup plus énergique par la présence d'oxydes métalliques. Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène doit être précédé d'un traitement par un acide faible, afin d'éliminer les sels métalliques et les oxydes du tissu à blanchir.

Pour le blanchiment avec le **peroxyde de sodium** (voy. t. I, p. 681), on mélange, par exemple, 98 litres d'eau avec 800 gr. d'acide sulfurique à 66° B. et on y dissout 300 gr. de phosphate d'ammonium; on ajoute ensuite 350 gr. de peroxyde de sodium. Ou bien on dissout 1 kg. de ce dernier dans 1 hectolitre d'eau froide et 1,350 kg. d'acide sulfurique à 66° B. Afin de rendre le liquide légèrement alcalin, on y ajoute un peu d'ammoniaque. — On peut aussi dissoudre 3 kg. de sulfate de magnésium dans 95 litres d'eau et ajouter à la solution 1 kg. de peroxyde de sodium. Le bain possède une alcalinité suffisamment forte, qu'il est avantageux de neutraliser partiellement par l'acide sulfurique. Comme vases, il ne faut pas se servir de vases en fer, mais employer des récipients en bois, en terre cuite ou émaillés. Les tissus dégraissés et lavés avec soin doivent être couverts par le bain de blanchiment, dans lequel ils doivent être remués de temps en temps.

**Blanchiment au chlore.** — On emploie généralement une solution limpide de chlorure de chaux avec une concentration ne dépassant pas 0°,5 B. Afin de rendre plus énergique l'action des solutions de chlorure de chaux, LUNGE recommande d'y ajouter de l'acide acétique ou de l'acide formique. Il se produit d'abord avec l'acide acétique et le chlorure de chaux de l'acide hypochloreux libre et de l'acétate de chaux; lors du blanchiment, le premier abandonne son oxygène et est transformé en acide chlorhydrique, qui réagit immédiatement avec l'acétate de chaux en donnant naissance à du chlorure de calcium et à de l'acide acétique libre; ce dernier agit de nouveau sur le chlorure de chaux :



L'acide chlorhydrique qui se produit d'après l'équation 2 ne se trouve jamais à l'état libre, parce que, d'après l'équation 3, il agit immédiatement sur l'acétate de

chaux<sup>1</sup>. D'après BRIN, on augmente l'action du blanchiment au chlore, en introduisant en même temps de l'oxygène dans le bain.

Le blanchiment au moyen du chlore dégagé par électrolyse<sup>2</sup> a acquis une grande importance. Les appareils de KELLNER et de OETTEL ont déjà été décrits (t. I, p. 746 et 748). Dans le dispositif imaginé par HARGREAVES (1893), les récipients A (fig. 179) contenant l'électrolyte (solution de chlorure de sodium) sont munis du couvercle commun B. Les cloisons *a* faites d'une matière poreuse avec enveloppe extérieure en gaze métallique, jouent le rôle de diaphragmes et de cathodes. Les anodes *b*, formées de plaques de charbon, sont suspendues de façon que le liquide puisse couler dans la direction indiquée par les flèches.

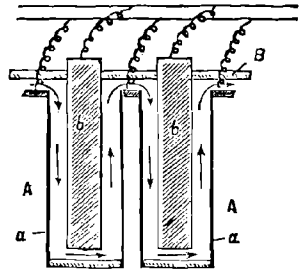


Fig. 791. — Appareil de Hargreaves pour la préparation des liquides de blanchiment par électrolyse.

L'appareil de SCHOOP (1901) offre les dispositions suivantes : Une plaque de fond *a* (fig. 793), en matière isolante et résistant à la solution électrolytique, comme l'ébonite, le verre, le marbre, le granite, la magnésie, la paraffine, etc., est pourvue d'un certain nombre de rigoles *b* parallèles les unes aux autres,

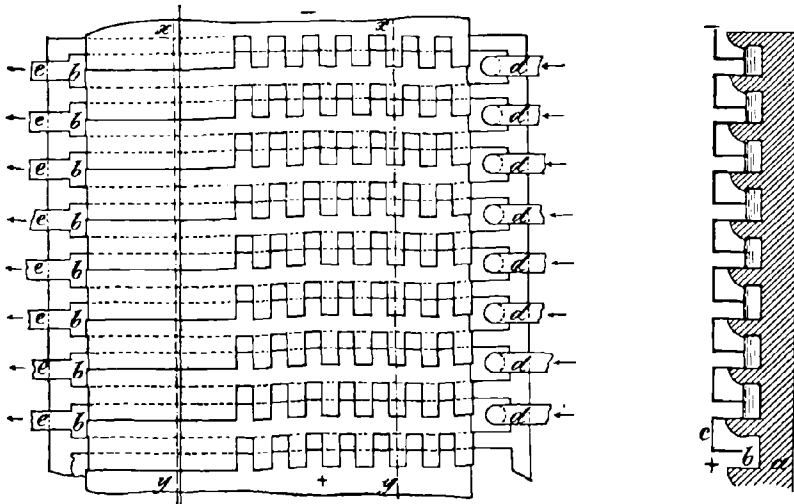


Fig. 792 et 793. — Appareil de Schoop pour la préparation des liquides de blanchiment par électrolyse.

dans lesquelles sont placés les corps en platine *c*. La section de ces derniers a la forme d'un Z, dont la partie inférieure est couverte par le liquide électrolytique,

1. D'après LENCE (1883), on parvient à éliminer des matières textiles les dernières traces de la substance décolorante au moyen du *peroxyde d'hydrogène*. Dans le blanchiment par le chlorure de chaux, l'oxygène actif du peroxyde d'hydrogène devient libre en même temps que celui de l'acide hypochloreux, de sorte que ce dernier ou ses sels sont détruits. Le peroxyde d'hydrogène peut par conséquent servir comme *antichlore* dans le blanchiment des fibres textiles ou de la pâte de papier.

2. Voy. t. I, p. 476 et HÖBLING, *loc. cit.*, p. 180.

tandis que la partie supérieure se trouve libre dans l'air, mais plonge par sa branche retournée par en bas dans le liquide électrolytique contenu dans la rigole adjacente. Toutes les rigoles étant remplies du liquide à électrolyser, comme le montre la figure 793, et les pôles d'une source de courant de tension convenable étant adaptés aux deux corps en platine extrêmes, le courant électrique entre, par exemple, dans le corps en platine extrême de gauche, puis il passe de ce dernier, en traversant la solution du chlorure, dans les corps en platine suivants, jusqu'à ce qu'enfin il vienne sortir par le corps en platine extrême de droite. Chacun de ces corps joue par sa partie inférieure le rôle d'anode, et par sa partie supérieure celui de cathode. Dès que la décomposition électrolytique a atteint le degré désiré, le liquide peut être écoulé des rigoles et remplacé par une solution fraîche de chlorure de sodium. Mais il est plus commode de faire arriver d'une façon continue la solution salée à une des extrémités de chaque rigole et de la faire écouler de la même manière à l'autre extrémité, pendant que le courant électrique traverse l'appareil également sans interruption. Dans la figure 792, l'orifice d'entrée de la solution dans chaque rigole est désigné par *d*, et l'orifice de sortie par *e*. La direction suivant laquelle coule la solution est indiquée par des flèches. Il y a avantage à ce que l'un des côtés des corps en platine soit dentelé. On économise ainsi du platine et on permet aux gaz produits de se dégager plus librement. En établissant convenablement le niveau du liquide dans les rigoles, on peut aussi régler plus facilement la résistance de l'appareil et réduire la réaction qui se produit aux dentelures, c'est-à-dire la reformation des produits formés à l'électrode contraire. A l'aide d'un pareil dispositif, contenant, par exemple, 1 kg. d'électrodes en platine, on pourrait obtenir avec une dépense de force de 2 kilowatts-heure 0,500 kg. de chlore actif.

Les électrodes à pointes (voy. t. I, p. 724) employées pour cela par KELLNER sont des plaques d'ébonite qui sont munies de petites tiges de platine disposées de chaque côté comme les poils d'une brosse et mises en circuit en nombre quelconque dans une caisse en ébonite. A l'aide de ce dispositif, il doit être possible de préparer des dissolutions contenant jusqu'à 1 p. 100 de chlore actif. La composition du liquide de blanchiment à 1 p. 100 ainsi produit dépend surtout, les conditions du courant étant les mêmes, de la concentration de la solution de sel employée et de la température à laquelle a lieu l'électrolyse. Le liquide de blanchiment avec 1 p. 100 de chlore actif produit dans des conditions normales avec une solution de sel marin à 10 p. 100 contient, d'après KELLNER :

Hypochlorite de soude.....	2,02 p. 100
Chlorate de soude.....	0,60 —
Chlorure de sodium non décomposé.....	7,80 —

Le même appareil, avec la forme que lui ont donnée SIEMENS et HALSKÉ<sup>1</sup>, consiste en une auge en grès munie inférieurement pour l'entrée de l'électrolyte et supérieurement pour sa sortie de dispositifs spéciaux. Les électrodes se composent de plaques de verre, sur lesquelles est enroulé un fil d'alliage de platine et d'iridium, les électrodes extrêmes sont des réseaux de fil de platine-iridium. Le dispo-

1. VOY. HÜBLING, *Traité de la fabrication des matières de blanchiment*, édit. française, par L. GAUTIER, p. 189.

sitif pour la circulation de l'électrolyte comprend un vase collecteur avec serpentín réfrigérant pour la solution salée. Celle-ci est amenée d'une façon continue à l'électrolyseur au moyen d'une pompe centrifuge en plomb aigre et d'une combinaison de tubes appropriée, et elle circule plusieurs fois à travers l'appareil, jusqu'à ce qu'elle ait acquis la teneur désirée en chlore actif. Le serpentín réfrigérant a pour but de maintenir la solution à une température de 20° à 23° pendant sa circulation, afin d'éviter la formation de chlorate de sodium inactif et par suite une perte de force. Des expériences effectuées chez GEBAUER, à Charlottenburg, à l'aide de cet appareil, avec 650 litres de solution salée à 10° B. (= 110 kg. de sel pour 1 m<sup>3</sup> de solution) et 112 volts et 114 ampères (19 chev.), ont donné, après une marche de 3 heures, une solution à 0,83 p. 100 de chlore actif = 5,5 kg. de chlore actif dans 650 litres.

ENGELHARDT (1901) a eu l'occasion de faire exécuter des expériences comparatives dans une des plus grandes usines de blanchiment de l'Allemagne, qui avait acquis un appareil de HAAS et OETTEL, ainsi qu'un appareil de KELLNER. Le premier appareil avait 22 cellules; il devait fournir avec 110 volts et 40 ampères, en 10 heures de travail et avec emploi d'une solution de sel à 6 p. 100, 3 m<sup>3</sup> d'un liquide de blanchiment à 0,25 p. 100 de chlore. L'appareil aurait donc consommé 59,8 chev.-heure électriques et 180 kg. de sel pour fournir 3 m<sup>3</sup> de liquide décolorant avec 25 p. 100, par conséquent 7,5 kg. de chlore; 1 kg. de chlore actif aurait par suite exigé en nombre rond 8 chev.-heure électriques et 24 kg. de sel. Les expériences correspondantes ont donné les résultats suivants :

NUMÉROS	DEGRÉS BAUMÉ	kg. NaCl dans 100 l.	SOLUTION 1.	CHLORE		RENDEMENT DU COURANT P. 100	POUR 1 KG. DE CHLORE		AMPRÈS- HEURE	VOLTS
				P. 100.	Gr.		Sel kg.	Chev.- heure.		
1	6,3	6,77	27,5	0,270	742	39,9	25,0	13,0	63,86	111
2	6,0	6,50	27,5	0,3793	1045	22,0	17,1	23,8	102,67	113

Les indications dans l'expérience 1 sont maintenues relativement à la consommation de sel, mais elles sont dépassées de plus de 50 p. 100 pour ce qui concerne la consommation de force. Une expérience (2), faite en vue d'augmenter la teneur en chlore de la dissolution, a naturellement abaissé la consommation de sel, mais a augmenté, seulement avec 0,38 p. 100 en nombre rond de chlore actif dans la liqueur de blanchiment, la consommation de force de l'expérience 1 de 38 p. 100.

Les appareils se distinguent uniquement en ce que dans celui d'OETTEL la solution circule sous l'impulsion de l'hydrogène naissant. KELLNER au contraire emploie une pompe centrifuge, et OETTEL se sert de charbon pour la confection de ses électrodes, tandis que celles de KELLNER sont faites d'une alliage de platine et d'iridium. Une augmentation de la concentration de la solution salée diminue le capital d'établissement, par suite de la possibilité de l'obtention d'un meilleur rendement, elle accroît l'effet électrolytique utile fourni par l'intensité de courant employée et elle réduit la consommation de force. Avec cela, la consommation de sel est plus grande. Une augmentation de la tension de décomposition et par conséquent aussi de la densité de courant diminue également le capital d'établissement, elle augmente

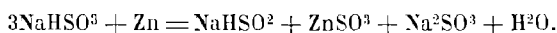
l'effet électrolytique utile et la consommation de force, et elle abaisse la consommation de sel. Une circulation rapide de la solution dans l'appareil diminue la consommation de force pour l'électrolyse et, par suite d'un meilleur effet utile, également la consommation de sel; le capital d'établissement pour des pompes d'un plus grand rendement nécessaires pour cela est un peu plus élevé et il est consommé un peu plus de force pour le refoulement plus fréquent de la solution dans l'appareil. Une température élevée diminue le capital d'établissement, mais en même temps l'effet électrolytique utile, par suite de la plus grande facilité de formation de chlorate de sodium. Tous ces points doivent être pris en considération, en tenant compte des prix de la force et du sel, pour qu'il soit possible de déterminer dans un cas spécial les conditions les plus favorables. (Voy. t. I, p. 748.)

D'après FÜRTH (1901), le chlore dans l'hypochlorite de sodium agit deux fois plus énergiquement que dans le chlorure de chaux. En évitant le bain acide, qui est absolument nécessaire pour le blanchiment au chlorure de chaux, la fibre ne peut jamais être affaiblie, circonstance qui est de la plus grande importance pour les mèches, par exemple. L'hypochlorite de soude préparé avec le chlorure de chaux n'offre pas cet avantage. Comme la combinaison sodique contient toujours un excès de carbonate de soude, afin de précipiter toute la chaux, la saturation ne peut pas être évitée, si l'on veut obtenir un bon blanchiment, car, sans cette précaution, le tissu prendrait une teinte jaunâtre sous l'influence de la soude en excès. En outre, il est avantageux que l'on n'ait pas à craindre, comme avec le chlorure de chaux, la formation d'un précipité.

**Blanchiment par l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux agit en masquant la matière colorante, mais aussi dans quelques cas peu nombreux en la détruisant réellement. Les matières colorantes donnent avec l'acide sulfureux des combinaisons incolores; les acides dilués et les vapeurs acides font réapparaître la coloration primitive. Le blanchiment par l'acide sulfureux n'est point dans la plupart des cas un blanchiment véritable, mais seulement une sorte de dissimulation qui enlève à la vue le corps colorant. Par une simple exposition à l'air des objets blanchis, l'acide sulfureux disparaît peu à peu, en sorte que les objets traités par cet acide reprennent au bout de quelque temps leur couleur primitive. LUNGE recommande d'éliminer cet acide sulfureux combiné au moyen d'une solution faible de peroxyde d'hydrogène.

Pour blanchir par l'acide sulfureux, on suspend dans une chambre les étoffes humides, telles qu'elles sortent des essoreuses, après le lavage. On introduit ensuite dans la chambre du gaz acide sulfureux ou bien on y brûle du soufre. Suivant le degré de blancheur que l'on veut obtenir, on laisse séjourner le tissu dans la chambre pendant 12 à 24 heures et même plus. Le tissu est ensuite lavé. Le *bisulfite de sodium* est employé pour le blanchiment de la laine en flocons; on laisse séjourner celle-ci dans la solution de bisulfite pendant quelques heures et ensuite on la passe dans de l'acide chlorhydrique tiède.

**L'hydrosulfite de soude** est employé comme agent de blanchiment pour la laine et la soie. Pour l'obtenir, on traite une solution de sulfite acide de soude par la poudre de zinc :



On laisse reposer la solution pendant 24 heures environ, temps pendant lequel le sulfite double de zinc et de sodium se sépare à l'état cristallin. La solution est ensuite mélangée avec son volume d'eau. Dans cette solution, on introduit le tissu à blanchir. En général, le blanchiment est complet au bout de six heures; le tissu est alors retiré du bain et lavé.

[Le **permanganate de potassium** (voy. t. I, p. 907) est également employé depuis quelque temps pour le blanchiment de la soie, du lin, du jute, etc.<sup>1</sup>.

**Blanchiment du coton.** -- Le blanchiment doit être précédé du dégraissage. D'après les expériences de SCHEURER (1889), ce dégraissage des tissus de coton peut généralement être produit dans l'industrie par : 1° un bain de soude caustique et savon de résine; ou 2° deux bains de chaux (baryte), d'acide et de carbonate de soude. Dans le premier procédé, on ne peut obtenir une action uniforme de l'alcali que par une circulation complète de la lessive; c'est pour cela que la quantité des tissus ne peut être que relativement faible. Le deuxième procédé, qui pourrait être désigné sous le nom de *procédé à la soude*, mérite d'être recommandé sous tous les rapports. Si, pour une raison quelconque, la saponification calcaire a été incomplète, le bain suivant, qu'il contienne du carbonate sodique, ou de ce même carbonate et de la soude caustique, avec ou sans savon de résine, fait disparaître complètement ce qui reste de matière grasse. Enfin, si le lavage à l'acide n'a pas été effectué avec tout le soin nécessaire, de façon qu'il reste sur la fibre du savon calcaire indécomposé, le bain de soude en donnant naissance à un savon de soude soluble et à un carbonate insoluble fait disparaître cet inconvénient.

D'après H. KÖCHLIN, le tissu de coton brut est imbibé avec un alcali et ensuite traité par la vapeur. L'alcali peut être employé à l'état caustique, à l'état carbonaté ou à l'état de savon; la durée du vaporisage varie de quelques secondes à plusieurs heures, suivant la concentration des solutions employées et la pression de la vapeur. Comme dans le procédé ordinaire de blanchiment, ce traitement est précédé d'un passage dans un bain acide et ensuite dans une dissolution d'un hypochlorite alcalin. Le coton, sous forme de fils ou de tissus, est, par exemple, lavé et ensuite passé dans un bain d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendus à 1,0133 de densité. Il est ensuite abandonné à lui-même pendant 1 heure à l'état humide et maintenant passé dans la solution d'un hypochlorite alcalin d'un poids spécifique de 1,066. KÖCHLIN emploie de préférence l'hypochlorite de sodium. Le coton mis en tas est de nouveau abandonné à lui-même pendant 1 heure, il est ensuite lavé et passé dans une solution de soude caustique à 1,0704 de densité. Cela fait, on le vaporise pendant 1 heure, puis on le lave, on le passe de nouveau dans un bain d'hypochlorite de sodium de la force indiquée, on l'abandonne à lui-même en tas pendant 1 heure, puis on le lave, on le passe par un bain acide de la force précédente, on lave de nouveau et on sèche.

Le procédé de blanchiment de J. THOMPSON (1884) est appliqué de la manière suivante par MATHER et PLATT, de Manchester. Pour éliminer l'encollage, les tissus sont d'abord passés dans une solution de carbonate de sodium, opération pour laquelle on se sert d'une machine à laver comme celles qui se trouvent ordinairement dans les ateliers de blanchiment, et ils sont ensuite disposés dans des wagons

1. Voy. HÖBLING, *loc. cit.*, p. 264.

construits en treillis de fer galvanisé. Ces wagons peuvent recevoir jusqu'à 1 tonne

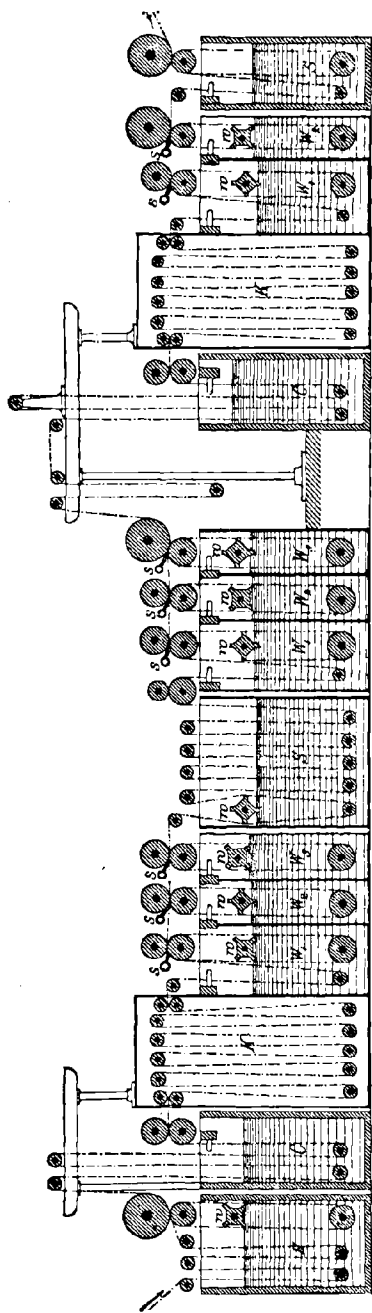


Fig. 704. — Machine à blanchir de Mather et Platt.

de tissu et à l'aide de poulies ils roulent sur des rails établis sur le sol de la fabrique. Les wagons chargés sont immédiatement poussés dans la nouvelle chaudière à couler de MATHER. Cette chaudière est un cylindre horizontal, dont le fond antérieur est fermé à l'aide d'une porte mobile et dans lequel les rails se continuent; elle peut recevoir commodément deux wagons placés l'un derrière l'autre. La porte est suspendue à une chaîne, qui est conduite sur des poulies vers la face postérieure du cylindre et là est reliée à un piston que l'on peut faire mouvoir au moyen de vapeur ou d'eau. En laissant pénétrer ce liquide dans le cylindre renfermé le piston, la porte est rapidement soulevée. La fermeture hermétique de celle-ci n'est pas obtenue à l'aide de boulons ou d'une manière analogue, mais le cadre de la porte a la forme d'un coin terminé en pointe inférieurement et le bord antérieur de la chaudière porte un évidement correspondant, de sorte que la porte s'applique hermétiquement par son propre poids. Ces dispositions permettent de charger et de décharger rapidement la chaudière. Après l'introduction de deux wagons chargés d'étoffes imprégnées de solution de soude, on introduit dans la chaudière de la vapeur à environ 1 atmosphère de tension. Afin de préserver les tissus contre l'action nuisible de la chaleur sèche, on les arrose continuellement avec une solution faible de carbonate de sodium (ou une lessive de soude caustique à 2 p. 100), de façon à les maintenir humides. L'arrosage continu est effectué à l'aide d'une pompe, qui aspire le liquide rassemblé au fond de la chaudière et ensuite le refoule dans un tube perforé, qui le laisse retomber sur le wagon chargé. A la place de la solution de soude, on fait ensuite passer de l'eau bouillante dans la chaudière et on lave avec ce liquide en le faisant circuler comme la soude. Les étoffes ainsi traitées

7 sont retirées de la chaudière et celle-ci est immédiatement chargée à nouveau, de sorte qu'avec la chaudière on peut préparer par jour pour le blanchiment 6 tonnes



de tissus. Les wagons avec les étoffes dépouillées de l'encollage sont conduits à la machine à blanchir, où leur charge est immédiatement introduite, et de cette façon le traitement suivant se fait sans perte de temps.

La *machine à blanchir* à travail continu construite par MATHER et PLATT est un appareil extrêmement important pour la mise en pratique du procédé de THOMPSON, parce qu'elle permet, sans qu'il soit nécessaire d'interrompre les opérations, d'imprégner plusieurs fois les pièces avec le liquide décolorant, de les traiter ensuite par l'acide carbonique et enfin de leur faire subir des lavages répétés; dans le dernier cas, plusieurs bandes de tissu sont traitées en même temps les unes à côté des autres. La vitesse de l'étoffe s'élève à environ 60 mètres par minute. Le tissu est d'abord dirigé dans une cuve de lavage H (fig. 794) contenant de l'eau bouillante ou froide, et, après avoir été comprimé entre deux rouleaux, il entre dans la cuve C, qui renferme le liquide décolorant (généralement une solution de chlorure de chaux à 0,4 p. 100). Après avoir abandonné la paire de rouleaux compresseurs de la cuve C, le tissu est entraîné immédiatement dans la chambre à acide carbonique K. Cette dernière est une simple caisse en tôle avec rouleaux conducteurs pour l'étoffe; les ouvertures en forme de fente, par lesquelles le tissu entre dans la caisse et en sort, sont munies de garnitures en caoutchouc, qui s'appliquent contre l'étoffe et empêchent la sortie du gaz. L'acide carbonique est amené par un tuyau à la partie inférieure de la boîte et un dispositif permet de reconnaître facilement le niveau du gaz dans la chambre K. Sur l'une des parois latérales de celle-ci est adapté un tube à gaz communiquant en haut et en bas avec l'intérieur de la chambre et dans lequel une boule de verre mince coloré remplie d'air indique le niveau du gaz acide carbonique. Ce dernier, à cause de son grand poids spécifique, élève la boule de verre à une hauteur correspondant à son niveau dans la chambre K et dans le tube, et on se règle sur cette hauteur pour l'introduction de l'acide carbonique. Le traitement de l'étoffe par l'acide carbonique est suivi d'un lavage à l'eau et avec une solution de carbonate de soude à 1 p. 100, dans les cuves séparées  $W_1$ ,  $W_2$  et  $W_3$ , puis d'un passage dans la cuve S contenant une solution de soude bouillante et de plusieurs lavages. Les rouleaux  $w$  battent l'étoffe dans les cuves; l'eau de lavage est projetée par jets entre les rouleaux et le tissu au moyen des tubes  $s$ . L'étoffe arrive maintenant à l'air libre, d'où elle est entraînée dans les cuves C et K, où elle est traitée de nouveau par le chlore (en C) et par l'acide carbonique (en K); elle est ensuite lavée dans les cuves  $W_1$ ,  $W_2$  et  $W_3$  avec de l'acide chlorhydrique dilué, de l'eau, une solution de carbonate de sodium et encore avec de l'eau; enfin, elle subit un dernier lavage dans une machine à laver ordinaire.

Les avantages du procédé de blanchiment de MATHER-THOMPSON, appliqué avec les dispositifs qui viennent d'être décrits, consistent surtout en une économie de temps et d'eau de lavage. En faisant passer deux pièces l'une à côté de l'autre à travers l'appareil, on peut dans une journée de 10 heures blanchir 4500 à 5000 kg. ou 36000 à 40000 m. de tissu. Si l'on compte le temps nécessaire pour le vaporisage, il en résulte que 2000 à 5000 kg. (suivant la grandeur de l'appareil) peuvent être blanchis en 18 à 20 heures. — Pour 1000 kg. de coton on emploie :

22 kg. de lessive de soude à 70 p. 100.....	6 fr. 60
13 — de chlorure de chaux sec.....	3 60
100 — d'acide chlorhydrique.....	6 00
Total.....	16 fr. 20

Dans ces derniers temps, on a remplacé le traitement par l'acide carbonique par un bain d'acide chlorhydrique faible.

D'après SCHEURER-ROTT (1893), le blanchiment commence par le chauffage de la lessive calcaire, la chaudière à couler C (fig. 795), étant ouverte, en ouvrant peu à peu le robinet de vapeur V. Si la chaudière est fermée, afin d'arriver plus rapidement à l'ébullition, on chauffe d'abord le liquide intérieurement et extérieurement

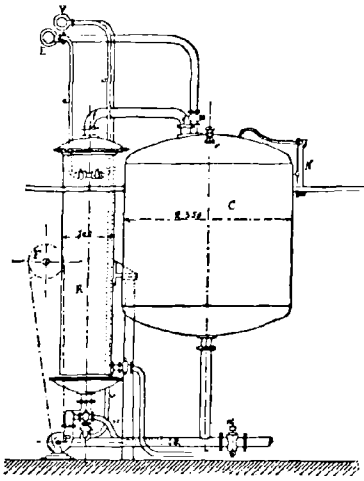


Fig. 795. — Appareil de Scheurer-Rott pour le dégraissage des tissus de coton.

avec de la vapeur, jusqu'à ce qu'on ait atteint une pression de 2 kg., après quoi on ne laisse plus entrer la vapeur que dans l'espace entre l'enveloppe et les tubes du cylindre R. Après une ébullition de 6 heures à la pression indiquée, on écoule la lessive calcaire contenue dans la chaudière par le robinet *n* et, à l'aide des tubes *e* et *e'*, on remplit à plusieurs reprises avec de l'eau froide, la chaudière C et le cylindre à tubes R, jusqu'à ce que les pièces qui se trouvent dans C soient refroidies. La lessive de soude subséquente n'est chauffée que par introduction de la vapeur dans l'espace du cylindre R, qui entoure les tubes bouilleurs. On procède pour le reste comme avec la lessive calcaire. Après une ébullition de 9 heures sous une pression de 2 kg., on évacue la lessive de soude, on remplit la chaudière avec de l'eau froide et on porte de nouveau à l'ébullition à

une pression de 1 kg., pendant que la pompe est continuellement en activité. Finalement, on remplit plusieurs fois la chaudière C et le réchauffeur R avec de l'eau froide, comme après la lixiviation calcaire, et on vide les deux par le robinet *n*.

Pour blanchir le coton au moyen du *peroxyde d'hydrogène*, on introduit le tissu dans de l'acide sulfurique froid à 2° B., on l'abandonne ensuite en tas jusqu'au lendemain, on le lave et on le fait bouillir pendant 6 heures avec :

Eau.....	10 hectolitres
Soude caustique sèche à 72 p. 100.....	10 kg.
Savon.....	30 —
Peroxyde d'hydrogène à 12 vol.....	50 litres
Magnésie calcinée.....	8 kg.

Cela suffit pour 50 pièces de 100 m. L'ébullition achevée, on lave, on acidifie, on lave de nouveau et on sèche. Le blanc ainsi obtenu est plus beau que celui que peut donner l'ancien procédé, mais à cause du prix élevé du peroxyde d'hydrogène il est très coûteux. Le procédé peut cependant être employé dans les cas où l'on a besoin très promptement d'une marchandise fine.

Le blanchiment du coton est plus lent avec le peroxyde d'hydrogène qu'avec le chlore. Mais avec le premier on est sûr que la fibre reste inaltérée, tandis que, avec le chlore, elle peut être facilement affaiblie, une partie de l'hydrogène de la cellulose étant remplacée par du chlore. Une solution alcaline concentrée de peroxyde d'hydrogène ou de peroxyde de sodium oxyde aussi partiellement la cellulose (oxycellulose). Le blanchiment avec le peroxyde d'hydrogène a lieu en solution alcaline, à laquelle on ajoutait autrefois du verre soluble ou de l'ammoniaque, que l'on remplace actuellement par de la magnésie; il se forme la combinaison  $MgO \cdot H^2$ , qui lorsqu'on chauffe se décompose peu à peu; avec la magnésie l'opération est moins coûteuse qu'avec les autres substances alcalines. Les impuretés qui adhèrent à la fibre et la colorent, comme l'acide pectique, les matières grasses, la cire, les substances albuminoïdes, sont en majeure partie décomposées par  $MgO \cdot H^2$ . Il se précipite sur la fibre un sel magnésien à acide gras, qui doit être éliminé. Une solution aqueuse de peroxyde de sodium ne peut pas être employée directement pour le blanchiment, parce qu'elle est trop fortement alcaline. Il faut la neutraliser par addition d'acide ou donner lieu à la formation de peroxyde de magnésium en ajoutant du sulfate de magnésie (voy. p. 384).

**Blanchiment du lin et du jute.** — Pour les *tissus de lin*, on emploie le *blanchiment sur gazon* ou, dans les fabriques, le traitement par une *solution de chlorure de chaux*. TABARY (1899) recommande le traitement par l'acide azoteux.

D'après CROSS, le *jute* peut être facilement blanchi par traitement au moyen de permanganates et lavage subséquent avec des acides étendus, mais ce procédé est trop coûteux. Suivant CROSS, les étoffes sont lavées dans une solution de verre soluble, de carbonate sodique ou de borax chauffée à 70-80°, puis elles sont introduites dans une solution d'hypochlorite de sodium contenant 0,7 à 1 p. 100 de chlore actif correspondant à 2 p. 100 de chlorure de chaux. Avec un léger excès de carbonate sodique, on empêche complètement la formation de produits chlorés aux dépens de la fibre. Après lavage complet, les tissus sont introduits dans de l'acide chlorhydrique étendu froid, contenant une petite quantité d'acide sulfureux, afin d'éliminer les sels de fer et les combinaisons basiques, qui plus tard sous l'influence des agents oxydants peuvent altérer la couleur de la fibre. Ainsi traités, les tissus offrent une couleur crème pâle et un bel aspect velouté et brillant.

**Blanchiment de la soie.** — Le décreusage de la soie, déjà décrit page 350, précède son blanchiment. Pour les tissus de soie qui doivent rester blancs, on emploie ensuite pour le blanchiment l'acide sulfureux (p. 352). On emploie aussi depuis quelque temps pour le blanchiment de la soie le peroxyde d'hydrogène, et pour la soie Tussah on se sert surtout du peroxyde de sodium.

D'après SPINDLER (1899), si, avec les bains de blanchiment qui contiennent du peroxyde de sodium ou d'hydrogène et les additions accessoires, comme l'ammoniaque, le verre soluble ou le sulfate de magnésium, on mélange un alcool liquide quelconque de la série grasse se mêlant à l'eau, comme les alcools méthylique et éthylique, la glycérine, une aldéhyde ayant les mêmes propriétés, comme l'éthylaldéhyde, ou de l'acétone, on obtient, indépendamment du ménagement de la fibre, une action décolorante beaucoup plus énergique que sans ces additions. Tandis que la soie jaune écrue n'était jusqu'à présent obtenue d'un blanc pur que lorsque le grès avait été éliminé, il serait facile, au moyen d'une addition d'alcool, etc., de

l'obtenir complètement blanche sans décreusage préalable. Les soies écrues, les soies souples, les soies cuites, les schappes, les bourrettes, les cocons, le tussah et les soies chargées traitées par les combinaisons d'étain donnent des produits d'un blanc beaucoup plus clair que celui que l'on peut obtenir en suivant les procédés usuels de blanchiment.

**Blanchiment de la laine.** — La pièce de laine est d'abord traitée pendant 15 à 20 minutes par une solution chaude (35-40°) à 3-5 p. 100 de savon de Marseille, 0,5 de carbonate d'ammonium et 0,5 p. 100 d'ammoniaque et elle est ensuite blanchie par l'acide sulfureux, par exposition dans une chambre où l'on brûle, par m<sup>2</sup>, 70-100 gr. de soufre. Le ton jaunâtre qui reste encore est éliminé par un léger passage au bleu avec du violet de méthyle ou d'éthyle, du bleu d'aniline, du carmin d'indigo, etc. Le blanchiment des tissus ou fils de laine par *voie humide* avec l'acide sulfureux est fréquemment employé, lorsque après le blanchiment les pièces doivent être teintes, parce que dans ce cas l'obtention d'un blanc pur n'est pas nécessaire. La laine est alors traitée pendant plusieurs heures dans une solution d'acide sulfureux à la température de 20°. Fréquemment, on la traite aussi préalablement dans un bain tiède de bisulfite de soude et sans la laver on la place froide sur de l'acide chlorhydrique dilué. Aussitôt que l'acide sulfureux contenu à l'intérieur des fibres se dégage, il agit énergiquement sur la matière colorante jaune de la laine, en la transformant en une combinaison incolore. Si le tissu doit rester blanc, on le passe au bleu.

Malgré leur prix élevé, le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde de sodium sont assez employés dans le blanchiment, notamment lorsqu'il s'agit de tissus mixtes de laine et de soie. On traite d'abord le tissu bien nettoyé dans un bain à la température de 30°, contenant 30-36 p. 100 de sulfate de magnésie dans 250 litres d'eau pour une pièce de 100 m. (de 60 cm. de largeur), puis on ajoute 10 à 12 p. 100 de l'agent décolorant, après quoi on chauffe jusqu'à 95° et finalement on porte à l'ébullition et on acidifie avec de l'acide sulfurique jusqu'à clarification du bain. L'opération tout entière exige environ 3 heures. Le blanchiment par le peroxyde d'hydrogène a lieu dans des solutions alcalines à 0,5-1 p. 100. Quelques instants avant d'introduire le tissu nettoyé dans le bain de blanchiment, on ajoute de l'ammoniaque en quantité suffisante pour que le papier de tournesol rouge soit coloré en bleu.

Relativement aux *appareils* employés pour le blanchiment, voy. p. 405.

### MERCERISAGE

Le *mercerisage du coton*, opération qui a pour but de communiquer aux fibres de ce dernier un brillant soyeux imitant celui de la soie, a été découvert par J. MERCER et ensuite perfectionné principalement par THOMAS et PRÉVOST; ce mode de traitement du coton peut être rapproché des procédés de préparation de la soie artificielle décrits précédemment (p. 362). MERCER a observé en 1844 qu'en filtrant une solution de soude à travers un tissu de coton, celui-ci se retirait, mais acquérait une plus grande solidité; la composition du coton correspond alors à peu près à la formule  $C^{12}H^{20}O^{10}.Na_2O$ . Comme le coton ainsi traité se laissait teindre plus facilement qu'auparavant, on employa ce traitement par la soude pour économiser de la matière

colorante. MERCER connaissait aussi déjà la production du crépage par impression avec de la soude. Le procédé tomba cependant dans l'oubli. C'est ce qui explique pourquoi P. et C. DEPOULLY prirent en 1884 des brevets relatifs au mercerisage partiel des tissus. Comme certaines parties de l'étoffe sont contractées par l'alcali et que d'autres ne le sont pas, il se produit sur ces dernières un agencement de plis particulier, se présentant sous forme d'ondulations régulières. Le procédé ne convenait que pour les tissus mixtes. C'est alors qu'une maison alsacienne imprima aussi à la soude des tissus composés seulement de coton, en laissant intactes les parties à onduler. Le tisseur n'avait plus par conséquent à s'occuper de la formation du crépage et l'on employa des rouleaux gravés de façons variées à l'infini. Les couleurs substantives mélangées avec la solution alcaline augmentèrent encore l'attrait du nouveau produit, qui trouva alors d'énormes débouchés.

**Procédé de Thomas et Prévost.** — Les recherches de THOMAS et PRÉVOST étaient encore plus importantes. D'après leur premier brevet (1896), la fibre végétale, traitée par des lessives caustiques concentrées ou des acides forts, éprouve une modification chimique, par suite de laquelle elle acquiert une grande force d'attraction pour tous les mordants et les *matières colorantes*, de sorte que, par exemple, avec des tissus mixtes on peut produire sur la fibre végétale des couleurs foncées ou noires, tandis que la soie donne d'autres colorations quelconques. Mais en même temps le tissu végétal, lors du traitement par des lessives alcalines concentrées ou des acides forts, subit une rétraction considérable. Pour éviter cet inconvénient, THOMAS et PRÉVOST exposent la fibre végétale à l'action des bases et des acides à l'état *fortement tendu* et effectuent le lavage en maintenant cet état. La fibre étant placée dans le dispositif qui doit la tenir tendue, on peut la traiter sans crainte de la voir se retirer. On emploie, dans ce procédé, comme solution alcaline une lessive de soude à 15-32° B. ; on se sert comme acide d'un acide sulfurique à 50-55° B. Le mordantage et la teinture des fibres de coton ainsi préparées ont lieu comme à l'ordinaire. Ce premier brevet a été annulé à cause du brevet anglais de HOWE. Le second brevet (1898), dans lequel il est indiqué que le coton ainsi traité acquiert un *brillant soyeux*, offre une importance particulière.

Si donc on traite le coton (à l'état de fils ou en pièces) par des alcalis ou des acides forts, il prend un brillant mat, analogue à celui du cuir, en éprouvant en même temps une rétraction pouvant aller jusqu'à 25 p. 100. Tandis que le coton ordinaire offre au microscope la forme d'un ruban enroulé sur les bords et tordu à certains intervalles (fig. 796 et 802), dont la section offre généralement l'apparence d'une oreille (fig. 797 et 803), le coton sous l'influence du traitement précédent se gonfle fortement et présente alors la forme d'une baguette courbée en différents sens (fig. 798 et 804), avec surface rugueuse, ridée, parsemée de plis et irrégulière, et une fente longitudinale plus ou moins apparente. La section ovale ou ronde (fig. 799 et 805) présente une fente radiale, qui fréquemment est élargie dans le milieu et qui souvent est aussi munie de prolongements radiaux.

Si le mercerisage est pratiqué sous tension soit en mercerisant le coton à l'état tendu, en empêchant par conséquent la rétraction, soit en étirant subséquemment le coton mercerisé et rétracté, il peut se présenter deux cas différents : 1° La force avec laquelle le coton se rétracte lors du mercerisage n'offre que peu d'intensité ; l'étirage ou le maintien en tension du coton pendant le mercerisage peut dans ce cas

être facilement effectué au moyen des machines employées dans le même but dans la teinture des écheveaux et des pièces. Le coton mercerisé et étiré possède alors

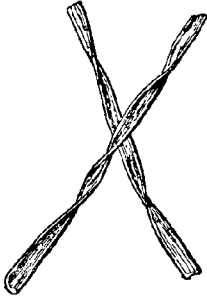


Fig. 796. — Fibres de coton naturel.



Fig. 797. — Section des fibres de coton naturel.

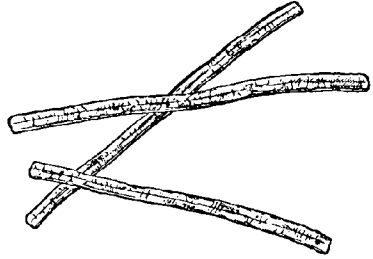


Fig. 798. — Fibres de coton mercerisé.

le même brillant mat analogue à celui du cuir que le coton mercerisé en flocons. La structure microscopique des fibres est également la même que celle du coton



Fig. 799. — Section de fibres de coton mercerisé.

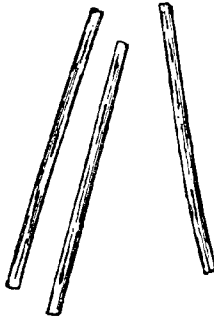


Fig. 800. — Fibres de coton mercerisé et étiré.



Fig. 801. — Section de fibres de coton mercerisé et étiré.

mercerisé en flocons. 2° La force de rétraction du coton lors du mercerisage est considérable et ne peut pas être surmontée par l'intensité d'étirage que l'on obtient

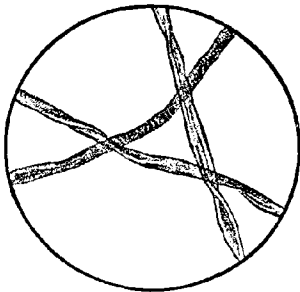


Fig. 802. — Fibres de coton naturel.

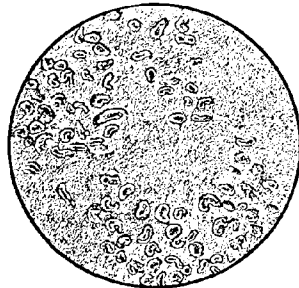


Fig. 803. — Section de fibres de coton naturel.

en travail normal avec les machines usitées dans le même but dans la teinture des écheveaux et des pièces. Si l'on emploie pour l'étirage une force beaucoup plus

grande, les fibres du coton acquièrent, en même temps que se modifie leur structure microscopique, une propriété nouvelle tout à fait remarquable : elles prennent un *brillant soyeux* magnifique et persistant. Examinée au microscope, la fibre présente la forme d'une baguette mince, parfaitement droite et rigide, avec surface unie et lisse et une cavité longitudinale disparaissant çà et là, de sorte que la fibre offre l'aspect d'un tube lisse (fig. 800 et 806). Dans sa section, la fibre paraît alors

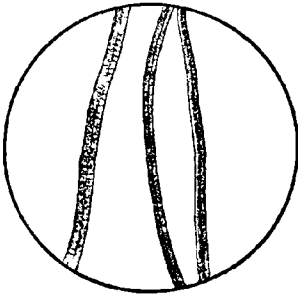


Fig. 804. — Fibres de coton mercerisé.

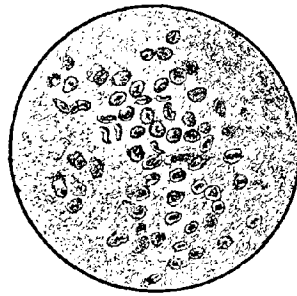


Fig. 805. — Section de fibres de coton mercerisé.

ronde, avec une ouverture centrale, plus ou moins régulièrement arrondie; les fentes ne sont plus visibles (fig. 801 et 807).

Cette énorme différence dans la manière dont se comporte le coton au mercerisage sous tension peut être expliquée de la manière suivante : 1° Le premier cas se présente toutes les fois que l'on emploie un coton à brins courts, lâchement filé, en flocons ou non retordu, par conséquent avec un coton dont les fibres sont

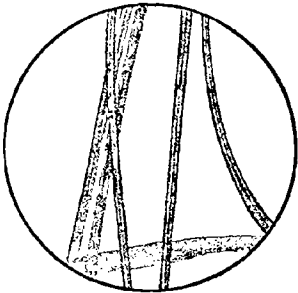


Fig. 806. — Fibres de coton mercerisé et étiré.

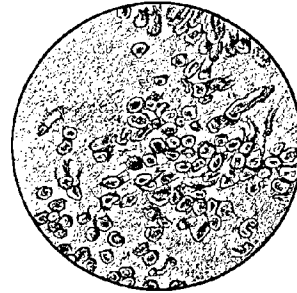


Fig. 807. — Section de fibres de coton mercerisé et étiré.

facilement mobiles dans le sens de la longueur. Lors du mercerisage sous tension les fibres du fil de coton ne font que glisser l'une sur l'autre, ne changent par conséquent que leur situation respective, mais non leur longueur et leur structure. Il est, d'après cela, facile de comprendre que pour cet étirage du fil de coton il n'est nécessaire d'employer que peu de force et que la fibre, restée inaltérée dans sa structure, offre les mêmes propriétés optiques (brillant, intensité de la coloration, etc.) que le coton mercerisé sous tension. — 2° Le deuxième cas se présente toujours lorsqu'on emploie un coton à longs brins, filé serré et fortement retordu, en un mot avec un coton à fibres fortement appliquées l'une contre l'autre et

difficilement mobiles dans le sens de la longueur. Ces fibres fortement serrées dans le fil de coton ne peuvent pas, lors du mercerisage sous tension, glisser suivant le sens de leur longueur, car elles sont déjà tendues. Il est évident que pour cette tension des fibres il faut une force beaucoup plus grande que pour l'étirage des fils. Comme, en outre, la tension des fibres amène une modification dans leur structure, spécialement un lustrage de leur surface dans le sens de la longueur et un accroissement de la transparence, surtout des couches de fibres superficielles, il se produit en même temps un changement dans leurs propriétés optiques (la coloration devient plus claire et la lumière est réfléchiée à la manière des fibres de soie, l'éclat devient soyeux). Comme cet éclat soyeux ne provient pas d'une modification de la surface du tissu de coton analogue à celle que l'on obtient au moyen de l'apprêt, mais tient à un état chimique et physique particulier des différentes fibres, il ne disparaît plus comme le lustre de l'apprêt lors des traitements ultérieurs, auxquels le coton est habituellement soumis.

Ce procédé est appliqué, par exemple, de la manière suivante : Du coton à fibres assez longues, filé serré, par exemple du fil de coton Jumel, est traité, avec ou sans préparation préliminaire, sur des cylindres en fer, dans une cuve également en fer avec une lessive de soude à 25-30° B., et ce traitement, qui ne dure que peu de temps, est prolongé jusqu'à ce que le fil ait pris l'aspect analogue au cuir du coton en flocons mercerisé. La durée de l'action de la lessive de soude dépend de l'épaisseur et de la torsion du fil et généralement elle ne dépasse pas 10 minutes. Le coton mercerisé et rétracté est dépouillé de la lessive en excès par turbinage ou expression et placé sur les deux bras en fer d'une machine à étirer. On fait ensuite tourner les deux bras lentement dans la même direction et en appuyant sur un levier ou à l'aide d'une force hydraulique on les éloigne peu à peu l'un de l'autre, jusqu'à ce que le coton ait atteint la longueur désirée, c'est-à-dire à peu près la longueur du fil primitif ou une plus grande longueur. Au moyen de tubes injecteurs, disposés entre les bras étireurs, on lance d'abord un peu d'eau contre le fil. Ce dernier, pendant cette dilution de la lessive de soude, peut être encore plus étiré. La tension intérieure du coton cède peu à peu et un nouveau lavage la fait complètement disparaître. Pour mieux débarrasser le fil de la lessive, on peut aussi effectuer un lavage complémentaire à l'eau chaude. Maintenant, on rapproche l'un de l'autre les bras étireurs de la machine et l'on enlève le fil. Ce dernier peut encore, si c'est nécessaire, être lavé à l'eau acidulée.

On fait passer dans une lessive de soude les pièces placées sur une machine à mordancer, une machine à crêper ou un jigger, on élimine par expression la lessive en excès, on porte les pièces mercerisées sur une machine à étirer, on les étire jusqu'à la longueur désirée, on étend ensuite la lessive par un arrosage à l'eau, pendant que l'on maintient la tension, et lorsque la tension intérieure de la fibre a cédé, on élimine la lessive par un nouveau lavage ou un traitement à l'eau acidulée.

Sous l'influence de l'étirage, le coton encore imprégné de lessive de soude acquiert un brillant soyeux plus ou moins grand suivant l'intensité de l'étirage, et ce brillant ne disparaît pas lors du traitement usuel ultérieur du coton (blanchiment, teinture, lavage). Les fils et les tissus traités de cette manière sont très beaux.

La machine primitivement recommandée pour le mercerisage du fil de coton par



THOMAS et PRÉVOST est représenté par les figures 808 (vue antérieure), 809 (vue latérale) et 810 (vue supérieure). Dans le cylindre *a*, se trouve un piston qui peut être mû par une force hydraulique et sur l'extrémité supérieure duquel repose le support *b*. Sur ce support mobile *b* sont établies deux barres transversales parallèles *c*, qui portent les arbres *e* traversant les coussinets *d*. A l'extrémité supérieure du cylindre *a*, il y a aussi des barres transversales *f*; celles-ci portent les bras *h* traversant les coussinets *g* et placées parallèlement aux arbres *e*. Les arbres inférieurs *h* reçoivent un mouvement rotatoire de l'engrenage *kj*. Le fil est placé sur les arbres *e* et *h* et étiré à la longueur primitive par pression hydraulique. Pendant que la partie qui se trouve dans le cylindre est soulevée, les arbres *h* tournent.

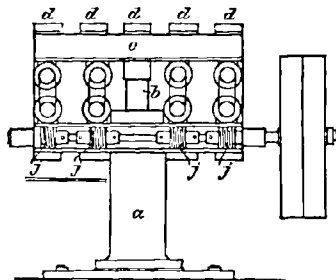


Fig. 808. — Machine à merceriser de Thomas et Prévost; vue antérieure.

Dans ces derniers temps, THOMAS et PRÉVOST ont observé que le brillant du coton mercerisé à l'état tordu pouvait encore être considérablement augmenté, si, pendant

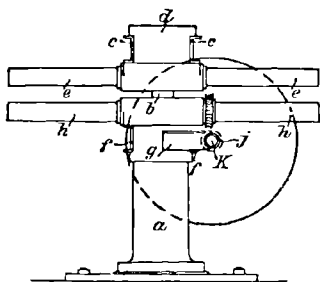


Fig. 809. — Machine à merceriser de Thomas et Prévost; vue latérale.

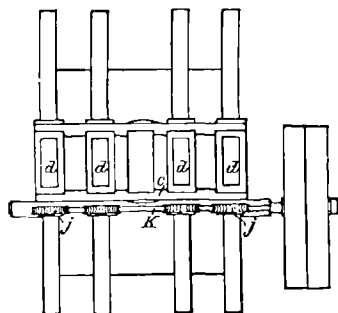


Fig. 810. — Machine à merceriser de Thomas et Prévost; vue supérieure.

le mercerisage ou l'étirage et le lavage, la matière était soumise à une forte pression entre des cylindres rotatifs. Cette opération du calandrage doit en toutes circonstances avoir lieu avant le séchage de l'objet mercerisé; ce n'est qu'à cette condition que l'on obtient un brillant soyeux rehaussé, persistant et solide à l'eau. Si l'on calandre le coton après le séchage, on n'obtient qu'un brillant rehaussé éphémère, qui disparaît au lavage, en laissant le brillant ordinaire du coton mercerisé à l'état tendu.

**Procédés des fils de J. Kleinewefer (1898) et de Haubold.** — Le fil de coton à l'état sec est enroulé sans tension autour des deux bobines A portées par l'arbre B ou bien autour du tambour d'une essoreuse et ce dernier ou les bobines sont mis en mouvement. En même temps, par le tube C<sub>1</sub> ou C, qui se trouve à l'intérieur des bobines, on fait arriver de l'eau sur le coton, afin de le mouiller, et ensuite par C<sub>2</sub> ou C une lessive de soude, et lorsque le mercerisage est achevé on fait encore arriver de l'eau. L'étirage du coton est produit ici par la force centrifuge et on évite ainsi le retrait de la fibre. L'appareil est entouré d'une caisse D, dans laquelle

se rassemble la lessive de soude s'échappant à travers les fils. Ce dispositif a été

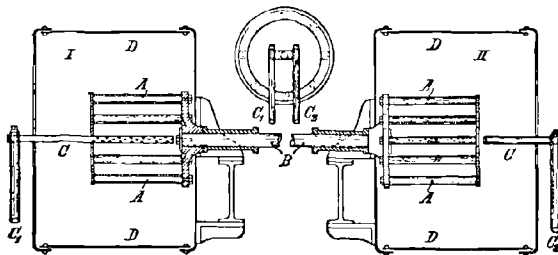


Fig. 811. — Appareil à merceriser des fils de Kleinewefter.

adopté dans la pratique. On fait surtout ressortir qu'il permet de travailler proprement. Le fil est placé sec dans l'appareil, il y est mercerisé, lavé et retiré presque complètement sec.

Dans l'appareil à merceriser le fil de HAUBOLD, les bobines B et B' sont portées par les arbres fixes A et A' (fig. 812 et 813). Les arbres A', reliés à la vis D, peuvent, en tournant la roue à main C, être plus ou moins éloignés des arbres A. Le fil est placé sur les bobines B et B'. Les bobines B peuvent être mises en rotation au moyen de la poulie E, actionnée par une courroie sans fin. Au-dessus des bobines B, se trouvent des rouleaux compresseurs G, que l'on fait manœuvrer au moyen du levier F. Au-dessus de chacune des bobines B et B' est établi un récipient en fer contenant la lessive de soude, récipient qu'à l'aide d'un système de leviers on peut élever ou abaisser.

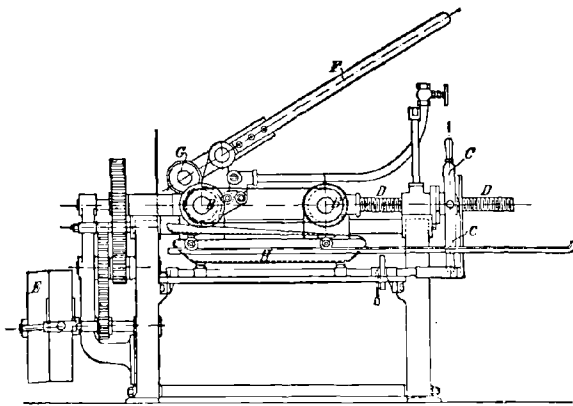


Fig. 812. — Appareil à merceriser les fils de Haubold; élévation.

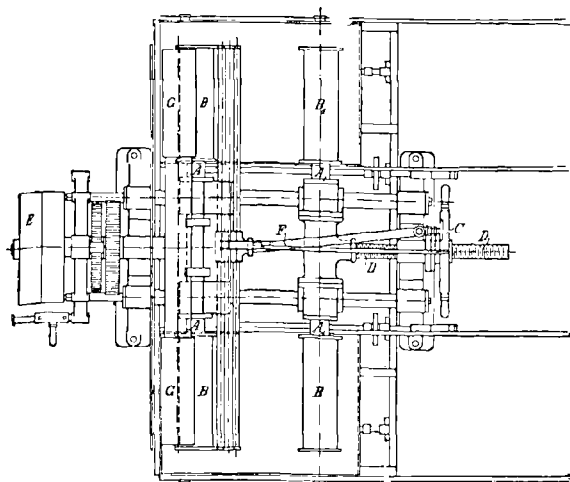


Fig. 813. — Appareil de Haubold; plan.

**Appareil de Haubold pour le mercerisage des tissus.** — Parmi les machines à merceriser les tissus, on emploie surtout, indépendamment des rames munies de pinces très fortes<sup>1</sup>, l'appareil de HAUBOLD (fig. 814 et 815). Le tissu se déroulant du cylindre à frein A est amené sur les conducteurs a, a' et b et

1. [L'appareil de DAVIN est un dispositif de ce genre, qui consiste en une rame à aiguilles. La pièce est arrosée de lessive caustique par un distributeur à mille trous, elle circule

l'étaleur  $v$  dans l'auge B. Celle-ci est en fer et peut être élevée et abaissée; elle contient la lessive de soude destinée au mercerisage. La lessive, qu'il est convenable d'additionner d'un peu d'alcool, peut être évacuée par un robinet dont l'auge est

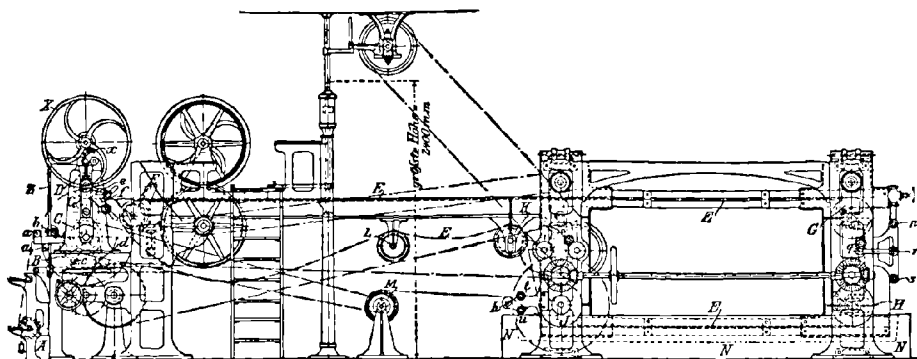


Fig. 814. — Appareil de Haubold pour le mercerisage des tissus; élévation.

pourvue. Les deux petits rouleaux en fer  $c$  et  $d$  amènent le tissu dans la lessive de soude; ils sont munis de pointes saillantes, qui sont destinées à empêcher le retrait du tissu pendant le mercerisage dans l'auge B. Les rouleaux  $c$  et  $d$  sont fixés au bâti principal, de façon que lorsque l'auge est abaissée, pour y faciliter l'introduction

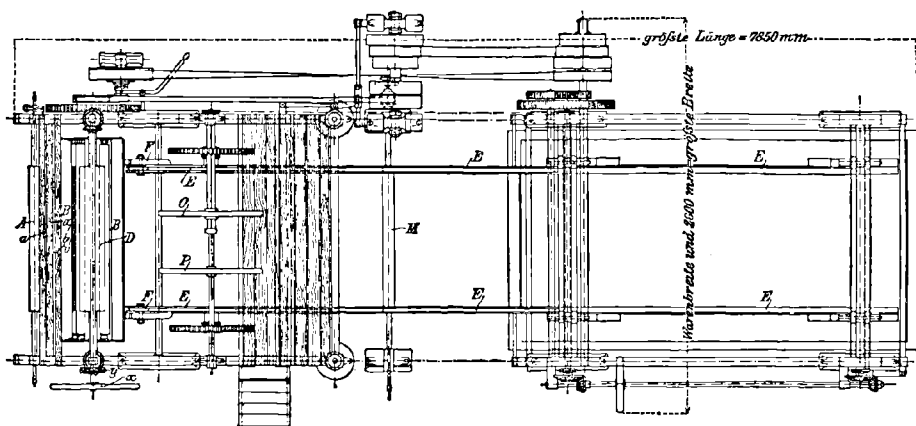


Fig. 815. — Appareil de Haubold pour le mercerisage des tissus; plan.

du tissu, ces rouleaux restent au-dessus. Après le passage à travers la lessive de soude, le tissu est exprimé à fond entre les cylindres compresseurs  $c$ ,  $c'$  et D et à l'aide des petits rouleaux conducteurs en fer  $e$  et  $f$ , également munis de pointes, qui doivent aussi empêcher le retrait du tissu, celui-ci est amené sur la rame E, E, c'est-

sur l'étage le plus élevé de la rame, au-dessous de laquelle vient, après un parcours de quelques mètres, un aspirateur débarrassant le tissu de la soude caustique. Cette disposition se répète au lavage à l'eau et le tout se termine par une régénération partielle de la soude. L'élargissement est fait comme pour toutes les rames.]

à-dire sur les chaînes avec pinces de celle-ci. Les trois rouleaux compresseurs *c*, *c'* et *D* sont également en fer; *C* et *D* sont recouverts de caoutchouc. Le diamètre de chacun de ces rouleaux s'élève à 224 millimètres. Au moyen de vis et de la pression d'un levier double *x*, *z*, *z'*, les rouleaux compresseurs, dont l'inférieur seulement est fixe, sont chargés plus ou moins fortement. La chaîne de la rame partant de la roue passe successivement sur les roues *G*, *H*, *I*, *K*, *L*, et retourne vers *F*. Le tissu introduit en *F* entre les pinces de la rame suit le même chemin, mais seulement jusqu'à *I*, où il se détache des pointes, pour venir s'enrouler sur le cylindre *M*, après avoir passé entre les rouleaux compresseurs *g* et *h*. Cependant, avant que la chaîne à pinces avec le tissu passe sur la roue *I*, elle traverse, pendant un long trajet, le bassin *NN*, contenant de l'eau ou des acides étendus, qui éliminent la lessive de soude retenue par le tissu; ce bassin est ordinairement en ciment. Ce n'est qu'après son passage à travers le bassin *NN* que le tissu se détache des pinces. Afin d'éliminer complètement la lessive du tissu, ce dernier est encore arrosé des deux côtés par les tubes *p*, *q*, *r*, *s*, *t*, *u*. Les grandes roues à main *O* et *P* servent pour régler la largeur à laquelle le tissu doit être étiré.

**Procédés des fabriques Bayer.** — D'après l'indication des FABRIQUES DE COULEURS BAYER (1898), le *mercerisage du coton* par la lessive de soude et sa *teinture* sont effectués en une seule opération. Le brun-noir katigène, par exemple, qui d'après le procédé ordinaire ne donne sur coton avec 60 à 100 p. 100 de matière colorante qu'un brun foncé, produit sur la même fibre avec une addition de lessive de soude concentrée et la même quantité de matière colorante, un noir foncé. Si en même temps le coton est tendu, la fibre prend aussi un brillant soyeux. — Pour communiquer au coton le toucher particulier de la soie, on précipite des acides gras dans la fibre du coton. On imprègne le tissu avec une solution d'acétate de calcium, on traite par une solution de savon, puis on passe dans de l'acide acétique ou tartrique et on sèche directement sans laver.

D'après une autre indication, le retrait du coton au mercerisage par la lessive de soude est empêché au moyen d'une addition de 1 partie de *glycérine* à 2 parties de lessive à 38° B. Le coton ne se rétracte pas dans un pareil bain, sa résistance augmente de 12 p. 100 et son affinité pour les matières colorantes devient plus grande. Si l'on réduit la quantité de glycérine, il se produit un retrait, mais la glycérine contenue dans le liquide mercerisant permet d'annuler le retrait par étirage avec une facilité beaucoup plus grande, que lorsque le mercerisage a été effectué avec la lessive de soude seule. Dans ce cas également, le coton prendrait le brillant soyeux.

Tandis que, d'après les indications des mêmes fabriques (1900), la laine et la soie sont en général fortement attaquées par les lessives alcalines caustiques, ces mêmes lessives augmentent encore considérablement leur résistance, si l'on emploie une lessive très concentrée (au-dessus de 36° B.) ou si on y ajoute de la glycérine, et dans ce dernier cas on amoindrit l'action destructive à tout degré de concentration. On laisse le tissu en contact avec la lessive, par exemple, avec une lessive de soude à 38° B., pendant 5 à 10 minutes au plus, et on lave sans tarder d'abord avec de l'eau acidulée et ensuite à l'eau pure. Une action plus longue diminue peu à peu la résistance de la fibre. Si l'on emploie la glycérine, on immerge le tissu pendant 10 minutes, par exemple, dans un mélange à parties égales de glycérine et de lessive de soude à 38° B., la résistance est augmentée de 50 p. 100 environ. Le coton

mercerisé prend à la teinture des tons beaucoup plus foncés que le coton ordinaire. Les lessives agissent plus lentement sur la soie que sur la laine. — Pour communiquer au coton mercerisé le toucher craquant de la soie que l'on connaît, on l'imprègne (d'après l'indication des mêmes fabriques), après teinture et lavage, avec une solution d'acide borique et ensuite on sèche. Avec les acides (acétique, lactique et tartrique) employés jusqu'ici pour l'apprêt, l'effet obtenu, contrairement à ce qui a lieu avec l'acide borique, disparaît peu à peu. — On peut aussi imprégner les fils d'abord avec une solution de savon, puis avec une solution d'acide borique et sécher, après quoi le fil offre le toucher craquant particulier à la soie.

Suivant l'indication des FABRIQUES DE COULEURS DE HÖCHST (1898), le fil est traité sans tension par un mélange de 100 parties de lessive de soude à 28° B. et 10 parties de verre soluble à 41° B. Les écheveaux, sous l'influence de ce traitement, n'éprouvent que peu de retrait. Si les fils mercerisés à la lessive de soude et au verre soluble sont, à l'état lavé, mais non séché, abandonnés à eux-mêmes pendant un certain temps, il est possible de les étirer à la longueur primitive.

D'après les expériences de HERBIG (1899), le fil mercerisé sans aucune tension, qu'il ait été filé serré ou non avec du coton à longues soies ou du coton à courtes soies, présente un aspect un peu plus mat que le fil non mercerisé. Mais, sous l'influence d'une très faible tension, on voit se produire un brillant, qui cependant ne dépasse que d'une façon bien minime celui du fil brut. Ce n'est qu'en soumettant le fil à un étirage plus énergique, de façon à le ramener à peu près à la longueur primitive de l'écheveau, que le brillant, aussi bien avec le fil de coton à courtes soies qu'avec le fil de coton à longues soies, qu'ils aient été tous les deux filés serrés ou non, devient si beau qu'il rappelle celui de la schappe. Un étirage au delà de la longueur primitive de l'écheveau ne peut produire aucun accroissement du brillant appréciable à l'œil. Relativement à la dépense de force nécessaire, il existe une différence très nette entre les procédés qui mercerisent les fils lâches et ensuite les étirent en contact avec la solution alcaline et ceux dans lesquels on veut maintenir le fil à sa longueur primitive pendant le temps que dure le traitement par la soude, parce que dans le premier cas il faut  $1/3-1/4$  de force de moins que dans le second procédé pour obtenir le brillant soyeux. L'extension des écheveaux n'exige qu'une faible dépense de force, si on les mercerise et si on les place dans l'eau sans les tendre, et si maintenant on étire les fils pendant tout le temps que dure le lavage. Le moment le plus favorable pour l'étirage du fil est par conséquent celui pendant lequel a lieu la transformation de l'alcali-cellulose en hydrocellulose. Lorsque ce processus est achevé, lorsque, par conséquent, la lessive a été éliminée par le lavage, il faut pour l'étirage des écheveaux à la longueur primitive deux fois plus de force que pour les tendre lorsqu'ils sont encore en contact avec la lessive. Après le séchage, les écheveaux se rétractent et ils offrent un brillant beaucoup moins intense que les articles obtenus d'après le premier procédé. L'intensité de la force nécessaire pour l'étirage dépend de la torsion donnée au fil lors de l'opération du filage et elle est en général d'autant plus grande que le fil est plus fortement tordu. Mais la production du brillant soyeux ne résulte pas de l'intensité elle-même de l'étirage, car un fil avec une faible torsion peut aussi prendre un brillant analogue à celui de la schappe. La production du brillant dépend tout aussi peu de la longueur des fibres, car le coton américain que l'on désigne généralement sous le nom de

courtes soies peut aussi prendre le brillant soyeux sans que les fils lors du filage aient reçu une torsion particulièrement forte. La production d'un brillant soyeux intense dépend seulement de la finesse des fibres de coton composant le fil, c'est-à-dire du faible diamètre des fibres et de l'état soyeux préexistant, comme cela se présente pour les colons Sea-Island et égyptien. Les deux fibres offrent à l'état brut un aspect brillant soyeux. Plus la fibre est fine, plus est grand le nombre des circonvolutions, plus celles-ci sont rapprochées dans le fil de coton, mais aussi plus est grande la résistance du fil produit et plus enfin devra être grande la force à employer lors de l'étirage des écheveaux mercerisés.

**Crépage.** — Le procédé mentionné précédemment (p. 385) pour la production du crépage, la fabrication des tissus dit *crépons*, a été perfectionné surtout par les HÖCHSTER FARBWERKE (1899). D'après ce procédé, les tissus de coton ou de lin sont mercerisés à l'état tendu, mais seulement par places, et dans ce but on imprime la lessive de soude épaissie, avec ou sans addition d'un mordant ou d'une matière colorante, ou bien on imprime une réserve, mélangée en cas de besoin avec un mordant ou une matière colorante et qui avec de l'albumine par voie mécanique ou par voie chimique avec les sels d'alumine, les acides organiques, etc., doit empêcher ou neutraliser l'action de la lessive sur le tissu. Le brillant soyeux du dessin est si solide que les tissus peuvent, sans qu'ils en souffrent, être ultérieurement teints, imprimés, vaporisés et lavés. Si l'on teint ou si l'on foularde l'étoffe avec des matières colorantes, qui sont absorbées facilement et énergiquement par la fibre mercerisée, tandis qu'elles ne teignent que peu ou pas du tout sur les points non mercerisés, on obtient le dessin en blanc mat dans un fond coloré brillant; d'autre part, il y a aussi des matières colorantes qui sont absorbées uniformément et teignent aussi bien le dessin que le fond; enfin, on peut aussi, si la réserve d'albumine n'est pas éliminée, en employant des couleurs de laine et des couleurs acides; teindre les fibres pour ainsi dire animalisées de la réserve et laisser le fond blanc, de sorte qu'avec une première impression en damas on obtient de nombreuses variations.

Dans le domaine de l'impression en bleu, on obtient de précieux et très beaux résultats au moyen de la teinture dans la cuve de pareils tissus mercerisés localement, l'indigo blanc étant fixé beaucoup plus rapidement et énergiquement par les parties mercerisées et donnant à quantités égales une coloration plus intense. Pour produire, par exemple, un fond bleu foncé avec des dessins bleu clair et blancs, on devait autrefois teindre d'abord le tissu en clair dans la cuve, ensuite avec réserve pour le bleu clair ou imprimer avec rongéant pour blanc et ensuite passer encore dans la cuve et teindre avec l'intensité de coloration désirée, ou bien on teignait d'abord en bleu de cuve clair, on devait ensuite préparer le tissu au glucose et imprimer par-dessus et enfin ronger d'après les procédés connus. En ayant recours au mercerisage, le tissu mercerisé localement et lavé est, sans qu'il soit besoin de le sécher, passé dans la cuve et de cette façon en une seule opération les parties non mercerisées sont teintes en bleu clair, celles qui sont mercerisées en bleu foncé, de sorte qu'il ne reste plus qu'à imprimer le blanc.

En outre, il est aussi possible en ajoutant des mordants ou des matières colorantes aux réserves ou à la lessive de soude qui doit produire le mercerisage d'obtenir les effets d'impression les plus variés avec brillant soyeux durable. L'impres-

sion des réserves et le mercerisage peuvent être pratiqués aussi bien séparément l'un de l'autre qu'immédiatement l'un après l'autre sur la machine à imprimer. La tension permise dans ce procédé est égale à celle que l'on emploie lors du mercerisage des tissus unis, elle ne doit pas dans tous les cas aller au delà des  $\frac{3}{4}$  de la limite de la résistance admise pour le tissu. Après le mercerisage, la pièce est lavée à fond, afin d'éliminer la lessive, etc., elle est acidifiée, lavée de nouveau et séchée à la manière ordinaire sur le tambour ou sur la rame.

Voici quelques exemples de compositions pour impression :

**Composition pour mercerisage par impression :**

British gum (dextrine d'amidon de maïs).....	200 gr.
Eau.....	200 —
Lessive à 40°.....	600 —

ou

Amidon de froment.....	100 gr.
Eau.....	200 —
Lessive à 40°.....	2 000 —

**Composition pour réserve :**

Solution d'albumine (1 : 1).....	700 gr.
Mucilage de gomme adragante (60 : 1000).....	300 —

D'après Binz, la meilleure *réserve* est la gomme arabique; elle protège complètement la fibre, tandis que l'alcali pénètre immédiatement à travers l'empois d'amidon et la gomme adragante. Dès que les tissus préalablement imprimés avec la réserve sont introduits dans les solutions alcalines, le recroquevillement dans la longueur et la largeur commence, mais les places imprimées se plissent et forment des saillies, et en quelques secondes une réaction chimique accompli, ce que jusqu'à présent l'art du tissage ne pouvait réaliser que mécaniquement et lentement.

**MORDANTS**

De nombreuses matières colorantes ne peuvent être fixées sur les fibres que si celles-ci ont été rendues propres à les recevoir au moyen de substances désignées sous le nom de *mordants*. Pour d'autres matières colorantes, la teinture est facilitée et rendue plus belle; on obtient également d'autres tons surtout par l'emploi du chrome et du fer.

**Chlorage de la laine.** — Le *chlorage de la laine*, dans le but de la rendre plus apte à recevoir par impression certaines matières colorantes, paraît avoir été pratiqué pour la première fois par MERCER. Depuis ce temps, le chlorage de la laine et de la demi-laine semble être devenu usuel dans l'industrie de l'impression des tissus. D'après КНЕХТ (1892), il se passe dans le chlorage un processus d'oxydation. Suivant LОDGE (1892), on traite la laine à froid avec une solution de chlorure de chaux à 2 p. 100, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique; la laine chlorée absorbe plus facilement les matières colorantes et le chrome. MULLERUS (1892) recommande pour l'impression de la laine, à la place du chlorage, une application de chlorate de sodium, avec addition de vanadium.

D'après l'indication des HÖCHSTER FARBWERKE (1898), on peut, sur la laine séchée à l'air ou humide, placée dans un récipient garni de lames de plomb, faire agir, pendant une demi-heure environ, du chlore gazeux en quantité telle qu'il y ait pour 1 kg. de laine 5 à 25 litres de chlore. La laine acquiert de cette façon les mêmes propriétés que par le traitement au moyen des solutions de chlorure de chaux acidifiées usitées jusqu'à présent, c'est-à-dire que sa faculté d'absorption pour les matières colorantes de toutes sortes est plus grande et la transparence de la fibre et le brillant sont également accrus; en outre, elle est rendue apte à acquérir, par traitement subséquent avec les solutions de savon et les acides, l'aspect *soyeux* et le toucher craquant de la soie, et elle a perdu l'aptitude au foulage et au feutrage, mais elle ne prend pas un ton jaune, comme cela arrive avec le procédé usuel.

**Laine soyeuse.** — Pour communiquer au fil de laine le toucher et l'éclat soyeux, on emploie des fils qui possèdent déjà un brillant naturel et rendent par suite le traitement plus efficace. Le fil est lavé comme à l'ordinaire et, s'il est resté suspendu pendant longtemps après le lavage, on le passe dans l'eau chaude et ensuite dans les bains suivants : *Premier bain.* On ajoute à 1 litre d'eau 5 à 10 gr. d'acide sulfurique, on traite à froid ou à la température de 70° pendant 10 à 30 minutes, on laisse bien égoutter ou onessore. — *Deuxième bain.* Il doit être froid et composé avec 1 litre d'eau additionnée de la solution claire de 5 à 15 gr. de chlorure de chaux, on y manœuvre la laine pendant 20 à 30 minutes, après quoi on lave bien. — *Troisième bain.* Il doit avoir une température de 30° à 70°. On ajoute à 1 litre d'eau 5 à 10 gr. de savon de Marseille ou de savon d'oléine, on traite pendant 20 à 30 minutes, on exprime un peu le savon et on passe au bain suivant. — *Quatrième bain.* Il est froid et contient pour 1 litre d'eau 5 à 10 gr. d'acide sulfurique; au bout de 15 à 20 minutes, on lave et on teint. La laine ainsi préparée se teint plus vigoureusement que la laine non préparée et pour achever la teinture il n'est besoin que d'une légère ébullition finale.

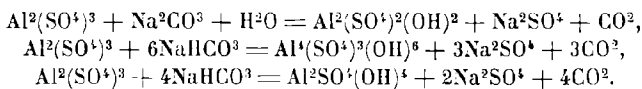
STOBBE (1896) compte pour 5 kg. de fil à tricoter 0,5 à 1 kg. de chlorure de chaux, qu'il agite avec de l'eau pour en former un lait, puis il acidifie le bain avec de l'acide chlorhydrique (3 à 4 litres pour 2 m<sup>3</sup> de bain); il le chauffe ensuite à 70° et y traite le fil pendant trois quarts d'heure environ, puis il le lave dans une cuve avec addition d'un peu de soude, afin de neutraliser l'acide. — PLATT (1898) recommande, par exemple : eau 1,75 m<sup>3</sup> environ, température du bain 40-45°; pour 25 kg. de laine à peigne, on ajoute 4 litres d'acide sulfurique (à 66° B.), on manœuvre le fil pendant 10 minutes et on verse dans le bain acide une solution de 2,25 à 2,5 kg. de chlorure de chaux (suivant la force de ce dernier) reposée et aussi claire que possible; on manœuvre pendant 15 minutes, on ajoute encore 2,25 à 2,5 kg. de chlorure de chaux et on manœuvre pendant 15 minutes.

EBERLE (1898) recommande l'acide borylsulfurique (égalisol), que l'on prépare en faisant agir l'acide sulfurique ou des sulfates acides sur l'acide borique et ses sels. Dans le mordantage et la teinture de la laine, cet acide agit d'une façon analogue à l'acide tartrique; cela a lieu principalement lors du mordantage de la laine avec le bichromate de potassium ou le sulfate d'aluminium et l'acide borylsulfurique ou son sel sodique. Comme matières colorantes il indique entre autres : le brun d'anthracène, l'orange d'alizarine, le bleu d'anthracène, l'extrait de bois jaune, etc. La laine est, par exemple, bouillie pendant deux heures avec 3 p. 100



de bichromate de potassium, 2,5 p. 100 de borylsulfate de sodium et teinte en bain acétique avec des couleurs pour mordants. Au bout de deux heures d'ébullition avec le mordant, la laine prend une légère coloration verdâtre, tandis que la même fibre mordancée dans les mêmes conditions avec l'acide tartrique offre un aspect plus vert jaunâtre, qui par ébullition avec du bisulfate de sodium devient plus vert grisâtre foncé. Les tons obtenus sur le mordant avec l'alizarine et les couleurs de bois sont très pures et riches. Pour les tons foncés, il est convenable d'ajouter au bain de mordant un peu d'acide lactique ou oxalique.

**Mordants alumineux.** — Les mordants alumineux étaient employés dans l'antiquité; maintenant on s'en sert pour toutes les matières colorantes. D'après les recherches de LICHTI (1883), le sulfate d'aluminium,  $Al^2(SO^4)^3 \cdot 18H^2O$ , se décompose avec le bicarbonate de sodium, d'après les équations suivantes :



Plus la combinaison est basique, plus il se précipite d'alumine sur les fibres. L'acétate d'aluminium se comporte de la même manière, tandis que le chlorure et le sulfocyanure d'aluminium se comportent moins favorablement. Pour mordancer le coton, par exemple, avec le sulfate d'aluminium, on imprègne cette fibre avec une solution de 2 kg. de sulfate d'aluminium et 320 gr. de bicarbonate de sodium dans 10 litres d'eau, que l'on étend, si c'est nécessaire, jusqu'à 1,05 de densité; on élimine l'excès du liquide en pressant ou en tordant le coton, on sèche ce dernier, on le passe pendant 5 à 10 minutes dans une solution étendue d'ammoniaque (à 0,5 p. 100), on lave et alors on peut teindre. A la place de l'ammoniaque, on emploie aussi des dissolutions d'arséniate ou de phosphate de soude, de savon ou d'huile pour rouge turc.

L'acétate et le sulfo-acétate d'aluminium sont, d'après HUMMEL, surtout employés dans l'impression du coton. Leurs solutions sont épaissies convenablement avec de la farine, de l'amidon ou de la dextrine, et elles sont ensuite imprimées sur le tissu et celui-ci est séché. Il faut éviter soigneusement, lors de la dessiccation, une température trop élevée, surtout avec les mordants qui se décomposent très facilement (sels basiques); autrement, on obtient comme résultat final des teintes irrégulières et d'un vilain aspect. — L'impression et le séchage sont suivis de l'étendage, qui consiste à exposer les tissus imprimés, plus ou moins dépliés dans une atmosphère possédant une température convenable et un degré d'humidité déterminé. Ce traitement est rendu continu au moyen d'un dispositif, qui se compose essentiellement d'une grande chambre, chauffée à 32-38°, et dans laquelle on fait arriver en même temps de la vapeur, jusqu'à ce que la boule humide du thermomètre indique un abaissement de température de 4° à 6°. Le tissu de coton imprimé est entraîné lentement au moyen d'un système de rouleaux adaptés au plancher et au plafond de la chambre, de façon qu'il demeure exposé à l'atmosphère humide et chaude pendant 20 à 30 minutes environ (voy. p. 413). Pendant le passage dans cette chambre, l'épaississant employé (amidon, etc.) est plus ou moins ramolli par l'humidité, et le mordant pénètre plus complètement dans la fibre; de grandes quantités d'acide acé-

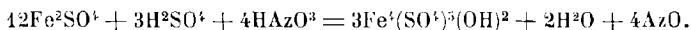
tique sont expulsées et une quantité considérable du sel basique insoluble se fixe sur le coton. Immédiatement après la sortie de la chambre, les pièces sont roulées lâchement et abandonnées dans un local, où le thermomètre sec marque 32°, le thermomètre humide 28°.

Le traitement suivant est le *bousage*; les pièces dépliées sont passées pendant deux minutes dans des solutions chaudes d'une ou de plusieurs des substances suivantes : bouse, arséniate, phosphate ou silicate de sodium, carbonate de chaux, etc. Le bousage a pour but : 1° de fixer plus complètement sur la fibre la portion du mordant restée inaltérée lors de l'étendage; 2° d'empêcher l'action du mordant sur les parties non imprimées et par suite non mordancées du tissu, afin qu'elles ne soient pas salies par le mordant des parties imprimées; enfin 3° d'éliminer l'épaississant. Mais le procédé le plus efficace pour l'élimination de l'épaississant consiste à passer le tissu pendant 1 ou 2 heures dans une décoction de *son*, dont la diastase agissant comme ferment produit rapidement la transformation de l'amidon insoluble en glucose soluble. Après lavage complet, le tissu imprimé et maintenant mordancé est prêt pour la teinture.

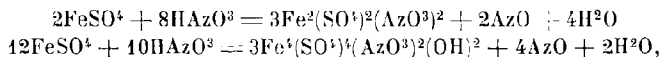
L'acétate d'aluminium pur ne donne pas des couleurs aussi belles et aussi riches que les combinaisons doubles, notamment  $Al^2SO^4(C^2H^3O^2)^3OH$ . Les acétates d'aluminium sont aussi employés dans la teinture en rouge ture. L'acétate d'aluminium ne convient pas pour la laine.

**Mordants de fer.** — L'emploi du *sulfate ferreux* est assez restreint, mais il n'en est pas de même de l'acétate ou *pyrolignite de fer*, qui est employé notamment pour le noir, le pourpre et le brun chocolat; il est important que cette solution contienne aussi peu que possible de sel ferrique. Le pyrolignite de fer est employé notamment pour la teinture en noir et la *charge de la soie*. Celle-ci est imprégnée avec une solution de tanin, par exemple d'extrait de châtaignier, puis avec du pyrolignite de fer à 1,06-1,07 de densité, et elle est ensuite exposée à l'air. Le traitement est répété 2 à 15 fois et on arrive à une charge égale à 30-400 p. 100 du poids de la soie.

Le *sulfate ferrique*,  $Fe^3(SO^4)^2$ , nommé improprement azotate de fer, parce qu'il est préparé par oxydation du sulfate de protoxyde de fer avec l'acide azotique, est employé en grandes quantités dans la teinture de la soie, et on se sert surtout pour cet usage de la combinaison basique :



Les *nitro-sulfates de peroxyde de fer*, désignés simplement sous le nom de nitrate de fer, par exemple :



sont employés notamment pour la teinture en noir du coton. Le nitrate ferrique, l'acétate ferrique, l'alun de fer sont peu employés.

Les *mordants de nickel* doivent être recommandés, surtout pour obtenir des couleurs solides dans les tons clairs. On doit préférer le protochlorure de nickel et d'ammonium pour la teinture et le nitro-acétate de nickel pour l'impression.

**Mordants de chrome.** — Les *mordants de chrome* ne sont employés que depuis peu de temps. D'après LIECHT, la quantité de l'oxyde de chrome précipité sur la fibre pendant le mordantage, le séchage et l'étendage augmente avec la neutralisation, comme pour les mordants d'aluminium. La fixation des *acétates* et des acétates mixtes pendant le séchage et l'étendage doit, à l'exception de ceux de ces mordants qui ont une tendance à se décomposer spontanément, être rapportée uniquement à l'action décomposante de la fibre, puisque en l'absence de celle-ci on n'obtient pas par perte d'acide acétique (par évaporation) des sels basiques insolubles. Les *sulfates fortement basiques* :  $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^2(\text{OH})^2$ ,  $\text{Cr}^4(\text{SO}^4)^2(\text{OH})^6$ ,  $\text{Cr}^2\text{SO}^2(\text{OH})^4$ , etc., cèdent à la fibre la plus grande quantité d'oxyde de chrome; cependant on n'a jamais obtenu des chiffres aussi élevés qu'avec certains mordants alumineux.

Le *chlorate de chrome* est recommandé par LAUBER; H. KÖCHLIN recommande un mélange de 10 parties de solution d'acétate de chrome à 16°, 48 parties d'eau, 38 parties de lessive de soude à 38° et 1 partie de glycérine. Après le mordantage, le tissu est abandonné à lui-même pendant quelques heures et lavé.

KNECAT (1887) a montré que dans le mordantage avec le *bichromate de potassium* la quantité du chrome précipité sur la laine varie avec la concentration de la solution. Si l'on considère comme la mesure de l'activité des mordants la quantité du chrome précipité sur la fibre, l'*acide chromique* serait de beaucoup le meilleur mordant de chrome pour la *laine*. Après lui, vient, au point de vue de la valeur, le bichromate de potassium avec l'acide sulfurique, puis le bichromate de potassium seul et enfin le protochromate de potassium.

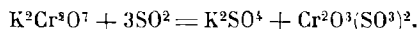
D'après MANZONI (1894), le chromate est réduit par le soufre contenu dans la laine; il recommande de précipiter du soufre sur la laine. GANSWINDT (1895) propose d'ajouter, lors du mordantage au bichromate de potassium, de l'acide oxalique.

D'après l'indication de la SOCIÉTÉ POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE, le mordantage a lieu par traitement de la laine avec une solution bouillante de *bichromate de potassium* ou de *sodium*, avec addition d'un mordant auxiliaire. Ce dernier a pour effet de mettre l'acide chromique en liberté et de le réduire en degrés inférieurs d'oxydation du chrome. La crème de tartre, les acides lactique et oxalique, la lignosine, avec addition simultanée d'acide sulfurique, peuvent être employés dans ce but. D'autres agents, comme l'acide sulfurique, l'acide bore-sulfurique, ne font que rendre libre l'acide chromique, dont l'oxydation est alors produite aux dépens de la laine. On a observé que pour un grand nombre de cas, les *sels ammoniacaux* neutres, comme, par exemple, le sulfate d'ammonium, constituent d'excellents mordants auxiliaires. Un bain de mordantage préparé avec du bichromate de potassium et du sulfate d'ammonium est tout à fait neutre. Sous l'influence de l'ébullition, il ne devient que très lentement acide, une partie de l'ammoniaque étant séparée et se dégageant ou étant oxydée par l'acide chromique devenu libre, qui la transforme en eau et azote. Par suite de cela, le mordantage se fait très doucement et uniformément. Si l'on emploie une quantité suffisante de sulfate d'ammonium, le chrome est presque complètement enlevé à la solution.

Le mordantage de la laine avec l'*acide chromique* est effectué, d'après AMEND (1901), à une température peu élevée, à laquelle la fibre n'est pas encore oxydée, et on emploie ensuite un agent réducteur, comme le bisulfite de sodium, et subséquemment on neutralise, afin d'éliminer les acides nuisibles au bain de teinture. Le

procédé rendrait possible le mordantage de la laine brute non lavée, de laquelle la matière grasse naturelle n'a pas encore été éliminée.

SCHEURER obtient un *mordant de chrome*, en faisant agir l'acide sulfureux sur le bichromate de potassium :



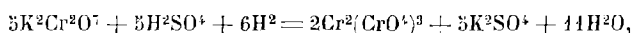
Dans 88 parties de bichromate dissous dans 855 parties d'eau, on fait passer un courant de 57 parties d'acide sulfureux. Après l'impression, il est fixé par le gaz ammoniac et dégomme dans une solution concentrée chaude de carbonate de sodium (à 100 gr. par litre). Le corps qui se fixe est un sulfate basique; il donne, lors de la teinture, des tons, différents de ceux qui sont produits dans les mêmes circonstances avec le sesquioxyde de chrome pur, obtenu, d'après le procédé de KÖCHLIN, avec des mordants de chrome alcalins. Avec l'orangé d'alizarine, on obtient un ton tendre vif. La même matière colorante fournit avec le sesquioxyde de chrome pur une teinte plus violette et moins vive.

D'après la BADISCHE ANILINFABRIK (1900), la fibre imprégnée de *bisulfite de chrome* est, sans séchage ou vaporisation, contrairement à ce qui a lieu dans le procédé connu, traitée par des agents alcalins, comme le carbonate ou le bicarbonate de sodium, le carbonate de potassium ou le phosphate de sodium, afin de fixer le mordant; avec ce traitement, on obtiendrait un mordantage plus rapide et plus uniforme et la fibre serait plus ménagée.

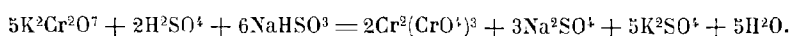
Les solutions de sesquioxyde de chrome, mélangées avec des chromates solubles, cèdent facilement à la fibre de l'oxyde de chrome, si l'on vaporise ou si l'on expose à l'air le tissu ou le fil traités avec ces solutions, de sorte qu'après lavage ou passage dans une solution faible de carbonate sodique la fibre est mordancée au sesquioxyde de chrome, qui prend bien les matières colorantes. Les sels d'alumine et peut-être aussi les sels de fer se comportent de la même manière, de sorte qu'en employant des mordants mixtes et teignant ensuite avec l'alizarine, etc., on peut obtenir toute une série de nuances différentes.

Suivant LIECHTI (1894), une solution d'*alun de chrome et de potassium*, bouillie en présence de laine, est décomposée; il se sépare alors un sel de chrome très fortement basique, qui est fixé par la laine, tandis que dans la solution il n'y a pas la quantité exactement correspondante d'acide libre; on ne peut retrouver dans le liquide, sous forme de sel ammoniacal, qu'une partie de la quantité d'acide faisant défaut. On doit donc admettre que la laine peut absorber un sel basique et en même temps de l'acide libre. Les solutions alcalines d'alun de chrome donnent de mauvais résultats; le sulfate de sesquioxyde de chrome se comporte comme l'alun de chrome; l'azotate et le chlorure de chrome ne conviennent pas comme mordants.

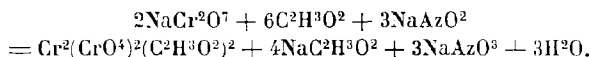
SILBERMANN (1895) recommande comme mordants les *chromates de sesquioxyde de chrome*. La préparation du chromate de chrome simple a lieu d'après l'équation suivante :



ou en employant le bisulfite de sodium :



La réduction avec l'azotite de sodium se fait très bien. On prépare un *chlorochromate de chrome*,  $\text{Cr}^2(\text{CrO}^4)_2\text{Cl}^2$ , avec 2 molécules de chromate de potassium, 6 molécules d'acide chlorhydrique et 3 molécules d'azotite, un *chromacétate de chrome*,  $\text{Cr}^2(\text{CrO}^4)_2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$ , avec 6 molécules d'acide acétique, au lieu de 6 molécules d'acide chlorhydrique, d'après l'équation :



Le dernier sel convient particulièrement pour l'impression. On peut préparer ce mordant peu cher, par exemple, avec : 6 kg. de bichromate de sodium, 3,6 kg. d'acide acétique à 50 p. 100 et 2,3 kg. de bisulfite à 50 p. 100, ou avec : 6 kg. de chromate de sodium, 7,2 kg. d'acide acétique à 50 p. 100 et 2,15 kg. d'azotite de sodium du commerce. On obtient ainsi 56 kg. de chromacétate de chrome à 25° B.

*Fluorure de chrome*,  $\text{Cr}^2\text{F}^6$ . — D'après LANGE (1888), les couleurs obtenues sur laine avec le fluorure de chrome sont pures et nourries. Suivant KOPP (1892), on emploie pour 100 kg. de laine 4 kg. de fluorure de chrome et 2 kg. d'acide oxalique. On commence à 30°, on porte en une heure environ à l'ébullition et l'on fait bouillir pendant 2 heures. Après le mordantage, on laisse refroidir et on lave le tissu. Au bain de teinture, on ajoute 2 p. 100 d'acétate d'ammonium. On entre à 30°, on porte en une heure environ à l'ébullition et l'on teint ensuite pendant 2 heures, le bain étant maintenu bouillant.

Afin de pouvoir teindre avec le fluorure de chrome dans les *vases en cuivre* usités dans la teinture, KOPP (1893) ajoute aux bains de teinture de petites quantités d'acide chromique, de chromates ou de peroxyde d'hydrogène. Sans cette addition, il se précipiterait sur la fibre de l'hydrate de sesquioxyde de chrome et du bioxyde de cuivre; ce dernier influencerait défavorablement le ton de la couleur, ce qui serait un obstacle à l'emploi du fluorure de chrome dans la teinture. — On a aussi recommandé les *silico-fluorures de chrome*.

D'après STRICKER (1901), les tons produits à l'impression avec l'acétate de chrome sont en général plus purs et plus foncés qu'avec le fluorure de chrome.

EBERLE (1901) fait agir l'acide chromique ou des chromates et un acide sur la glycérine dans des conditions qui ne permettent qu'une oxydation partielle du corps et il dissout entièrement les produits formés au moyen de petites quantités d'un acide minéral ou organique, qui, s'il n'est pas oxydé par l'acide chromique, peut éventuellement dès le début être ajouté aux ingrédients.

Les *mordants de manganèse* ( $\text{MnCl}^2$  et  $\text{KMnO}^4$ ), les *mordants de plomb* et les *mordants d'uranium* sont rarement employés. Les *mordants de cuivre*, notamment le nitrate de cuivre,  $\text{Cu}(\text{AzO}^3)^2$ , sont quelquefois employés à cause de leur action oxydante, par exemple, pour les couleurs contenant du cachou.

**Mordants d'étain.** — Pour la laine, on emploie surtout les sels stanneux, pour le coton les sels stanniques. Le protochlorure d'étain,  $\text{SnCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ , nommé sel d'étain, est très usité dans l'impression des tissus en mélange avec les mordants alumineux épaissis. Le protochlorure d'étain est quelquefois ajouté au bain de teinture vers la fin de l'opération, afin de rendre la couleur plus claire, plus vive, opération qui porte le nom d'*avivage*. Le bichlorure d'étain et le stannate de sodium

sont aussi fréquemment employés ; on se sert aussi, mais plus rarement, de la combinaison  $\text{SnCl}^4(\text{AzH}^4\text{Cl})^2$ , dite *pinksalt* (voy. t. I, p. 870).

**Mordants d'antimoine.** — Ces mordants ont été recommandés la première fois par Brooks, afin de combiner le tannin en même temps à la matière colorante et à un oxyde métallique, ce à quoi il réussit aussi avec l'*émétique*,  $\text{K.SbO.C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ . L'action en teinture de tous les mordants contenant de l'antimoine repose sur ce fait que l'oxyde d'antimoine se précipite sur la fibre en combinaison avec le tannin sous forme d'une laque d'oxyde d'antimoine, qui fixe les matières colorantes sur la fibre. A cause du prix élevé de l'émétique, on emploie depuis quelque temps à sa place l'*oxalate d'antimoine et de potasse*. KÖHLER recommande comme mordant pour la teinture du coton l'*oxyde d'antimoine* en solution glycérique alcaline ; le *proto-chlorure d'antimoine*, le *lactate d'antimoine* ont été aussi recommandés. Le *fluorure d'antimoine et de sodium*,  $\text{SbNaF}^4$ , de KÖPP, et la combinaison  $\text{SbF}^3(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^6$  de DE HAËN offrent une grande importance, surtout cette dernière, qui est spécialement recommandée pour le coton. Le *lactate double d'antimoine et de chaux* est avantageux, suivant DÜRING (1900), parce qu'il n'a pas les inconvénients des anciens sels d'antimoine. La fibre mordancée au tannin décompose facilement et complètement ce sel en oxyde d'antimoine et lactate de chaux.

**Mordants tanniques.** — Pour les matières colorantes à caractère basique, comme la fuchsine, le vert malachite, etc., le tannin joue le rôle d'un mordant. Le tannin donne aussi des combinaisons insolubles avec l'alumine, le peroxyde de fer, le bioxyde d'étain et l'oxyde d'antimoine. Ces bases agissent comme mordants pour les matières colorantes à caractère acide, comme l'alizarine, etc. ; qu'elles se rencontrent sous forme d'hydrates ou en combinaisons avec l'acide tannique ou d'autres acides, comme l'acide phosphorique, elles ont toujours la force d'attirer ces matières colorantes et de former avec elles des laques colorées. Pour cette raison, l'acide tannique est fréquemment employé comme précipitant ou *fixateur* pour les mordants d'alumine, d'étain et de fer.

D'après KNECHT (1892), le coton absorbe surtout le tannin en solution chaude et après le mercerisage. — Suivant SOXHLET (1892), dans la teinture du coton, les fils sont mordancés au tannin et ensuite portés dans un bain de sulfate de fer un peu neutralisé avec de la craie, après quoi ils sont bien lavés et teints avec une couleur d'aniline basique. Le procédé peut être employé avec beaucoup d'avantages, notamment pour la plupart des couleurs bleues basiques dérivées du goudron de bouille. — Outre le tannin, on se sert surtout du sumac ; les extraits de châtaignier, de bois de chêne et de bois de sapin sont peu employés, l'extrait de quebracho l'est plus fréquemment. Les myrobolans et l'extrait de myrobolans sont appelés à supplanter le sumac et les autres matières tannantes de peu de valeur.

Les combinaisons de tannin que l'on obtient avec les mordants de fer ont une couleur noir bleuâtre, d'un pouvoir tinctorial suffisant pour servir comme couleurs grises et même noires. Sous ce rapport, le tannin peut être considéré comme une matière colorante. Mais dans beaucoup de cas, le tannate de fer noir bleuâtre ne sert qu'à rendre plus foncées certaines couleurs, qui sont obtenues au moyen de matières colorantes appliquées isolément et fixées par le tannin ou le peroxyde de fer. Dans ce cas, le tannate de fer joue le rôle d'un mordant et d'une couleur de fond.

**Huile pour rouge turc.** — Lorsque les fibres textiles imprégnées d'huile, notam-

ment d'huile de ricin, sont exposées à l'air, l'huile se décompose en partie et l'acide gras libre forme avec les mordants alumineux employés des savons insolubles. Le plus important des mordants huileux est l'*huile pour rouge turc*, préparée par traitement de cette huile au moyen de l'acide sulfurique.

D'après LOCRIE (1890), lorsqu'on mélange l'huile de ricin avec 30 p. 100 d'acide sulfurique concentré à une température inférieure à 70°, il n'est dégagé d'acide sulfureux que par les matières albuminoïdes contenues dans l'huile. Le traitement de l'huile de ricin par l'acide sulfurique doit être dirigé de façon que le glycéride soit complètement décomposé. On prend, pour 1000 à 1200 kg. d'huile de ricin, en hiver 20 à 30 p. 100, en été 25 à 20 p. 100 du poids de l'huile en acide sulfurique concentré. L'huile et l'acide ne sont pas refroidis (en hiver, ils sont même chauffés à la température de l'appartement). De 11 heures du matin à 8 heures du soir, on ajoute peu à peu en agitant 10 à 18 p. 100 d'acide sulfurique; le lendemain matin, on ajoute ce qui reste d'acide jusque vers midi. On abandonne ensuite la masse à elle-même et on en prend fréquemment des échantillons, afin d'essayer sa solubilité dans l'eau sans alcalis (5 à 10 gouttes de la masse acide sont mises dans un tube à essais avec de l'eau distillée). Si l'échantillon se dissout dans l'eau en donnant un liquide clair, il faut immédiatement laver la masse avec la moitié de son poids d'eau. WILSON (1892) recommande de laver non pas avec de l'eau, mais avec une solution de sel de Glauber; on neutralise ensuite un quart ou la moitié de la teneur en acide du produit; on se sert généralement pour cela de carbonate sodique ou mieux d'ammoniaque. On étend ensuite avec de l'eau, de façon à donner au produit commercial une teneur de 45 à 50 p. 100 en substance grasse. L'huile pour rouge turc du commerce contient en moyenne 1,3 à 1,5 p. 100 de soude ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), 20 à 27 p. 100 d'acides gras libres, ainsi que 25 p. 100 d'acides sulfonés et de glycérides.

L'huile pour rouge turc sert dans la teinture en rouge turc (voy. plus loin); on s'en sert aussi fréquemment pour fixer les couleurs d'aniline sur la fibre. L'odeur de rance que prennent facilement les tissus mordancés à l'huile est très gênante.

Relativement à la composition de l'*huile pour rouge turc*, les avis sont encore partagés. BENEDIKT indique comme élément essentiel l'acide sulforicinolique,  $\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{O}^2 \cdot \text{OSO}^3\text{H}$ . D'après SCHEUER-KESTNER (1891), on peut par traitement au moyen de l'éther séparer de l'huile pour rouge deux substances essentiellement différentes l'une de l'autre : un acide gras sulfoné contenant de l'eau et soluble dans l'eau, et un corps huileux, qui ne contient pas de soufre et est insoluble dans l'eau. Les acides gras sulfonés qui forment à peu près les deux tiers de l'huile pour rouge donnent avec l'eau une solution parfaitement claire, qui n'offre pas de fluorescence. Le deuxième élément de l'huile pour rouge, un corps huileux exempt de soufre, plus léger que l'eau, est soluble dans une lessive de soude étendue et il est précipité de cette dissolution par l'acide sulfurique; il est soluble dans la partie sulfonée de l'huile pour rouge et sa présence produit la fluorescence que présente la solution aqueuse de l'huile pour rouge. Il est facilement décomposé par la chaleur, car même au-dessous de 80° la masse se colore et se trouble; cependant, il ne semble pas subir d'altération lorsqu'on le fait bouillir en présence d'eau. — Les deux éléments de l'huile pour rouge turc offrent, lorsqu'on les emploie pour l'*avivage des couleurs d'alizarine*, des propriétés très différentes; les couleurs

deviennent rouge-carmin par l'action des combinaisons sulfonées et jaunes au contact des combinaisons non sulfonées; en employant un mélange des deux, on peut produire n'importe quel ton entre le jaune et un rouge bleuâtre. Pour séparer l'un de l'autre les deux éléments de l'huile pour rouge, on dissout celle-ci dans l'éther, on mélange la solution avec de l'eau, tant que celle-ci produit un trouble et on abandonne ensuite au repos pendant 18 à 24 heures, jusqu'à ce que le liquide aqueux soit devenu clair; en chauffant avec précaution, on peut hâter la séparation de la solution aqueuse de la solution éthérée. Dans cette dernière se trouve la portion insoluble dans l'eau et exempte de soufre, tandis que la solution aqueuse contient les acides sulfonés, qui peuvent être séparés par addition de sel de Glauber.

D'après STOCKHAUSEN (1901), les savons gélatineux préparés par saponification de l'*huile de ricin sulfonée* ou d'autres huiles ou graisses sulfonées, ne forment pas, contrairement à ce qui a lieu avec les savons et les huiles pour rouge connues jusqu'ici, des précipités nuisibles se déposant sur la fibre, soit seuls, soit en présence des sels et acides employés dans la teinture, ainsi que pour l'apprêt, l'encollage et l'ensimage des fibres textiles, de même qu'en présence d'eau calcaire ou magnésienne.

CHEURER (1893) emploie comme mordants pour couleurs vapeur des *sulfolates métalliques*. Lorsqu'on mélange le sulfolate d'aluminium précipité lavé et neutre avec une matière colorante qui peut avec l'alumine former une laque, il se combine avec cette dernière et est fixé sur la fibre par vaporisage. Dans ces conditions, l'alizarine et ses dérivés donnent une couleur qui, après un simple lavage, acquiert son maximum de vivacité, si l'impression a été faite sur un tissu mordancé avec du sulfolate de sodium ou d'ammonium. En mélangeant le sulfolate d'aluminium avec de l'alizarine pour rose et de l'eau de gomme, on a une couleur complètement neutre, dont les éléments ne se combinent entre eux que lors du vaporisage. Avec l'alizarine pour rouge et une plus grande quantité du sulfolate, on peut obtenir un rouge.

L'*albumine*, la *caséine* (dissoute dans l'ammoniaque ou le borax) et la *gélatine* sont employées dans l'impression des tissus.

HOFFMANN (1895) recommande l'*acide lactique* comme mordant auxiliaire dans le chromatage.

D'après BÖHRINGER (1898), le *lactate d'antimoine et de sodium* a été recommandé comme mordant; on recommande en outre les bilactates alcalins, nommés *lactiones* ou *lactolines*, à la place de la crème de tartre, dans le mordantage au chrome. KAPFF (1900) recommande également la lactoline.

BÖHRINGER (1901), propose de mordancer les fibres textiles à l'aide des *acétolactates* ou des *lactosulfates* de l'aluminium ou du chrome. A 162 parties d'acétate d'alumine basique, on ajoute 500 parties d'eau et 90 parties d'acide lactique et on dissout à chaud. Pendant la dissolution, il se dégage une forte odeur d'acide acétique. En agitant bien, on évapore la solution à siccité.

La BADISCHE ANILINFABRIK (1899) recommande pour les couleurs d'impression, à la place de l'acide lactique, l'*éther éthyl-lactique*.



APPAREILS POUR LA TEINTURE ET L'IMPRESSIION

Parmi les appareils employés dans les teintureries, il en est un grand nombre qui sont aussi en usage dans les *ateliers de blanchiment*.

Les figures 816 et 817 représentent, d'après Dawson, un modèle de *chaudière pour laboratoires* avec chauffage à la vapeur. Dans un vase en fonte épaisse demi-cylindrique M, mobile sur son support, sont établies des chaudières en fonte D,

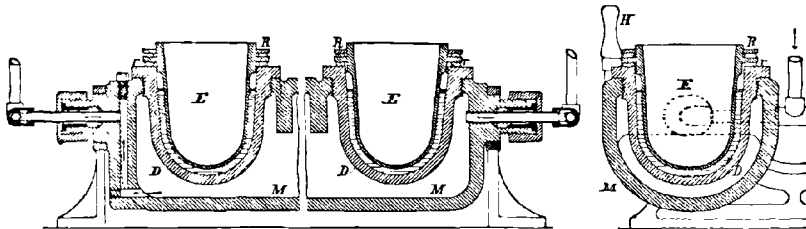


Fig. 816 et 817. — Chaudières de Dawson.

fermant hermétiquement le vase M, sur lequel elles sont vissées ou fixées d'une autre manière. Les chaudières reçoivent le liquide destiné à servir de bain, c'est-à-dire de l'eau ou mieux de la glycérine; dans ces chaudières sont placées les chaudières véritables E, en cuivre, qui sont maintenues par l'anneau en laiton R, au-dessous duquel se trouve un anneau en caoutchouc r, qui empêche la sortie des vapeurs dégagées par le bain. De la vapeur à 5 atmosphères environ est introduite à une des extrémités du vase M par un tube traversant l'un des tourillons sur lesquels tourne M et mobile avec lui, tandis que l'eau de condensation est refoulée du point le plus bas de M dans un canal vertical et de là dans un tube traversant l'autre tourillon. Pour vider toute la série des chaudières, on se sert de la poignée H, à l'aide de laquelle on incline le vase M.

**Appareils à teindre.** — Les fibres en flocons sont mises dans des filets ou autres dispositifs, avant d'être plongées dans le bain de teinture, ou bien, comme cela a lieu généralement, on les traite dans des appareils à circulation. D'après SCHMIDT (1901), on établit, par exemple, dans une cuve g (fig. 818), une cuve plus petite, munie indépendamment de son fond a, d'un faux fond perforé h; cette cuve reçoit les fibres à traiter. Le fond a est pourvu d'un tube b destiné à donner issue au bain et débouchant dans le vase g. Ce tube b permet à l'air d'arriver subitement par en bas à l'encontre de la fibre reposant sur le fond perforé, par conséquent de la désagréger, dès que la circulation est arrêtée, par suite d'un abaissement trop grand du niveau du bain dans le vase g.

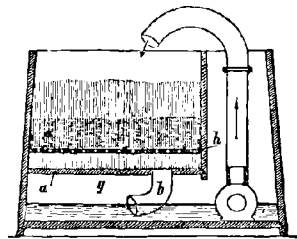


Fig. 818. — Appareil à circulation de Schmidt.

Dans le dispositif à circulation du bain imaginé par HALBACH (1899) pour la *teinture et le lavage des matières textiles*, la cuve à teindre est partagée, au moyen

du vase bouilleur D (fig. 819) placé dans son milieu et muni des cloisons *c*, en deux compartiments qui peuvent être mis alternativement en activité ou vidés. Dans ce dispositif il se perd peu de chaleur.

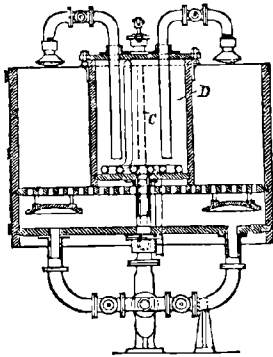


Fig. 819. — Appareil à circulation de Halbach.

Afin de pouvoir aspirer le bain de la cuve et le refouler à travers le textile, SCHIRP (1895) emploie le dispositif suivant. La pompe B (fig. 820) est munie en F d'un ajutage, duquel partent deux tuyaux, dont l'un H permet la communication avec le récipient D contenant le textile, tandis que l'autre H' conduit à la cuve à teinture E, qui de son côté est en communication par le tube R avec la partie supérieure du récipient D. Dans chacun des tubes partant de la pompe est établie une soupape K ou K'; en tournant ces soupapes de 180°, on peut les faire agir dans l'une ou l'autre direction. Lorsque, par exemple, elles

sont placées comme dans le dessin, le piston A dans sa course vers la droite aspire le liquide par E, H, K du récipient D et de la cuve E par le tube R et le textile,

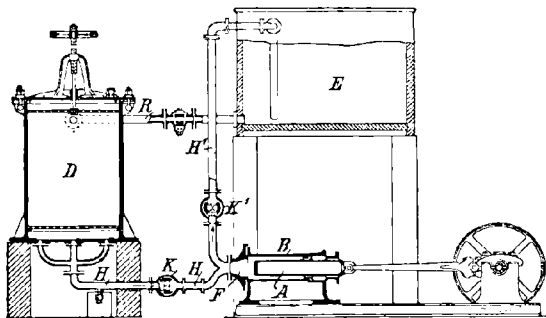


Fig. 820. — Appareil à teindre de Schirp.

et dans sa course vers la gauche il refoule le liquide aspiré, par F, K', H' dans la cuve à teinture. Si ensuite les soupapes sont tournées de 180°, l'inverse se produit; le piston aspire le bain de teinture de E par H', K', F et le refoule par F, H, K, H, en D, à travers le textile et par le tube R dans la cuve E.

Le support à bobines de KOEHN (1900), pour les dis-

positifs destinés à l'imprégnation, etc. des bobines avec le bain circulant de l'extérieur à l'intérieur à travers les supports des fils, se compose d'une douille perméable *b* (fig. 821) et d'une broche fixatrice perforée *a*. Afin

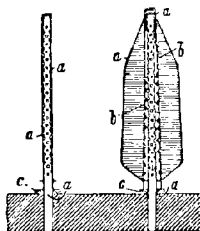


Fig. 821. — Support à bobines.

d'assurer l'étanchéité de la douille de la bobine vis-à-vis le récipient contenant le bain, la douille *b* fermée par en haut et débordant le fil supérieurement et inférieurement vient, à l'aide d'un prolongement entourant la broche fixatrice *a* ouverte inférieurement, s'appliquer sur le disque *c* et opère de cette façon la séparation entre le côté par lequel pénètre le bain et celui par lequel il sort.

Pour le blanchiment et la teinture en bobines, O. FISCHER recommande une machine centrifuge. Dans le tamis intérieur A (fig. 822 et 823), soutenu par les pièces *b*, descendent les deux tubes D alimentés par la même conduite; ces tubes sont munis inférieurement de fentes par lesquelles le liquide est distribué uniformément à la partie

inférieure du tamis. Pour nettoyer les fentes, il y a de petits registres *m* fixés aux tiges *E* et, grâce à cette disposition, on peut expulser les saletés qui obstruent les fentes, même pendant que l'appareil est en activité. En outre, les tubes *D* sont fermés inférieurement par des écrous perforés, de sorte qu'il n'est guère possible que des saletés se déposent au fond des tubes, ou, s'il venait à s'en déposer, il serait facile de les enlever en dévissant les écrous.

Pour *teindre des fils dévidés*, NÜRNBERGER (1891) enroule le fil sur un support creux *t* (fig. 824), de façon à ménager, en disposant les fils crucialement, des espaces libres entre les différentes couches; ces espaces étant traversés facilement par le bain, les différents fils sont alors mis de tous les côtés en contact avec le liquide. Par leur extrémité inférieure qui est fermée, ces supports *t* sont placés dans les ouvertures *i* du fond de la cuve *a*, et cette dernière est abaissée mécaniquement à l'aide d'un dispositif particulier au fur et à mesure que progresse l'opération de la teinture, de sorte qu'il se produit peu à peu au-dessus du fil une couche de bain de teinture de plus en plus haute.

Dans la *chaudière à cuire, à laver et à teindre* imaginée par HAUBOLD, la partie moyenne *h* (fig. 825 et 826) repose sur des roues. Le couvercle *b* et le fond *c* peuvent être élevés et abaissés, au moyen d'une presse hydraulique ou du piston *c*, mû par la vapeur. Lorsqu'on veut se servir de l'appareil, on remplit la partie cylindrique *h* avec le tissu, le fil, etc., puis, comme le montre la figure 827, on la place entre le couvercle *b* et le

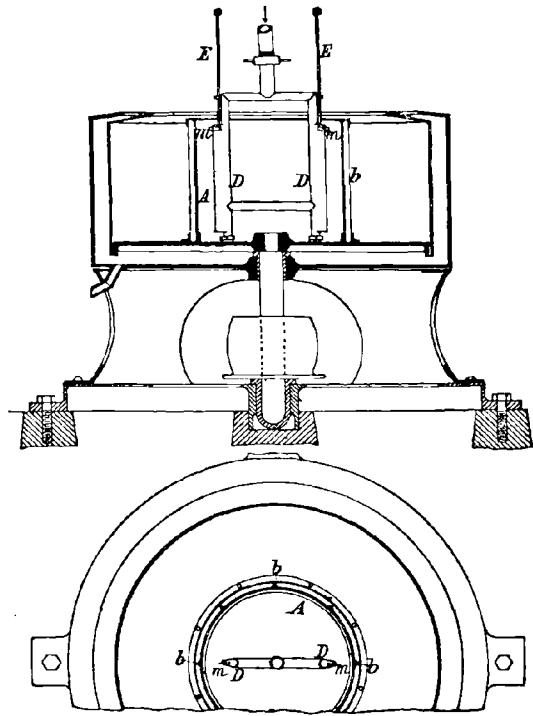


Fig. 822 et 823. - Centrifuge de O. Fischer.

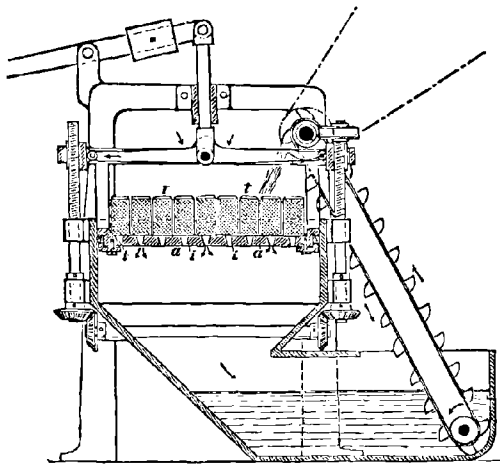


Fig. 824. - Appareil de Nurnberger pour la teinture des fils dévidés.

fond *e*. Ceux-ci sont ensuite serrés fortement sur le cylindre *h* et réunis à ce dernier. On fait ensuite arriver de la vapeur ou l'on met la pompe *g* en activité, afin de faire circuler le liquide, suivant que l'exige le contenu de la chaudière. Cela fait, on éloigne le fond *c* et le couvercle *b* du cylindre *h*, que l'on retire pour le remplacer

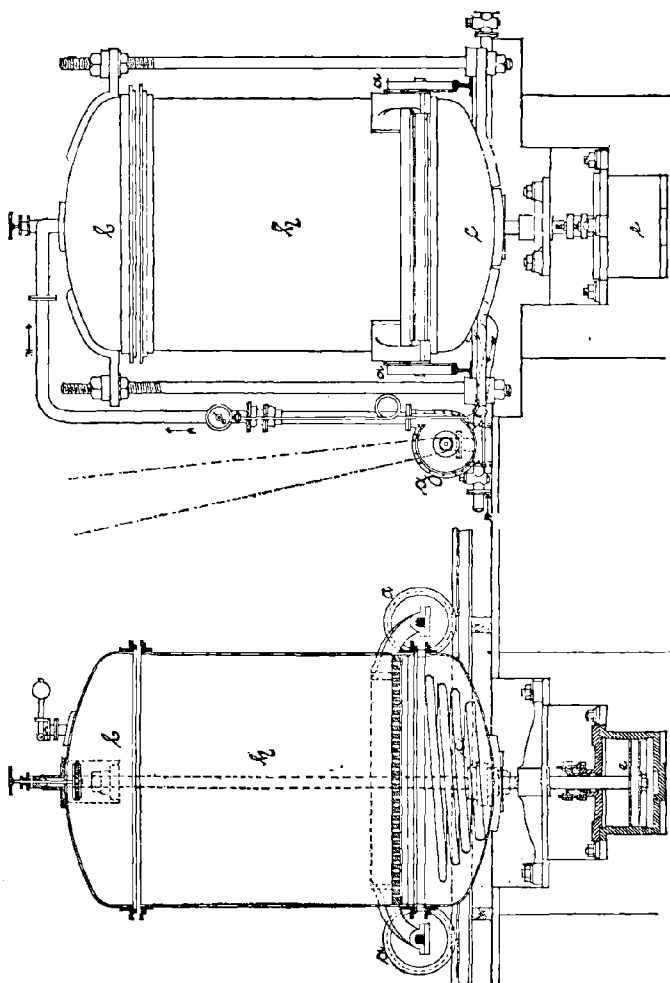


Fig. 825 et 826. — Chaudière de Haubold.

par un autre, et l'on recommence l'opération, pendant que l'on vide le cylindre précédemment traité, que l'on charge ensuite à nouveau.

La machine à laver les écheveaux de LASSMANN contient, par exemple, un certain nombre de rouleaux compresseurs A (fig. 828 et 829) ; chacun de ces rouleaux peut être élevé ou abaissé isolément entre les bras *e* et est établi au-dessus du cylindre B, muni de rainures correspondantes ; tous les rouleaux A peuvent aussi, en soulevant le châssis *d* relié aux bras *e*, être élevés en même temps au-dessus de la pièce soumise au lavage, pour, d'une part, exercer sur tous les points de l'éche-

veau une pression toujours égale et, d'autre part, lorsque c'est nécessaire, pour pouvoir interrompre rapidement le travail.

Pour imprégner uniformément les écheveaux de fil avec le liquide coloré, les mordants, l'encollage, etc., on se sert dans les teintureries de fil, notamment pour la teinture en indigo et en rouge ture, d'appareils appelés *machines à passer*, dont

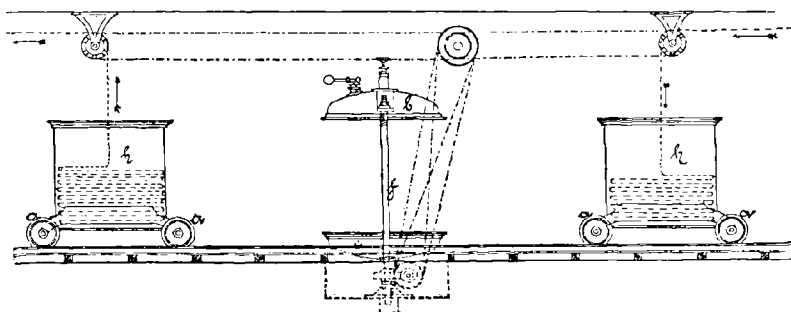


Fig. 827. — Chaudière de Haubold démontée.

la disposition générale est représentée par la figure 830; cette machine fonctionne de la manière suivante : d'abord la poulie A, établie perpendiculairement sur l'axe H, est poussée contre la poulie B, afin qu'un ouvrier puisse facilement suspendre les écheveaux de fil à traiter sur les deux poulies A et B. Le rouleau C, établi sur le levier D, presse maintenant contre la poulie B; le levier E, qui se trouve au-dessus de B, s'abaisse dans la position figurée et il attire les écheveaux dans le bain que contient le réservoir F, de sorte que, lors de la rotation suivante de la poulie B, ils sont entraînés et passés dans le bain. Après un temps déterminé, l'axe H étant retiré par le poids G, les écheveaux sont tendus, le rouleau C et le levier E retournent dans leur position première et l'axe H tourne, et les écheveaux sont ainsi tordus. L'axe H en tournant en sens opposé détord les écheveaux, la poulie B fait une rotation et l'axe H effectue une nouvelle torsion par un mouvement en avant. Cette manœuvre est répétée deux fois, afin de tordre aussi uniformément que possible les parties qui se trouvent sur les poulies. Les poids G sont ensuite enlevés et la machine est arrêtée, de façon que l'on puisse retirer les écheveaux teints et en charger de nouveaux.

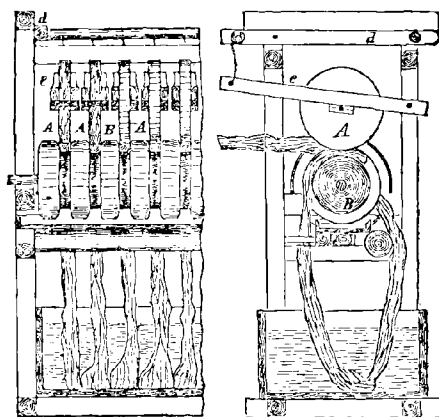


Fig. 828 et 829. — Machine à laver les écheveaux de Lassmann.

La *machine pour teindre les étoffes et les fils* de la fabrique de Zittau (fig. 831 à 834) se compose de l'auge A contenant le bain de teinture; au-dessus de cette auge se trouve un ou plusieurs tourniquets mobiles, de façon à pouvoir être déplacés

de droite à gauche et inversement sur toute la longueur de l'auge ou sur une partie

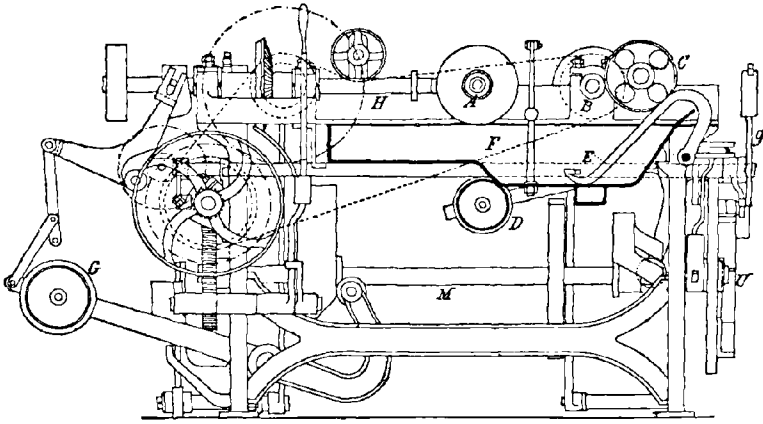


Fig. 830. — Machine à passer.

de celle-ci, et pendant ce temps ils sont animés d'un mouvement de rotation con-

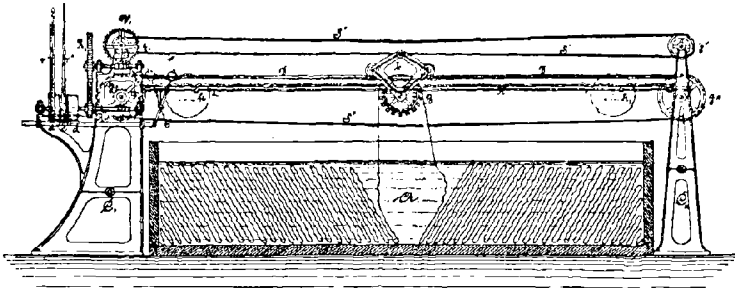


Fig. 831. — Machine à teindre les étoffes au large (élévation).

tinuel. Grâce à ce mouvement lent de va-et-vient et de rotation du tourniquet, la marchandise à teindre est entraînée de façon que toujours elle soit transportée par quantités exactement égales d'une moitié de l'auge dans l'autre et que par suite elle soit mise tout à fait uniformément en contact avec le bain de teinture, et de cette façon il est possible de teindre tout à fait uniformément en une seule fois une quantité quelconque de marchandise dans un seul et même bain ou dans plusieurs bains renouvelés. La figure 831 représente la machine en élévation; la figure 832 en montre une vue de côté avec un tourniquet uni et une auge sans divisions, telle qu'on l'emploie pour la teinture des étoffes au large. Dans l'appareil représenté par les figures 833 (élévation) et 834 (vue de côté), il y a deux tourniquets munis de divisions et l'auge est partagée suivant sa longueur en deux compartiments et en quatre suivant sa largeur; cette forme de l'appareil sert pour les fils de chaîne et les écheveaux.

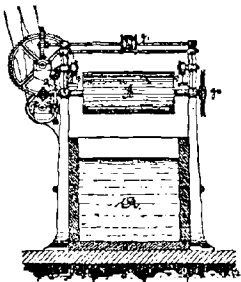


Fig. 832. — Machine à teindre des étoffes au large (section transversale).

Dans les deux cas, les tourniquets sont établis sur les chariots *b*, qui roulent sur les

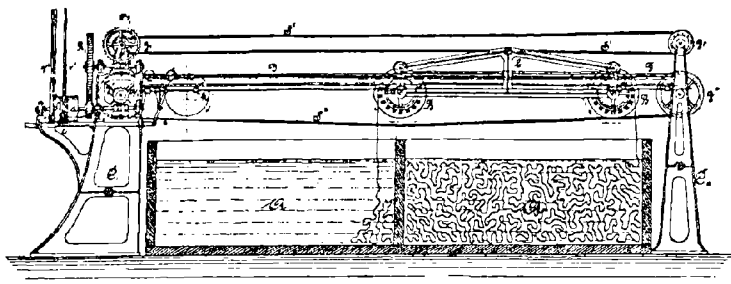


Fig. 833. — Machine à teindre les fils de chaîne et les écheveaux (élévation).

rails *D*, fixés aux supports *C'*, *C''*. Le mouvement de va-et-vient de ces chariots et le mouvement de rotation alternatif du tourniquet *B* sont produits par les chaînes sans fin *S'*, *S''*, qui de leur côté sont mues au moyen d'un système de roues dentées et de vis sans fin *V'*, *V''* et des poulies *g'*, *g''*; les vis sans fin s'engrenant avec les roues *V'*, *V''*, actionnées par les roues dentées *R'*, *R''*, reçoivent simultanément un mouvement alternatif, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, suivant que c'est la courroie *r'* ou la courroie *r''* qui se trouve sur la poulie moyenne *c*, l'autre ayant été poussée sur l'une des poulies folles *d*, changement qui est produit au moyen d'un mécanisme particulier.

La machine à mordancer est surtout employée pour le mordantage du coton. Le tissu ou le fil est amené par le rouleau *a* (fig. 835) sur le tendeur *b* dans l'auge *c*, où se trouve la solution du mordant et trois rouleaux conducteurs *d*, il passe ensuite entre les cylindres compresseurs *e* et *f* et il est finalement enroulé sur le cylindre *g*. Les tourillons de ce dernier reposent sur les bras obliques *h*, de façon que *g*, qui est actionné par le cylindre compresseur supérieur *f*, puisse peu à peu remonter obliquement, à mesure que la couche de tissu ou de fil enroulé devient plus épaisse. Le cylindre *f* est chargé, par l'intermédiaire du levier *i*, du tirant *k* et du levier *l*, avec le poids *m*. Le tirant *k*, formé de deux pièces, peut être allongé ou raccourci, suivant que l'on tourne le manchon *n* dans un sens ou dans l'autre. Avec les tissus légers, un seul passage dans la machine à mordancer est suffisant, tandis que les tissus épais

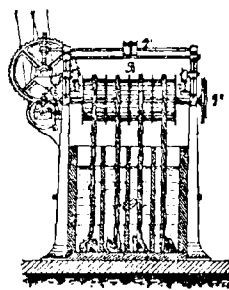


Fig. 834. — Machine à teindre les fils de chaîne et les écheveaux (section transversale).

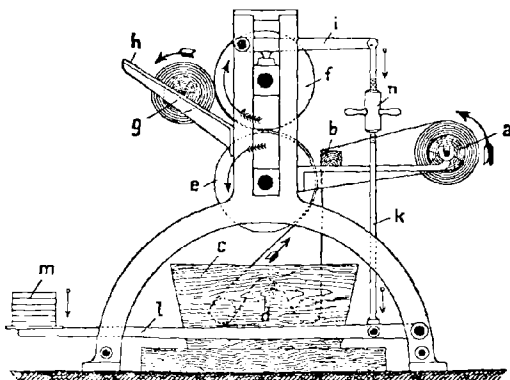


Fig. 835. — Machine à mordancer.

nécessitent deux passages. Cela fait, le tissu s'enroule sur le cylindre *g*, ou bien il passe des cylindres compresseurs sur des rouleaux conducteurs dans un espace clos (*hotflue*, *séchoir*) légèrement chauffé, où il est séché, mais seulement assez pour pouvoir être transporté.

Dans la *machine à teindre les tissus*, imaginée par CORRON (1891), il est possible de traiter ces derniers simultanément par deux liquides, le tissu étant passé aussi bien dans la cuve extérieure A (fig. 836) que dans la cuve étanche E, qui se trouve dans la première, en même temps qu'il est étendu de façon à ce qu'il ne soit formé aucun pli par la vapeur s'échappant de rouleaux conducteurs perforés.

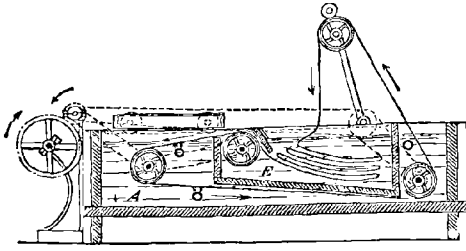


Fig. 836. — Appareil de Corron pour la teinture des tissus.

(fig. 837) inclinée de 45°. Dans la partie postérieure de la cuve, une cloison perforée *b, b'* limite un espace dans lequel se trouve le tube à vapeur *c, c'*. Ce dernier pénètre dans la cuve par en haut à droite ou à gauche, descend jusqu'au fond et, formant un coude, il se prolonge sur celui-là dans toute la largeur de la cuve. La partie du tube qui repose sur le fond est seule munie d'orifices pour la sortie de la vapeur, et de façon que celle-ci se dégage perpendiculairement de bas en haut.

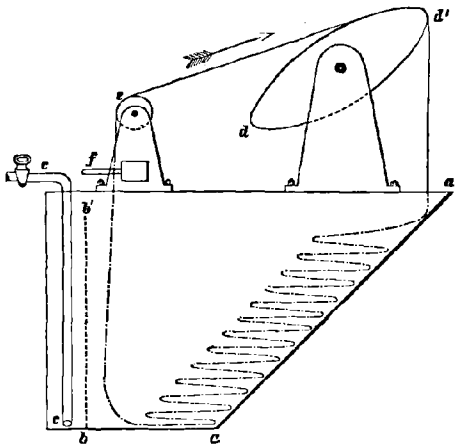


Fig. 837. — Cuve à teindre de Weiler.

La *cuve à teindre les tissus* de WEILER (1892) a une de ses parois *a, a'* (fig. 837) inclinée de 45°. Dans la partie postérieure de la cuve, une cloison perforée *b, b'* limite un espace dans lequel se trouve le tube à vapeur *c, c'*. Ce dernier pénètre dans la cuve par en haut à droite ou à gauche, descend jusqu'au fond et, formant un coude, il se prolonge sur celui-là dans toute la largeur de la cuve. La partie du tube qui repose sur le fond est seule munie d'orifices pour la sortie de la vapeur, et de façon que celle-ci se dégage perpendiculairement de bas en haut. La bobine *d, d'* a la forme d'une ellipse aussi plate que possible, avec un grand diamètre longitudinal et sommets seulement légèrement arrondis, *e* est un cylindre conducteur muni de cannelures longitudinales et devant lequel se trouve un râteau *f*, pour maintenir séparés les différents écheveaux. Ces derniers sortant du bain y sont ramenés suivant la direction de la flèche, en traversant le râteau et passant sur le cylindre conducteur et la bobine.

Le *jigger*, qui sert surtout pour la teinture des tissus de coton, se compose d'une cuve en bois simple *a* (fig. 838), sur laquelle sont vissés les supports en fonte *b, c* des tourillons des rouleaux en bois *d, e*. Le tissu (ou le fil) à teindre, qui a été enroulé sur le rouleau *e*, traverse le bain de teinture suivant la direction indiquée par les flèches et s'enroule ensuite sur le rouleau *f*; ce dernier est établi dans une coulisse de façon à pouvoir s'élever ou s'abaisser. Pour communiquer au tissu la tension nécessaire, le rouleau *e* est muni d'un frein avec poids. S'il est nécessaire de passer le tissu plusieurs fois dans le bain, on ne le laisse pas s'enrouler immédiatement sur *f*, mais on le fait d'abord s'enrouler sur *d*. Si maintenant on actionne



le rouleau *e*, le rouleau *d* étant au contraire arrêté, le tissu passe en sens contraire à travers le bain et s'enroule sur *e*.

Dans la *machine centrifuge pour blanchiment, lavage, teinture, etc.*, imaginée par WALBAUER (1890), on a disposé, afin de ramener avantageusement le bain sur le tambour T (fig. 839), une enveloppe T<sup>2</sup>, qui est convenablement reliée à ce dernier et qui peut être élargie inférieurement ou être munie sur sa face interne de nervures de frottement *n'* ou autre dispositif d'entraînement convenable, afin de permettre l'écoulement du liquide; en outre, cette enveloppe T<sup>2</sup> descend assez bas pour que lors de l'obstruction du canal abducteur elle plonge dans le liquide sortant du tambour et forme ainsi une fermeture hydraulique. Afin d'éviter dans cette machine l'emploi de boîtes à étoupe et pour obtenir une fermeture hermétique complète et sans beaucoup de frottement entre le tube adducteur Z et le couvercle du tambour, on emploie un disque libre S, placé dans un vase. Le couvercle D fermant le tambour est

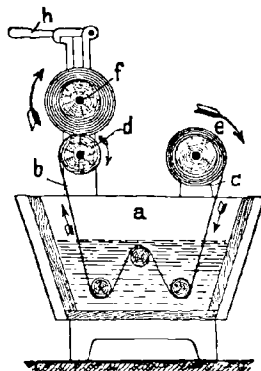


Fig. 838. — Jigger.

pressé automatiquement au moyen des leviers P, qui produisent la pression sur le couvercle, par suite de leur tendance à obéir à la force centrifuge. Le dispositif de distribution, dans le tambour mobile, qui repose sur l'action centrifuge, se compose d'un cylindre perforé K, qui sur sa face interne est muni de rainures disposées de façon que quand le tambour est en rotation rapide le liquide qui y arrive soit projeté supérieurement et vienne tomber sur le tissu entourant le cylindre; le dispositif distributeur peut aussi être formé de disques S', superposés et munis de rigoles rayonnées et d'une ouverture concentrique, et alors la partie du courant affluent tombant sur les disques s'écoule par les rigoles. Pour obtenir le jeu nécessaire pour le mouvement du couvercle, on a adapté sur ce dernier un dôme D° ou ménagé une cavité dans le fond du tambour mobile.

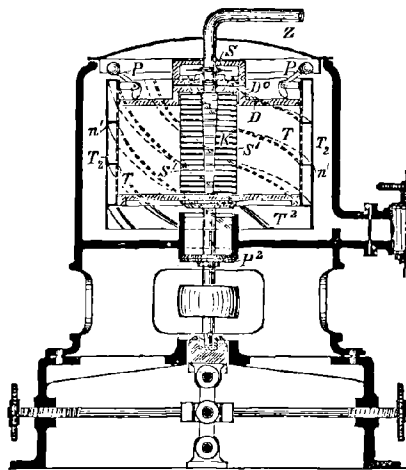


Fig. 839. — Machine centrifuge de Walbauer.

Sous le nom de *séchoirs* ou *étentes* on désigne des locaux, traversant plusieurs étages du bâtiment de la fabrique, qui sont chauffés au moyen de tuyaux de vapeur placés sur le plancher, au-dessus duquel

se trouve un plancher à claire-voie. La partie supérieure du local est également chauffée à la vapeur, afin d'empêcher la condensation de la vapeur d'eau. Pour produire l'humidité nécessaire, on fait goutter de l'eau sur les tubes de vapeur inférieurs, ou on introduit de la vapeur dans le local. Lorsqu'on désire obtenir des effets d'oxydation particuliers, on introduit également de l'air.

*Le traitement des tissus et des fils par des gaz, des vapeurs et de l'air chaud*

est pratiqué de la manière suivante, d'après REMY (1891) : on fait passer le tissu ou les fils par la machine à l'aide de deux chaînes sans fin P (fig. 840), se mouvant

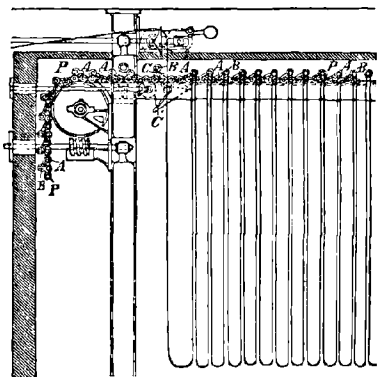


Fig. 840. — Machine de Remy.

parallèlement l'une à côté de l'autre et qui sont armées des bras mobiles A ; les bras de l'une de ces chaînes sont reliés à ceux de l'autre qui se trouvent vis-à-vis au moyen des tiges B et, à l'aide d'un ou plusieurs tourniquets C, ils sont rabattus au point d'entrée du tissu, de façon que les tiges se placent l'une après l'autre sur le tissu entrant et déterminent ainsi la formation de plis, qui se défont dans le point où le tissu quitte la machine. — L'appareil analogue de MATHER et PLATT est très répandu.

Dans la machine à sécher de SULZER, les écheveaux de fil sont exposés au courant d'air chaud alternativement en position verticale et horizontale, et à mesure que la dessiccation fait des progrès ils subissent une température de plus en plus élevée. Les écheveaux sont suspendus en e sur des baguettes portées par une chaîne sans fin, comme le montre la figure 841. — La

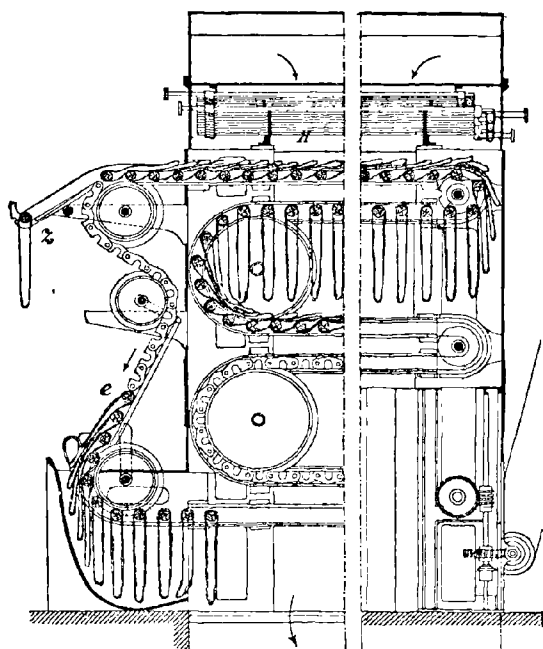


Fig. 841. — Machine à sécher de Sulzer.

machine construite par HARTMANN, de Chemnitz, est analogue à celle de SULZER. Une machine de 5 m. de longueur sur 3,5 m. de largeur et 4 m. de hauteur dessèche en onze heures 1300 à 1400 kg. de fils, et nécessite une force motrice de 4 chevaux environ.

[Parmi les appareils de construction récente en usage dans les teintureries françaises, nous citerons notamment les dispositifs de VANZEVEREN, de DUMONS et d'OBERMAIER pour la teinture en bobines de la laine peignée, les appareils de VILLETTE, de DEHAÏTRE et de DECOCK pour la teinture en écheveaux, enfin la machine de H. L'HUILIER pour la teinture en cannettes.]

**Machines à imprimer.** —

L'impression à l'aide de plaques gravées, à la main ou mécaniquement (*impression à la perrotine*), n'est plus maintenant que peu usitée. L'impression sur rouleau avec cylindres gravés en

creux est de beaucoup la plus répandue. Avec une machine à rouleau à une seule couleur, on peut avec un travail de dix heures par jour imprimer 180 pièces de 60 m. chacune.

Dans la figure (schématique) 842, le *coursier* sans fin est désigné par *h*, le *dou-*

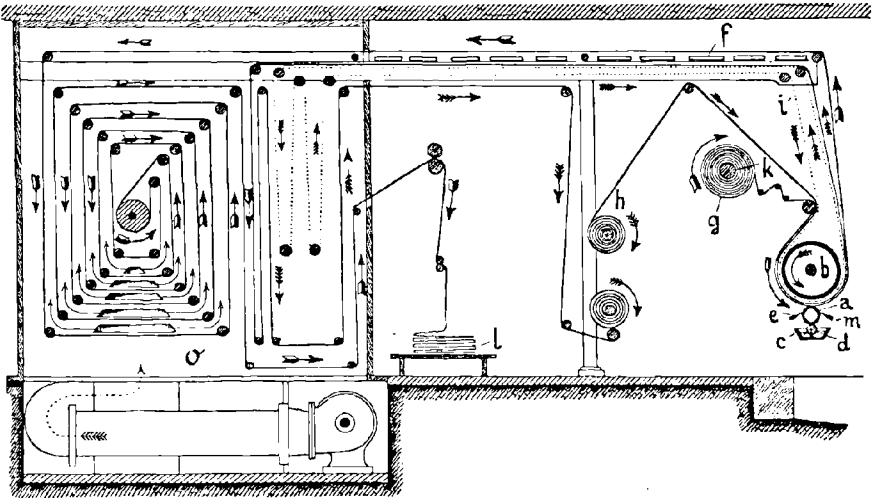


Fig. 842. — Machine à imprimer.

*blier* par *i*; le tissu *g* se déroulant du cylindre *k* arrive dans la direction des flèches entre le cylindre *presseur* *b* et le rouleau *imprimeur* *a*, il est imprimé par ce dernier, il est ensuite conduit dans le séchoir *o* et finalement plié en *l*. Le racle *e*, qui enlève de toutes les parties non gravées la couleur prise dans le *châssis* *c* et déposée sur le rouleau imprimeur par le cylindre distributeur *d*, est un couteau en acier animé d'un mouvement de va-et-vient, qui est recouvert de vernis, lorsque la couleur est acide. Il y a quelquefois aussi un deuxième racle fixe *m* (contre-racle), afin d'éliminer les fibres de tissu. Afin de rendre la pression élastique, le cylindre presseur est enveloppé de quelques tours d'un tissu bien tendu (*bombage*). Le *doublier* *i* sert pour le même objet, c'est une toile sans fin, faite de plusieurs couches d'un fort tissu de coton, qui sont collées les unes aux autres au moyen de caoutchouc.

Le *coursier*, qui est destiné à empêcher que le doublier ne soit sali par la couleur, consiste en un tissu de coton grossier préalablement flambé; il court entre le doublier et la pièce à imprimer. Après l'impression, on sèche aussi bien le tissu imprimé que le coursier et le doublier, en les

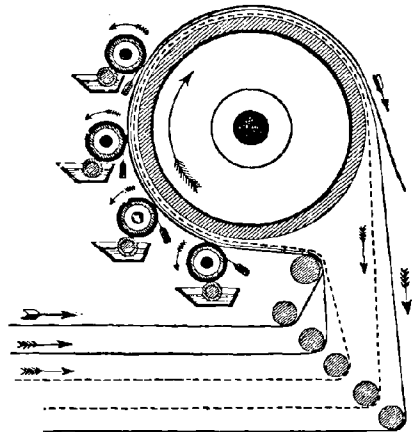


Fig. 843. — Machine pour l'impression en quatre couleurs.

faisant passer entre des plaques chaudes  $f$ , qui généralement se trouvent derrière la machine à imprimer, ou à travers un local chauffé. On peut disposer le coursier de façon à pouvoir rendre sa marche continue; il suffit pour cela de le conduire directement de la machine à imprimer dans un appareil laveur et ensuite de le faire passer sur un cylindre chauffé.

Pour l'impression en plusieurs couleurs (généralement 2 à 6; on ira rarement jusqu'à 25), il y a un nombre correspondant de châssis, de distributeurs et de rouleaux imprimeurs disposés autour du presseur. La figure 843 représente la disposition schématique d'une machine pour quatre couleurs.

## TEINTURE

**Théorie de la teinture.** — Il a été émis relativement au processus qui se passe dans la teinture des avis très différents : les uns le considèrent comme une réaction *chimique* pure (formation de sels), les autres y voient un processus exclusivement *mécanique* (adhérence). Entre les deux se trouve l'opinion, suivant laquelle le processus ne serait pas de même nature pour toutes les fibres. D'autres considèrent la fixation des matières colorantes par les fibres comme analogue à la réunion de solutions solides et enfin l'opinion, suivant laquelle le processus de la teinture n'est pas un processus unique, réunit en elles toutes les autres.

Les partisans de la théorie purement chimique sont KNECHT et VIGNON. KNECHT (1888 et 1889) a observé que les matières colorantes acides peuvent être absorbées en quantités moléculaires par la laine, et cette fibre fournit à l'ébullition de l'acide lanugénique, qui forme des laques insolubles avec toutes les matières colorantes substantives, ce qui a été confirmé par des expériences ultérieures. Les recherches effectuées par VIGNON (1891) sur les fibres textiles ont montré que la laine et la soie réagissent très énergiquement vis-à-vis des bases et des acides et doivent par suite être considérées comme des acides amidés, tandis que le coton se montre indifférent. Comme, d'un autre côté, il n'existe aucune matière colorante directe de caractère neutre, on doit considérer les colorations obtenues comme produites par des sels. ROSENTHIEL (1894) partage cette opinion. REISSE (1896) arrive à la même conclusion dans son étude sur la manière dont se comportent les matières colorantes avec les tissus mixtes de laine et soie. D'après NIETZKI (1890), la fibre de laine peut jouer non seulement le rôle d'une base, mais encore celui d'un acide vis-à-vis des bases. Comme le fait aussi remarquer RICHARD (1888), la fibre de laine offre en quelque sorte les caractères des acides amidés. Mais de pareilles substances forment des combinaisons non seulement avec les acides et les bases, mais encore avec les sels, et on a déjà autrefois émis l'opinion qu'ici les sels contiennent l'acide et la base séparés l'un de l'autre, que, par exemple, le métal se trouve sur un reste de carboxyle et le reste acide sur le groupe amide d'un pareil acide amidé. GILLET (1898) considère aussi la teinture de la laine comme une réaction chimique.

La théorie mécanique pure<sup>1</sup> est surtout défendue par GEORGIEVICS (1894 et 1895), qui considère la teinture comme un phénomène analogue à la condensation de gaz

1. SPONX (1893) est aussi partisan de la théorie mécanique.

sur des corps solides (absorption). Il pense que l'union de la fibre et de la matière colorante n'a pas lieu suivant des proportions moléculaires et que les produits formés offrent les mêmes propriétés que les éléments. Le fait que des corps chimiquement indifférents peuvent être teints comme la fibre, ainsi que la propriété d'un grand nombre de matières colorantes de pouvoir être séparées de la fibre par sublimation contredisent, suivant GEORGIEVICS, toute autre explication. Mais l'observation que dans deux cas, pour le carmin d'indigo et le bleu de méthylène, le coefficient de partage entre la fibre et le bain de teinture était une constante décide, d'après lui, en faveur de la théorie mécanique. Suivant KRAFFT (1899), dans la grande majorité des cas, la teinture est une séparation de sels colloïdaux (collants et résistants) sur ou dans la fibre. Pour WEBER (1894), le processus de la teinture ne serait pas le même pour toutes les fibres. Tandis que la laine et le coton fixent les couleurs substantives sous forme de laques, les colorations avec le noir d'aniline, les matières colorantes azoïques formées sur la fibre, etc. sont des précipités purement mécaniques, semblables à des pigments. Les couleurs substantives sur coton sont au contraire des solutions de la matière colorante dans le suc cellulaire, dont la résistance relative au lavage repose sur la grande lenteur de la diffusion de la matière colorante.

WITT (1890) considère toutes les colorations produites par teinture comme des solutions solides de la matière colorante dans la fibre et il regarde le phénomène de la teinture comme analogue à l'extraction de substances de solutions aqueuses par agitation avec du benzène, de l'éther, etc. D'après cela, les couleurs substantives sont celles qui sont plus solubles dans la substance de ces fibres que dans l'eau, et c'est pour cela qu'elles sont enlevées par la fibre à leur solution aqueuse (au bain de teinture). Le processus de la teinture peut donc être mis en parallèle avec l'extraction de solutions aqueuses de substances quelconques au moyen de l'éther ou d'autres dissolvants insolubles dans l'eau.

D'après les recherches de GNEHM (1896 et 1898), la teinture des différentes fibres textiles n'a pas lieu suivant un processus unique. La teinture des fibres végétales ne repose pas sur les mêmes processus (ou seulement en partie) que celle des fibres animales. Mais, même avec ces dernières, le mode de production de la teinture n'est pas unique pour chaque cas en particulier, des forces mécaniques, des phénomènes d'absorption, entrant également en jeu avec la réaction chimique. GNEHM admet donc que : 1° les colorations sur coton mordancé sont produites par des laques résultant de l'union de la matière colorante avec le précipité mécanique du mordant sur le coton ; 2° les couleurs pigmentaires et les couleurs azoïques produites sur le tissu sont des précipités purement mécaniques sur la fibre ; 3° avec l'indigo et les couleurs de coton basiques substantives, il y a absorption de la matière colorante dans le sens de GEORGIEVICS ; 4° les colorations directes sur coton avec les couleurs de benzidine sont des dissolutions des sels colorants dans le suc cellulaire, rendues possibles par leur faible vitesse de diffusion ; 5° les colorations de la laine et de la soie à l'état mordancé sont produites par des laques des matières colorantes, le mordant étant fixé partie chimiquement, partie mécaniquement (sans que la fibre elle-même — tant qu'elle ne se trouve pas en combinaison chimique avec le mordant — participe à la fixation de la matière colorante) ; 6° les colorations substantives sur fibre animale sont des mélanges de combinaisons chimiques avec la matière

colorante absorbée mécaniquement. — Cette manière de voir est certainement la vraie.

**Différents modes de teinture.** — D'après NÖLTING (1889), on peut distinguer les modes de teinture suivants.

1. *Teinture par imprégnation mécanique.* — Si l'on passe de la laine dans des bains contenant dans un état de division extrême de l'outremer, du vert de Guignet, de l'ocre, du cinabre, du phosphate de cobalt, etc., on obtient des tons il est vrai très clairs, mais inaltérables. La matière colorante est absorbée mécaniquement par les pores de la fibre.

2. *Teinture par imprégnation chimique.* — Si l'on immerge pendant quelques heures des tissus de laine, de soie, de coton dans la solution d'un sel de sesquioxyde de fer, le mieux d'un sel basique, ils ont pris lorsqu'on les retire une coloration brune. Ils ont enlevé au bain une certaine quantité de peroxyde de fer, soit tel quel, soit sous forme d'un sel basique. La même chose se passe presque toujours avec les sels des oxydes de la formule générale  $Me^2O^3$ . Les sels des protoxydes de la formule  $MeO$ , comme les sels des oxydes du cuivre, du fer (oxydule), du manganèse, du cobalt, du nickel, etc., se fixent, surtout si l'on emploie des tartrates (mélange de l'un quelconque de ces sels avec de la crème de tartre), sur *laine* et sur *soie*, mais peu ou pas du tout sur les fibres végétales. Non seulement les sels métalliques peuvent être absorbés par la fibre et y adhérer de façon à résister au lavage, mais encore certaines substances organiques, surtout les acides tanniques et les sels des acides oxyoléiques et oxystéariques connus dans le commerce sous le nom de *sulfoléates*, présentent aussi cette propriété. Enfin, un grand nombre de substances organiques colorées se fixent sur la fibre en lui communiquant les colorations les plus variées.

Un très grand nombre de matières colorantes se fixent directement sur les *fibres animales* en bains neutres ou acides, quelquefois aussi, mais plus rarement, en bains alcalins. Ce sont les nitrodérivés des phénols et des amines, les matières colorantes azoïques basiques et acides, les dérivés basiques, acides et sulfonés du triphénylméthane, certaines phtaléines (fluorescéine, éosine), les amidophénazines, les safranines, les thioindamines, les dérivés de la phénoxazine (bleu de Meldola, galloxyanine), les dérivés de la phénylacridine (phosphine), les dérivés de la quinoléine (cyanine, rouge de quinoléine, quinophtalone), les hydrazides ou osazones (tartrazine), les cétanimides (auramine) et, parmi les matières colorantes naturelles, le carmin d'indigo, le rocou ou orléans, la berbérine, le carthame, le curcuma, l'orseille, le cachou. La plupart de ces matières ne se fixent que peu ou pas du tout sur les fibres végétales. — Il n'existe qu'un nombre relativement peu important de matières colorantes se fixant directement sur la cellulose : certaines combinaisons azoïques amidées, le brun de phénylèndiamine, la chrysoïdine, le bleu de méthylène, le bleu Victoria, les safranines. Pour toutes ces matières, la fixation est très imparfaite. Enfin, on peut fixer directement et solidement sur la fibre végétale un grand nombre de combinaisons azoïques de la benzidine, de la tolidine, du diamidostilbène, de la paraphénylèndiamine, de la naphtylèndiamine, du diamidobenzène, du diamidoazoxybenzène et de leurs homologues et de la diamidodiphénylamine, en outre la canarine (produit d'oxydation des sulfocyanures), les matières colorantes sulfurées de CROISSANT et BRETONNIÈRE et, parmi les matières colorantes

naturelles, le curcuma, le rocou, le carthame, le cachou et les matières tannantes en général. Enfin, il y a un certain nombre de matières colorantes, qui, aussi bien sur *soie* et *laine* que sur *coton*, ne se fixent que peu ou pas du tout, ou qui, si elles se fixent, ne donnent que des tons pâles et sans valeur, mais qui peuvent, en fournissant des tons aussi solides que beaux, être fixées sur des tissus qui ont été *mordancés* avec certains sels métalliques, surtout avec des sels de sesquioxyde de fer, d'alumine et sesquioxyde de chrome. Ce sont certaines phtaléines (galléine), les dérivés de l'antraquinone (l'alizarine, les purpurines, l'orangé d'alizarine, l'anthraxanthol), de l'antraquinoléine (bleu d'alizarine), du phényloxanthranol (cœruleine) et presque toutes les matières colorantes naturelles, le bois de Cuba, le quercitron, les graines d'Avignon, la gaude, le bois de Campêche, le bois de Brésil, le bois de santal, la cochenille. On a désigné sous le nom de *substantives* les couleurs qui teignent *directement* les fibres animales, et sous celui d'*adjectives* celles qui ne teignent les fibres que si celles-ci ont été préalablement mordancées.

Certaines matières colorantes se fixent directement sur laine aussi bien que sur soie, mais sur coton seulement à l'aide de *mordants métalliques*. Ce sont, par exemple, la gallocyanine, certains dérivés carbonés de combinaisons azoïques. Dans la teinture en *noir d'aniline*, on fait absorber en même temps par le tissu le sel d'aniline et un agent oxydant. Ce dernier transforme alors sur la fibre même l'aniline en noir d'aniline insoluble. — Les couleurs substantives ne teignant pas directement le coton peuvent être fixées sur cette fibre : celles de caractère basique à l'aide du tanin ou de l'acide sulfoléique, les acides au moyen d'oxydes métalliques avec ou sans sulfoléate. En outre, certaines *couleurs substantives* ont la propriété d'absorber d'autres matières colorantes, de se teindre encore une fois. La chrysamine et la canarine, par exemple (qui sont jaunes), fixent des couleurs basiques, et produisant avec la fuchsine du rouge-orangé, avec le vert malachite du vert-jaune, avec le bleu de méthylène du vert. Toutes les couleurs de benzidine semblent posséder cette propriété. On obtient ainsi une double teinture; le tissu se teint, par exemple, avec la chrysamine et celle-ci se combine avec la couleur basique. NÖLTING propose de nommer ce mode de fixation, *teinture secondaire*. Le mordantage avec l'acide oléosulfurique, les oxydes métalliques, serait alors une *teinture primaire*, et la fixation de toutes les couleurs pour mordants serait du domaine de la teinture secondaire. — Des matières colorantes fixées par teinture secondaire peuvent encore prendre une *deuxième* couleur; ainsi, la laque violette d'alizarine et de fer peut se combiner avec le violet de méthyle, en donnant une laque triple brillante. La laque rouge d'alizarine, d'alumine et de chaux qui est un peu mate, peut absorber de l'acide sulfoléique et former ainsi une laque quadruple plus vive et plus solide. Enfin, le tissu imprégné avec cette laque absorbe encore de l'étain, si on le fait bouillir avec une solution de savon mélangée de sel d'étain, et il se forme alors une combinaison de cinq éléments différents.

3. *Teinture par imprégnations mécanique et chimique simultanées*. — Un tissu que l'on a introduit dans la solution d'un sel de fer basique et ensuite lavé reste imprégné de sesquioxyde de fer et est teint en jaune d'ocre. Si, au lieu de le laver immédiatement au sortir du bain, on le passe d'abord dans la solution d'un alcali ou dans de l'eau de savon (ou dans la solution d'un sel dont l'acide donne une combinaison insoluble avec le sesquioxyde de fer), il est également teint, mais la colora-

tion est beaucoup plus foncée; et la quantité de peroxyde de fer fixée sur le tissu est beaucoup plus grande.

Au lieu de précipiter le peroxyde de fer sur la fibre par un bain alcalin, on imprègne aussi le tissu avec la solution d'un sel de protoxyde de fer à acide volatil, par exemple, avec une solution d'acétate de protoxyde de fer. On l'expose ensuite dans un air humide à une température modérée. Sous l'influence oxydante de l'air, le sel de protoxyde de fer se transforme en sel de sesquioxyde basique, et celui-ci perd en se décomposant au contact de l'air humide et chaud une partie de son acide et se transforme en un sel insoluble fortement basique, que le lavage n'enlève plus. Un dernier passage dans un bain de bouse, de craie et d'un silicate, d'un phosphate ou d'un arséniate alcalin, fixe aussi enfin cette partie du sel, que la simple exposition à l'air n'avait pas rendue insoluble. La fixation par l'alumine est effectuée exactement de la même manière, seulement, comme l'aluminium ne forme qu'un seul oxyde, il ne se produit dans ce cas aucune oxydation lors de l'exposition à l'air humide et chaud (bien que dans les fabriques on se serve aussi dans ce cas de la même expression), mais il se forme aussi un sel basique insoluble. — L'oxyde de chrome n'est que mal fixé par un simple passage du coton dans la solution d'un sel basique de sesquioxyde de chrome. La fixation est plus parfaite, si l'on traite ensuite le tissu par une solution bouillante de carbonate sodique. Il vaut encore mieux imprégner le tissu avec une solution de sesquioxyde de chrome dans une lessive de soude caustique et ensuite précipiter celui-ci par exposition à l'air (la lessive de soude est alors saturée par l'acide carbonique et le sesquioxyde de chrome insoluble dans le carbonate sodique se précipite) ou par vaporisation. — Les oxydes d'étain, de plomb, de nickel, de manganèse, de cuivre, qui ne se fixent pas directement, sont toujours précipités sur la fibre, à l'aide d'un alcali ou d'un sel, avec l'acide duquel ils forment une combinaison insoluble. Le protoxyde et surtout le bioxyde d'étain se fixent du reste aussi par simple lavage du tissu imprégné avec les chlorures correspondants. Les acides stannique et tungstique sont fixés par un bain d'acide sulfurique sur le tissu imprégné de sels sodiques; il en est de même pour l'acide sulfoléique, mais celui-ci peut aussi être fixé par un passage dans un bain d'un sel dont la base donne un sulfoléate insoluble (un sel d'alumine, par exemple). Pour le cachou, l'action du bain de chromate, dans lequel on passe le tissu teint, est double; le cachou est d'abord oxydé, ce qui rend la teinte beaucoup plus foncée et ensuite le produit de l'oxydation se combine avec le sesquioxyde de chrome formé par réduction du chromate.

Nous allons maintenant exposer la *pratique de la teinture*, en commençant par les matières colorantes sulfurées et l'indigo, qui doivent être traités à part.

**Teinture au moyen des matières colorantes sulfurées.** — Les matières colorantes sulfurées (voy. p. 325) ont la propriété de s'oxyder pendant le processus de la teinture dans les points où le tissu humide se trouve en contact avec l'air; il se dépose alors sur le tissu, sous forme de couches, des quantités plus ou moins grandes de produits d'oxydation colorés, qui se fixent sur la fibre, en produisant des taches ou des stries. Suivant HOLKEN (1901), on évite cet inconvénient en immergeant partiellement les rouleaux compresseurs *d* et *e* (fig. 844), qui servent à exprimer le tissu. Celui-ci est comme à l'ordinaire passé à l'aide de la bobine *a* dans le bain de teinture que contient la cuve *b*. On sépare ensuite le commencement et



la fin du tissu et celle-ci étant placée sur la bobine on ramène le tissu dans le bain bouillant, en faisant en sorte qu'il soit complètement couvert par le liquide, après quoi on place le commencement de la pièce autour du rouleau conducteur *c* établi dans la cuve *b* et on l'amène, en le passant entre les cylindres compresseurs *d* et *e*, sur un deuxième rouleau conducteur *f* et ensuite sur le dispositif *g* destiné à le sortir du bain. Des cylindres compresseurs, l'un (*d*) est fixe sur son axe et il est actionné, par exemple, comme cela est représenté sur le dessin, par la bobine *a* à l'aide d'un courroie avec poulie fixe, à côté de laquelle se trouve également une poulie folle, afin de permettre de le mettre au repos pendant la teinture; l'autre cylindre compresseur (*e*) est au contraire mobile autour de l'arbre *h*, et en faisant mouvoir le contre-poids *i* sur le levier *k*, on peut l'appliquer plus ou moins fortement sur le premier cylindre. Ce qu'il y a d'important dans ce dispositif consiste en ce que les cylindres *d* et *e* sont établis à une hauteur telle qu'ils plongent un peu dans le bain. L'immersion, qui doit être rapide et se produire de façon que le tissu soit recouvert de tous côtés par le bain, a lieu dans l'espace libre qui se trouve entre la ligne de contact des rouleaux compresseurs et la surface du bain, de façon que le tissu entraîne avec lui une grande quantité du

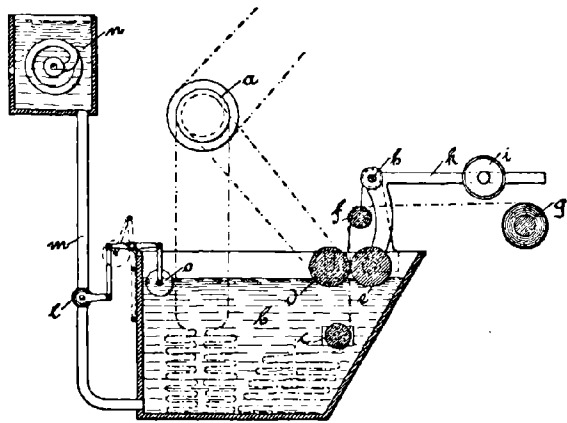


Fig. 844. — Appareil de Hölken pour la teinture avec les colorants sulfurés.

bain, qui exclut tout contact de la fibre avec l'air et qui, exprimé par l'action des rouleaux compresseurs, retombe sur le tissu qui vient après. Pour cela, il est nécessaire que la surface du bain, pendant que le tissu est retiré peu à peu de la cuve, soit toujours maintenue à la même hauteur. Dans ce but, on fait communiquer, à l'aide de la conduite *m* munie du robinet *l*, la cuve *b* avec le second récipient *n* placé à une hauteur convenable et pourvu d'un serpentin de chauffage, et ce récipient est rempli avec un bain de teinture semblable à celui de la cuve *b*. Un flotteur *o* placé dans cette dernière agit, par l'intermédiaire de leviers convenablement disposés, sur le robinet *l*, de façon que celui-ci s'ouvre lorsque le niveau du bain vient à baisser dans la cuve *b* et immédiatement il s'écoule une certaine quantité du liquide de *n*. Pendant la première phase de l'opération de la teinture, le flotteur peut être déplacé et mis en dehors de la cuve, comme cela est indiqué dans le dessin par des traits ponctués.

Pour la *teinture en noir immédiat*, on emploie, d'après CASSELLA, les cuves en bois usitées dans la teinture des fils, cependant au lieu des bâtons en bois droits, on se sert de tubes à gaz en fer, qui sont courbés en forme de  $\square$  et sur lesquels le coton est enroulé. La forme des bâtons correspond à la largeur de la cuve contenant le bain de teinture; le fil est toujours maintenu au-dessous de la surface de ce

dernier et le contact de l'air empêché autant que possible. Du reste, on teint comme à l'ordinaire (abstraction faite de l'addition au bain de carbonate sodique, de sel marin et de sulfure de sodium), à une température variant entre 50° et 80°. Sur le côté frontal de la cuve est cependant établi un dispositif pour l'expression de la matière teinte. On retire le fil par portions, après l'avoir tordu une ou deux fois, et on le dévide immédiatement, pour le mettre rapidement en bobines. Le traitement subséquent par le sulfate de cuivre donne des tons verdâtres, celui par le chromate de potasse des tons rougeâtres et un mélange des deux produits un noir foncé. On traite pendant une demi-heure, à 70-80°, avec l'un des mélanges suivants :

a. Sulfate de cuivre.....	3	p. 100
Acide acétique.....	3	—
b. Chromate de potassium.....	2	—
Acide acétique.....	3	—
c. Chromate de potassium.....	2	—
Sulfate de cuivre.....	2	—
Acide acétique.....	3	—

Les *noirs immédiats V et G extra* de CASELLA (1899) sont des matières colorantes particulières, qui ont la propriété de se combiner immédiatement avec les fibres végétales et de les teindre en noir intense. Les teintures obtenues sont parfaitement résistantes aux alcalis et aux acides. Les agents oxydants, comme le bichromate de potassium, les sels métalliques (sels de cuivre), n'exercent qu'une faible action, mais ils rehaussent un peu l'intensité de la couleur. Les teintures en noir immédiat offrent une remarquable solidité à la lumière. A cause de cette propriété, le noir immédiat devrait être appelé à remplacer dans la plupart de ses emplois le *noir d'aniline* beaucoup moins solide. Ces matières colorantes sont à recommander surtout pour la teinture du coton en flocons, des écheveaux de coton, des chaînes et des bobines, mais non pour les marchandises en pièces. Le noir immédiat convient aussi très bien pour la teinture du coton mercerisé. Il faut employer des bains aussi courts que possible, ayant environ 15 fois le poids du coton à traiter. On maintient le bain bouillant pendant toute la durée de l'opération, ou à une température voisine du point d'ébullition, ou bien on ne fait bouillir que pendant le premier quart d'heure et on continue la teinture dans le bain en voie de refroidissement. Les vases en fer ou en bois sont les plus convenables pour le bain de teinture ; le cuivre doit être évité. Pour obtenir des teintures bien égales, il est de la plus grande importance d'exprimer le coton immédiatement au sortir du bain. — D'après des indications plus récentes (1904), 100 kg. de coton sont teints pendant une heure à l'ébullition, dans un des appareils ouverts connus (cuves à teindre pour écheveaux, jigger, foulard pour pièces), avec 15 kg. de noir immédiat V extra, 7,5 kg. de tri-thiocarbonate de soude et 30 kg. de sel marin. Une partie de tri-thiocarbonate sodique peut être remplacée par du sulfure de sodium. On lave immédiatement la matière jusqu'à disparition de la réaction alcaline et on procède, suivant le désir, aux traitements subséquents usuels.

Le *noir immédiat C* de CASELLA possède la propriété, lorsqu'on le traite sur la fibre par le peroxyde d'hydrogène ou de sodium, de donner un bleu riche d'une solidité tout à fait remarquable. Le traitement subséquent a lieu en bain chaud légè-

rement alcalin. On prépare dans une cuve en bois un bain aussi court que possible avec la quantité nécessaire de peroxyde de sodium; on emploie pour les tons clairs 1,5 p. 100 de peroxyde de sodium et 1,5 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B.; pour les tons moyens et foncés, on prend 2 à 2,5 p. 100 de peroxyde de sodium et 2 à 2,5 d'acide sulfurique. Le peroxyde d'hydrogène employé à la place de peroxyde de sodium donne le même résultat; on compte pour les tons clairs 12 à 20 p. 100 de peroxyde d'hydrogène et 1,25 à 2 p. 100 d'ammoniaque, pour les tons moyens et foncés 20 à 25 p. 100 de peroxyde d'hydrogène et 2 à 2,5 p. 100 d'ammoniaque. Le bleu immédiat supporte les lavages les plus énergiques, sans perdre de son intensité et sans déteindre sur un tissu blanc lavé avec lui. Le nouveau bleu est d'une solidité parfaite à la lumière. Sous ce rapport, il surpasse beaucoup le bleu-indigo. La solidité aux acides est également très remarquable. Les teintures produites par le bleu immédiat supportent parfaitement l'ébullition en bain acide (pour articles demi-laine) et elles résistent aussi au bouillon avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. — On a aussi constaté que les oxydants acides, comme le bichromate, par exemple, transforment en noir les nuances verdâtres du *noir Vidal*, que les peroxydes en solution ammoniacale convertissent le noir immédiat en bleu. L'oxygène de l'air agit aussi, par exemple, sur le noir Vidal en l'absence d'alcalis, bien que lentement, et en exposant à l'air le tissu lavé, on peut obtenir à la place de la nuance verte un noir assez intense. L'oxygène de l'air produit un effet tout différent sur le noir immédiat, si on le fait agir en présence d'alcalis, le mieux en ayant en même temps recours à de la vapeur en tension ou surchauffée. Le noir immédiat est alors transformé en un *bleu foncé* rougeâtre.

[La MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES (1904) donne, relativement à la teinture en *noir immédiat* sur tissus, les indications suivantes : Pour la teinture sur pièces, le jigger muni de rouleaux presseurs donne d'excellents résultats. Pendant la teinture, le rouleau presseur est remonté au-dessus du jigger et la teinture se fait exactement comme d'habitude; au dernier passage seulement, on descend le rouleau presseur et le tissu, en passant dessous, entre directement, sans s'enrouler dans le bain de rinçage. Pour la première passe, on garnit le bain de teinture avec :

Noir immédiat FF extra.....	30 à 50 gr.
Sulfure de sodium.....	10 à 15 —
Dextrine.....	12 —
Sel marin.....	10 à 15 —

par litre d'eau. On donne 6 à 8 passages au bouillon, puis on fait passer entre les rouleaux presseurs et on entre directement dans un second jigger contenant de l'eau froide pour le rinçage. On lave ensuite de la façon habituelle et on traite avec sels métalliques s'il y a lieu. En continuant à teindre dans le même bain, on ajoute pour chaque passe suivante :

Colorant.....	8 à 11 parties
Sulfure de sodium.....	3 à 4 —
Dextrine.....	2 —
Sel marin.....	1 à 2 —

pour 100 parties en poids de tissu.

Après la teinture, on peut traiter en sels métalliques, ce qui modifie avantageusement le ton du noir. Avec le bichromate de potassium, on obtient des noirs plus bleutés, avec l'alun de chrome des tons plus noir-noir. On emploie soit 3 p. 100 d'alun de chrome et 3 p. 100 d'acide acétique du poids du tissu, soit 1 à 2 p. 100 de bichromate de potassium, 1 à 2 p. 100 de sulfate de cuivre, 3 p. 100 d'acide acétique. — Le traitement aux sels métalliques se fait au jigger ou au foulard à une température de 75-80°; dans la plupart des cas, un ou deux passages suffisent. On peut aussi, au lieu de ce traitement, ajouter avec le même succès les sels métalliques dès l'apprêt. Sur les tissus mercerisés, aussi bien que sur les tissus ordinaires, on obtient un beau noir nourri, qui ne le cède en rien comme beauté et intensité de nuance au noir d'aniline par oxydation, tout en lui étant supérieur comme solidité.]

D'après l'indication des ELBERFELDER FARBENFABRIKEN (1900), le vert catigène ou *catiguène* 2 B est teint sur coton avec addition de sel marin (ou de sulfate de soude), de carbonate sodique et de sulfure de sodium. Comme ton, le vert catigène 2 B correspond à peu près au benzo-vert brillant, par conséquent à la matière colorante verte substantive la plus claire qui se trouve dans le commerce. Par traitement avec le chromate de potasse et le sulfate de cuivre, le ton devient un peu plus mat et beaucoup plus bleu. Mais ce traitement subséquent devrait en général être inutile, car même sans lui les teintes obtenues résistent très bien au lavage, à l'ébullition et à la lumière. La solidité envers les alcalis, le repassage et les acides organiques est également bonne. En modifiant les teintes avec de petites quantités d'un vert basique, on obtient des tons verts très vifs. La matière colorante est avantageusement employée dans la *teinture du coton*, dans tous les cas où des tons solides sont absolument indispensables, par conséquent dans la fabrication des tissus pour rideaux et meubles, des fils pour le tissage en couleurs variées, etc.; à cause de son bon pouvoir égalisant, il devrait être tout à fait convenable comme matière colorante de combinaison pour couleurs mode. La matière colorante donne aussi de très beaux tons sur tissu mercerisé, ainsi que sur velours de coton, sur ce dernier notamment par transformation avec un peu de vert basique. Les teintures obtenues avec le vert catigène 2 B peuvent, comme celle du noir catigène, être assez bien *rongées en blanc* à l'aide d'agents oxydants. — On teint avec addition de :

1.	{	Sel Glauber..... 10 p. 100		ou	2.	{	Sel Glauber..... 50 p. 100
		Carbonate sodique... 1 —					Carbonate sodique.. 5 —
		Sulfure de sodium.... 2 —					Sulfure de sodium.. 5 —
		Faire bouillir 1 heure.					Faire bouillir 1 heure.

Formules pour teinture en noir catigène SW ou TG sur écheveaux. (Cuve à teindre ordinaire avec conduite de vapeur et bâtons ou lisoirs en bois droits.)

Bain :

Noir catigène.....	20 p. 100
Sulfure de sodium.....	20 à 15 —
Carbonate sodique.....	8 —
Sel marin ou sel de Glauber calciné.....	50 à 60 —

Proportion du bain après l'arrêt de la vapeur 1 : 16 à 17. Le carbonate de soude

est d'abord ajouté au bain bouillant; si l'eau employée est très calcaire, on enlève l'écume de chaux séparée et on l'ajoute à travers un tamis à la matière colorante dissoute à part avec le sulfure de sodium. Courte ébullition jusqu'à ce que le bain paraisse limpide et clair (on reconnaît d'une manière certaine qu'il en est ainsi lorsque l'écume qui se forme pendant un long bouillonnement du bain est blanc bleuâtre et clair, sans qu'elle renferme de particules solides de matière colorante). Entrer dans le bain en bouillon léger avec le fil préalablement débouilli en carbonate sodique et essoré; après avoir manœuvré le fil 5 à 6 fois, on peut arrêter provisoirement la vapeur; en introduisant la vapeur de temps en temps, on maintient la température du bain à 90° environ. Le fil doit être manœuvré toutes les 10 minutes. Au bout de 1 heure à 1 heure et demie, chaque couche, après une manœuvre à fond, est exprimée ou tordue et portée immédiatement dans un bain de lavage copieux. Il est indispensable de continuer le lavage et le rinçage jusqu'à ce que l'eau ne soit plus colorée en vert bleuâtre (4 à 5 litres d'eau). Le premier bain de lavage sert en général plusieurs fois et il est employé pour renouveler le bain de teinture. Si le fil ne doit pas subir de traitement subséquent, il est, après le lavage, savonné au bouillon pendant 1/4 d'heure avec du savon et un peu de soude (éviter la formation de savon calcaire en eau dure). Si l'on désire que le noir catigène ait une teinte plus riche et plus bleue, on garnit le bain de chromatage avec :

1. { Chromate de potasse. 2,25 p. 100 Acide acétique..... 3 — Alun..... 3 —	ou	2. { Chromate de potasse. 2 p. 100 Sulfate de cuivre..... 2 — Acide acétique..... 3 —
---	----	---

Le noir obtenu d'après la méthode 1 offre un reflet bleu intense et une grande vivacité; d'après 2, on obtient un noir foncé riche. — Le bain réchauffé à 60-70° est d'abord mélangé avec de l'acide acétique; viennent ensuite les sels métalliques; entrer à cette température, bien manœuvrer, porter au bouillon et maintenir ce dernier pendant 15 à 20 minutes; avec les proportions précédentes, le bain, au bout de ce temps, est presque complètement épuisé. Si l'on a bien lavé, la quantité d'acide acétique indiquée doit suffire. Cependant, avec une eau douce, 2 à 2,5 p. 100 sont déjà suffisants. Toutefois, si l'on n'est pas tout à fait sûr de l'eau employée, il est toujours convenable, après l'addition de l'acide acétique et après avoir manœuvré une première fois le fil, de s'assurer à l'aide du papier de tournesol bleu que ce dernier est légèrement rougi. — Bien laver et passer au savon comme plus haut ou dans le dernier bain de lavage traiter par un peu d'ammoniaque, pour enlever au fil le toucher âpre craquant.

Les mêmes fabriques (1901) recommandent l'*indigo catigène B* comme succédané pour l'*indigo sur coton*. Il est en général teint à la manière des marques de noir catigène avec addition de sulfure de sodium, de carbonate sodique et de sel de Glauber. Dans ce cas, la teinture doit être un peu raccourcie et l'addition de sel de Glauber diminuée. Plus le bain de teinture est court, mieux il est épuisé, plus il est long, moins son épuisement est complet. Dès la première teinture, l'*indigo catigène B* donne un bleu analogue à l'*indigo* avec un léger reflet vert: Par le simple traitement avec les sels métalliques qui suit immédiatement la teinture (sans aucune modification avec des matières colorantes basiques), on obtient immédiatement des

tons plus rouges très fleuris. Avec l'alun et le sulfate de cuivre, on a des teintures d'une solidité parfaite à l'ébullition. Lorsqu'on fait des teintures directes, il ne faut pas oublier qu'elles ont une tendance à prendre au contact de l'air une coloration plus rouge et plus vive. La solidité de ces teintures directes n'est que peu inférieure à celle des teintures ayant subi un traitement subséquent. Pour un grand nombre de cas, par exemple, pour la teinture des matières en flocons, des chaînes, etc., où la couleur trouve dans les conditions du travail l'occasion de subir l'oxydation par l'air, ces teintures devraient être tout à fait suffisantes. — L'indigo catigène B est supérieur à l'indigo au point de la solidité envers tous les agents, le chlore étant seul excepté. Même en employant des lisoirs droits, on obtient des teintures d'une uniformité suffisante; celles-ci ont en outre sur les teintures faites avec des tubes à gaz soudés l'avantage d'un reflet rouge plus agréable et d'une plus grande intensité de teinte. Naturellement, l'emploi du tube à gaz soudé empêche en général plus facilement les teintures de se tacheter. — Nous devons aussi attirer l'attention sur un procédé de teinture, qui permet de teindre l'indigo catigène B à l'état réduit, par conséquent dans une sorte de cuve, procédé dans lequel on emploie comme réducteurs le glucose, le sirop, etc.; la méthode permet le travail à basse température et est très rapide, et cela sans qu'un traitement subséquent soit nécessaire, parce que dans ce cas l'oxydation par l'air est très énergique. L'indigo catigène B est également important pour le domaine tout entier de la *teinture du coton*, aussi bien *en fils* qu'*en pièces* (articles tissés en plusieurs couleurs, étoffes pour vêtements de travail, etc.). En outre, le produit est très précieux pour la teinture des *bobines* et des *cannettes* et pour la *teinture sur appareils* en général. Nous devons faire remarquer relativement à la teinture sur appareils, qu'ici, le bain étant très court, l'addition du sulfure de sodium doit être augmentée, tandis que la quantité du sel de Glauber doit être réduite autant que possible, afin d'empêcher une précipitation de la matière colorante. Enfin, le nouveau colorant mérite aussi d'être très recommandé pour la teinture du lin et du demi-lin.

Pour l'*impression sur coton*, les teintures peuvent être *rongées en blanc* au moyen du chlorate d'aluminium avec ou sans addition de ferricyanure de potassium, du chlorate de sodium et du perchlorure de fer. Un court vaporisage de 1 à 3 minutes au Mather-Platt est suffisant.

#### Composition pour rongéant :

Dextrine.....	20 kg.
Eau.....	6 litres
Chlorate d'aluminium à 25° B.....	56 kg.
Chlorate de sodium.....	15 --
Ferricyanure de potassium pulv.....	2 --
Perchlorure de fer solide.....	1 --

(Au lieu de 56 kg. de chlorate d'aluminium à 25° B., on peut prendre 56 kg. de chlorate de chrome ou de fer à 15° B. Si l'on se sert du chlorate de fer, il est mieux de supprimer le ferricyanure de potassium.) Après le vaporisage, on passe au bain de savon à 60° pendant 5 à 10 minutes, on lave et on sèche. L'alumine restant sur le tissu dans les dessins rongés en blanc peut à la manière ordinaire être

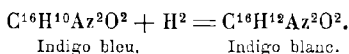
teinte avec des matières colorantes pour mordant, comme le rouge d'alizarine, l'orangé d'alizarine, etc.

La BADISCHE ANILINFABRIK a observé que le plus grand nombre des *colorants sulfurés* qui se trouvent actuellement dans le commerce ont la propriété, lorsqu'on change leurs nuances avec l'indigo dans la cuve, d'agir en quelque sorte comme des mordants pour l'indigo, c'est-à-dire qu'une marchandise qui est pourvue d'un pareil fond prend plus d'indigo à la cuve que si elle n'a pas subi une première teinture. Les dosages de l'indigo absorbé par la fibre ont montré que par l'apprêt du tissu avec 3 p. 100 de noir cryogène l'absorption de l'indigo est augmentée de 100 p. 100 environ. On peut avec l'apprêt indiqué obtenir en cuve forte, en un seul passage, des tons indigo foncé avec reflets bronzés.

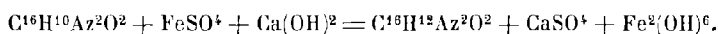
Relativement à l'emploi des *colorants sulfurés*, les ELBERFELDER FARBENFABRIKEN (1900) font remarquer qu'un affaiblissement de la fibre par l'usage des couleurs catigènes ne peut se produire que dans des circonstances toutes particulières. Un affaiblissement de la fibre pendant l'opération de la teinture est inadmissible; le sulfure de sodium ne peut pas donner lieu à un semblable effet, au contraire: par les teintures à un seul bain avec des matières colorantes sulfurées, sans traitement subséquent, la résistance augmente de 12 à 15 p. 100. Quelques matières colorantes sulfurées exigent dans certaines circonstances un traitement subséquent par des sels métalliques. Si celui-ci a lieu, pendant une heure et demie à 50°, de la manière précédemment décrite avec 2 à 3 p. 100 de chromate de potasse, 2 à 3 p. 100 de sulfate de cuivre ou d'alun et 2 à 4 p. 100 d'acide acétique, la teinture achevée offre après séchage la même force que les fils non teints, par conséquent ni augmentation, ni diminution. Des quantités trop considérables de sels métalliques, des additions d'acide sulfurique et l'emploi pour le traitement de bains trop chauds, avec une température allant jusqu'à l'ébullition, peuvent nuire à la résistance de la matière et doivent par suite être évités. — On n'a vu en aucun cas la marchandise conservée en magasin devenir cassante et friable, on n'a jamais pu lui communiquer ce défaut artificiellement; la théorie très répandue de l'oxydation graduelle du soufre et sa transformation en acide sulfurique n'a été démontrée ou même seulement rendue probable par rien. Mais il existe dans le traitement subséquent de la marchandise teinte quelques circonstances, qui dans des conditions défavorables peuvent rendre cassante la fibre du coton. A ces circonstances appartient avant tout une chaleur trop intense avec ou sans pression (repassage, pressage, vaporisage). Les teintures à un bain (sans sels métalliques), qui n'ont pas été traitées subséquentement, résistent à la chaleur et à la pression aussi bien que le coton non teint; mais si la teinture contient des sels métalliques ou si elle a été traitée par des acides, la fibre peut éprouver quelque dommage, si on la presse ou la repasse sans précaution. Mais cet affaiblissement de la fibre peut, aussi dans ce cas, être évité au moyen d'un traitement subséquent légèrement alcalin (savon ou addition d'un peu de carbonate sodique, d'ammoniaque, etc. au bain de lavage). Des expériences ont montré qu'avec des teintures ainsi traitées la chaleur et la pression ne peuvent produire un affaiblissement que si la fibre non teinte avait souffert, si par conséquent la température permise pour le coton a été dépassée.

**Teinture en indigo.** — L'emploi de l'indigo dans la teinture est basé sur la

transformation par des réducteurs alcalins de l'indigo bleu insoluble en indigo blanc soluble :



Les tissus sont imprégnés avec la solution alcaline de l'indigo blanc et, lors de l'oxydation subséquente par l'oxygène de l'air l'indigo, le bleu insoluble est reformé sur la fibre. On peut calculer les quantités de l'agent réducteur et de l'alcali à employer, en considérant que 1 molécule d'indigo bleu se transforme en indigo blanc par addition de 1 molécule d'hydrogène et que pour la dissolution il faut 2 molécules d'un alcali monovalent ou 1 molécule d'un alcali bivalent :



Mais on travaille ordinairement avec un excès de réducteur et d'alcali. On emploie pour la réduction le sulfate de fer, la poudre de zinc, la limaille de fer, l'hyposulfite de sodium, le sel d'étain, les xanthogénates, la thio-urée, l'acide arsénieux, le glucose, et comme alcali, la chaux, la soude, l'ammoniaque, les carbonates alcalins. Dans la teinture de la laine, la réduction de l'indigo est encore fréquemment produite par un procédé de fermentation conduite d'une façon particulière.

L'indigo doit d'abord être moulu aussi finement que possible. On ramollit la matière colorante pendant quelques jours avec de l'eau et ensuite on la réduit en un schlamm impalpable dans des moulins à boulets. Ce n'est que sous cette forme que lors de la teinture la matière colorante peut agir, parce que les parties grossières lorsqu'on brasse le bain de teinture, la cuve <sup>1</sup>, ne restent pas en suspension pendant un temps assez long, mais se déposent rapidement et se soustraient à l'action de la réduction. Pour obtenir une dissémination plus parfaite, il est avantageux, avant le montage de la cuve, de faire bouillir le schlamm d'indigo avec un peu de lessive de soude.

D'après la BADISCHE ANILINFABRIK (1901), on peut rendre l'indigo difficilement soluble dans la cuve facilement soluble et par suite de cela l'employer pour préparer des cuves d'indigo, en le traitant par de l'acide sulfurique à 60° B. Le sulfate ainsi formé, qui se sépare en aiguilles brun noirâtre,  $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{SO}^4$ , est redécomposé par introduction dans l'eau, et l'indigo régénéré se précipite dans un état de division tel qu'il est devenu extraordinairement soluble et peut servir pour la préparation de toutes sortes de cuves, mais surtout de la cuve par fermentation à action très lente.

Pour préparer et employer les cuves, on se sert généralement de chaudières rondes et profondes; dans la teinture continue des tissus, on emploie aussi des caisses d'une certaine profondeur, afin que le schlamm puisse se déposer.

Pour les cuves par fermentation <sup>2</sup>, on emploie les ingrédients suivants :

1. Le vase dans lequel on fait la dissolution d'indigo porte le nom de *cuve*. Le même nom a été aussi appliqué à ce procédé de teinture, de sorte que sous le nom de *cuve d'indigo*, on désigne aussi la méthode en usage pour dissoudre l'indigo.

2. Les cuves par fermentation sont usitées en Europe depuis des siècles. Autrefois, la matière colorante était fournie exclusivement par le pastel, qui, avec d'autres substances



	INDIGO	PASTEL	GARANÇE	SON	CHAUX CAUSTIQUE	CARBONATE DE POTASSE	CRISTAUX DE SOUDE	CAPACITÉ DES CUVES
	Kg.	Kg.	Kg.	Kg.	Kg.	Kg.	Kg.	Hectol.
Cuve de pastel..	12 à 15	150 à 200	5 à 10		4 à 6			80 à 100
— d'Inde.....	8 à 10		4 à 6	5 à 6		10		40 à 50
— allemande.	8 à 10		0 à 4	50 à 60	2 à 4		12 à 15	40 à 50
— combinée..	6 à 8	50 à 100	8 à 10	20 à 25	4 à 5	6 à 8		60 à 70

La fermentation est provoquée par les additions mentionnées. Au début, les hydrates de carbone se transforment en acide lactique et, les processus se continuant, l'acide lactique se décompose en acide butyrique, acide carbonique et hydrogène. Les bactéries qui produisent la fermentation dans la *cuve au pastel* ont été étudiées par PASTEUR, qui a montré que ces organismes ne peuvent se développer et se propager qu'en l'absence complète d'oxygène. Les cuves par fermentation ne travaillent bien qu'avec une teneur en alcali modérée. Trop d'alcali ralentit la fermentation, trop peu occasionne une fermentation trop vive, qui peut dans certaines circonstances amener la destruction complète de la cuve, et il se produit finalement une décomposition analogue à la putréfaction. La température des cuves est maintenue entre 40° et 30°. — La cuve de pastel est celle qui teint le plus lentement, mais elle donne les couleurs les plus belles et les plus solides; la cuve combinée, la cuve d'Inde et la cuve allemande travaillent plus avantageusement, toutefois les couleurs qu'elles produisent sont moins vives. — Les cuves restent plusieurs mois en travail jusqu'à ce que le dépôt soit devenu trop abondant, ce qui est dû aux additions nécessaires pour maintenir le bain en bon état. On épuise alors les cuves en produisant des nuances plus claires, jusqu'à ce qu'enfin tout l'indigo ait été consommé, et l'on remonte la cuve.

La *cuve à la farine* mérite aussi d'être recommandée : 15 kg. de farine de froment sont délayés en un lait avec de l'eau froide et tous les pelotons qui peuvent s'être formés sont écrasés; le mélange est ensuite versé dans une cuve remplie d'eau et chauffé jusqu'à 81°, après quoi on ajoute 6 kg. d'indigo moulu et 30 kg. de cristaux de soude; on brasse bien et on abandonne à la fermentation, qui se déclare au bout de 24 à 48 heures. L'alimentation, si c'est nécessaire, a lieu avec :

Indigo.....	3 kg.
Farine.....	3 ..
Cristaux de soude.....	6 —

à une température de 69° le soir, de façon que le lendemain matin la cuve offre la température de teinture de 62°,5 environ. Si l'on ne veut pas ajouter d'autre indigo, on réchauffe malgré cela tous les jours avec 1 kg. de farine et 2 kg. de cristaux de soude, en ayant toujours en vue la température de 69°. Comme à l'ordinaire, on

fermentescibles, surtout la garance, le son, la farine, etc., était employé pour le montage du bain de teinture. Avec l'ancienne cuve dite au pastel, on obtenait le *bleu de Perse*, renommé en son temps par sa solidité et sa beauté.

ravive avec de la chaux, en ajoutant celle-ci peu à peu et en aucun cas en quantité plus grande que le tiers de la soude totale.

Pour monter la *cuve au vitriol*, on emploie :

	Drap.	Fil.
Eau.....	4 000 litres	750 litres
Indigo.....	40 kg.	4 kg.
Sulfate ferreux.....	60 à 80 —	6 à 8 —
Chaux vive (sèche).....	50 à 100 —	5 à 10 —

On remplit la cuve avec de l'eau et l'on ajoute d'abord l'indigo et la chaux ; après avoir brassé avec soin, on ajoute du vitriol pur en dissolution, et on brasse le tout à des intervalles courts pendant 24 heures, jusqu'à ce que l'indigo soit entièrement réduit. Comme le mélange devient rapidement épais, l'indigo et le sulfate ferreux sont le plus souvent ajoutés tout d'abord et l'addition de la chaux est ensuite faite peu à peu. Celle-ci est préférée à la soude caustique, parce que la cuve montée avec la chaux teint plus rapidement le coton et parce que, à cause de la couche mince de carbonate de calcium qui se forme à la surface, l'indigo blanc contenu dans le liquide sous-jacent est moins exposé à l'oxydation.

Pour monter la *cuve au zinc* chaude, on prend :

Indigo moulu.....	3 kg.
Poussière de zinc.....	6 —
Soude caustique.....	2 —
Chaux caustique.....	2 —

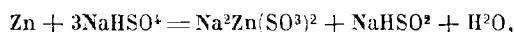
que l'on fait bouillir avec la quantité d'eau nécessaire, jusqu'à ce que l'indigo soit réduit, après quoi on introduit le mélange dans la cuve remplie d'eau chauffée à 62°,5 et additionnée de 10 litres de sulfite de soude neutre à 20° B., on brasse et on laisse déposer. — Pour l'*alimentation*, on prend :

Indigo.....	3 kg.
Poussière de zinc.....	3 —
Soude caustique.....	1 —
Chaux caustique.....	1 —
Sulfite de soude.....	5 litres

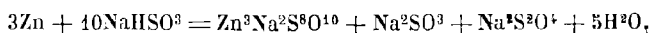
On ajoute en outre, pour 1 kg. d'indigo, 1 kg. de cristaux de soude. Cette cuve donne un bon travail, elle ne s'altère pas et peut être interrompue à tout instant.

DREHER (1896) recommande une *cuve au sel d'étain*, avec chlorure stanneux, soude caustique et glucose.

La *cuve à l'hydrosulfite* (cuve à l'hyposulfite, cuve au sulfite) de SCHUTZENBERGER (1873) est aussi très appréciée. On traite une solution concentrée de bisulfite de sodium par du zinc laminé ou en poudre, et il se forme de l'hydrosulfite de sodium, suivant SCHUTZENBERGER, d'après l'équation :



ou, suivant BERNTHSEN, d'après l'autre équation :



GROSSMANN (1899) adopte le premier mode de formation. On remplit, par exemple, un vase de rouleaux de zinc, on ajoute du bisulfite de sodium à 31° B., et on sature par l'acide sulfureux. La solution obtenue est mélangée avec un lait de chaux, afin d'obtenir une solution neutre un peu plus stable. Maintenant, on chauffe à 70-75° un mélange de : 1 kg. d'indigo, 1 à 1,3 kg. de lait de chaux (200 gr. de chaux caustique pour 1 litre d'eau) et autant d'hydrosulfite neutre à 22° B. qu'on en obtient avec 6 à 10 kg. de bisulfite de sodium. L'indigo se réduit très rapidement et il en résulte une solution brun verdâtre assez limpide, dont 10 à 15 litres renferment environ 1 kg. d'indigo. S'il n'y a pas assez de chaux, une partie de l'indigo blanc n'est pas dissoute et reste dans le résidu sous forme d'un précipité blanc et dense. Lorsqu'on veut monter une cuve au sulfite, on remplit d'abord la cuve avec de l'eau à 50°; de la solution concentrée d'indigo réduit préparée d'avance, on ajoute ensuite une quantité suffisante pour porter la cuve à la force désirée.

La lessive provenant de la préparation de la cellulose au sulfite peut également servir comme agent de réduction pour la transformation de l'indigo en indigo blanc. On fait bouillir, à l'aide de vapeur indirecte, dans 1 hectolitre d'eau, 1 kg. d'indigo avec 10 kg. de la lessive sulfiteuse à 20° B., 20 à 50 kg. d'hydrate de chaux et autant de carbonate sodique; l'indigo est ainsi réduit en indigo blanc et l'on obtient une cuve que l'on emploie pour teindre, après l'avoir étendue d'eau chaude.

D'après BRIZ (1900), l'intensité de la teinture obtenue avec la cuve à la chaux diminue lorsque dans la cuve on remplace la chaux par une lessive de soude. Dès qu'on ajoute seulement 0,02 gr. NaOH à 100 cm<sup>3</sup> de cuve, la différence se fait déjà sentir, mais seulement dans une faible mesure; des additions de 0,05 à 0,14 gr. NaOH par 100 cm<sup>3</sup> abaissent la quantité de l'indigotine absorbée et fixée dans une cuve à la chaux pure dans la proportion de 16 à environ 13 p. 100; si l'on augmente encore l'alcalinité jusqu'à 0,4-0,7 gr. NaOH dans 100 cm<sup>3</sup>, la quantité fixée ne s'élève qu'à la moitié de celle qui est absorbée dans la solution calcique d'indigo blanc.

Les fibres destinées à être teintes doivent être préalablement bien lavées ou débouillies, puis placées dans de l'eau tiède et exprimées. Ce mouillage non seulement accélère l'absorption du liquide du bain par la matière, mais encore il produit une teinture plus uniforme et empêche l'introduction d'une grande quantité d'air dans la cuve, air qui oxyderait l'indigo blanc et produirait un précipité d'indigo bleu, lequel n'adhérerait que mécaniquement et lâchement à la surface de la matière. Le drap préalablement foulonné au savon doit être bien bouilli avec de l'eau et lavé, afin d'éliminer toute trace de savon. Avant de commencer la teinture, il faut enlever chaque fois la pellicule qui recouvre la surface du bain, afin d'empêcher qu'il se produise sur la matière à teindre des taches irrégulières, ce qui peut facilement arriver dans la teinture des pièces. Pendant la manœuvre du tissu qui dure de 20 minutes à 2 heures, il faut faire bien attention à le maintenir au-dessous de la surface du bain, afin d'éviter l'oxydation irrégulière. On laisse ensuite égoutter ou l'on tord et on laisse la formation de l'indigo se produire au contact de l'air. Maintenant, on lave à l'eau acide, afin d'éliminer le carbonate de chaux déposé sur la fibre, on lave et on sèche. On obtient rarement en une seule fois l'intensité de coloration désirée; on donne ordinairement de 1 à 8 passages, un passage comprenant un seul traitement dans le bain de teinture avec bleuissement subséquent.

*Bleu de Saxe.* — L'acide sulfindigotique,  $C^{16}H^8Az^2O^2(HSO^3)^2$ , est employé — mais actuellement peu fréquemment — pour la teinture de la laine en la nuance désignée sous le nom de *bleu de Saxe*. On dissout 1 partie d'indigo dans 4 à 5 parties d'acide sulfurique fumant, on verse la solution dans une chaudière avec de l'eau de rivière et l'on introduit dans le liquide la laine en flocons, que l'on y laisse 24 heures.

Lors de l'introduction de l'*indigo artificiel* (voy. p. 302), on émit l'opinion de différents côtés que les teintures obtenues avec ce produit n'étaient pas équivalentes, parce que les autres éléments de l'indigo manquaient. Déjà, SCHWAZENBERG trouva que le brun d'indigo forme avec la chaux une combinaison insoluble et reste dans le dépôt. Il n'a aucune action en teinture. Le rouge d'indigo se précipite en partie sur les fibres lors de la teinture en même temps que le bleu ; il n'augmente cependant ni la beauté, ni la solidité de la nuance et il n'est pas nécessaire pour la production d'un bleu solide et vif. En grande quantité, il peut même rendre la nuance terne et laide. Suivant FASAL (1896), le rouge d'indigo est décomposé dans la teinture à la cuve. Mais d'après l'indication de la BADISCHE ANILINFABRIK (1898 et 1900), la matière glutineuse de l'indigo augmente la fixation de l'indigotine. Ce même effet est produit par l'albumine, la caséine, le gluten, la colle d'os, la colle de peau, la colle de poisson, ainsi que par les savons, les savons résineux, la dextrine (british-gum), l'amidon et l'huile pour rouge turc. L'étoffe à teindre est préalablement préparée avec ces substances et ensuite passée dans la cuve, ou des solutions de pareils agents fixateurs sont ajoutés directement à la cuve. Suivant BINZ (1898), dans la cuve à l'hydrosulfite, l'indigo est aussi fixé sans matière glutineuse.

**Teinture de la laine.** — La laine a une grande affinité pour la plupart des matières colorantes, surtout pour les couleurs dérivées du goudron de houille. Il suffit souvent, pour obtenir une teinture, d'ajouter la solution de la matière colorante à l'eau froide ou tiède du bain de teinture et, après l'introduction de la matière à teindre, d'élever la température de la solution. — Mais pour les matières colorantes, qui pour le développement de la teinte à produire ont besoin d'un mordant (voy. p. 295), comme le bois de campêche, la cochenille, etc., la méthode de teinture varie (d'après HUMMEL), suivant la nature de la matière colorante et du mordant :

1. La laine est d'abord bouillie dans la solution d'un sel métallique ou d'un mordant et ensuite dans un bain frais contenant la solution de la matière colorante ou une décoction du bois coloré, c'est-à-dire que la laine est d'abord mordancée et ensuite teinte. Le procédé fournit généralement des teintes plus pures et plus solides au foulon que les autres méthodes, mais il exige plus de travail.

2. La laine est bouillie dans une solution de la matière colorante ou de la décoction du bois de teinture, et lorsqu'elle a absorbé la quantité nécessaire de substance colorante, la couleur est développée et fixée sur la laine par addition du mordant au même bain. On emploie ordinairement cette méthode avec certains mordants, qui produisent des tons plus foncés ou plus clairs. Ce procédé est surtout employé pour les bois de teinture ; il exige moins de travail et de frais ; mais les couleurs sont moins solides au foulon et au frottement, parce qu'elles pénètrent moins la fibre. Dans la plupart des cas, le procédé entraîne de trop grandes pertes de bois de teinture, parce que la laine n'absorbe jamais toute la matière colorante du bain, quel que soit le temps pendant lequel on prolonge l'ébullition avec le bois coloré avant

le fonçage, et toute la matière colorante non encore absorbée est rendue insoluble par l'addition de l'agent de mordantage ou de fonçage. Après le fonçage le bain est vidé et les liquides semblables à de l'encre ainsi que les précipités viennent altérer la pureté des cours d'eau où ils sont évacués.

3. La laine est bouillie dans une solution qui dès le début contient à la fois la matière colorante et le mordant. Dans ce cas, la matière colorante et le mordant s'unissent en formant une combinaison colorée, qui est dissoute par un excès du mordant, et est ensuite absorbée peu à peu par la laine. Cette *méthode à un seul bain*, d'après laquelle dès le début la laine est teinte par un mélange de matière colorante et de mordant, ne peut convenir que pour les colorants et les mordants, qui, employés simultanément, fournissent des précipités solubles dans le liquide acide du bain; tels sont, par exemple, la cochenille et le bichlorure d'étain, le bois jaune et l'alun ou le protochlorure d'étain, le bois de campêche et le sulfate ferreux ou le sulfate de cuivre, la garance et le bichromate de potassium, etc. Bien que la teinte produite ne soit pas aussi riche et aussi foncée que celle qu'on obtient par le mordantage suivi de la teinture, le plus haut degré qui puisse être atteint par ce procédé est cependant suffisant pour que dans la pratique il doive être préféré, puisqu'il épargne beaucoup de temps, de peine et de vapeur.

4. Le procédé d'après lequel la laine est mordancée, teinte et saturée est employé lorsque la couleur doit avoir une solidité aussi grande que possible, par exemple, lorsqu'il s'agit de fils qui doivent résister à un foulonnage énergique. Nous prendrons comme exemple de cette méthode un noir solide, pour la production duquel la laine est d'abord mordancée au bichromate de potassium, puis teinte dans un bain frais au bois de campêche et enfin fixée par un passage dans une solution fraîche et chaude de bichromate de potasse. Dans ce cas, il y a toujours une certaine quantité de matière colorante qui est simplement absorbée par la laine, mais non combinée avec le mordant; cette matière colorante non combinée est fixée par le fonçage subséquent. Il faut éviter un excès de mordant, parce que, autrement, la teinture prend facilement un brillant métallique, c'est-à-dire un aspect bronzé ou rouillé, c'est ce qui arrive surtout avec les couleurs noires qui sont préparées avec le bois de campêche et les mordants de fer. La méthode de fonçage a pour but de modifier la couleur qui se trouve déjà sur la laine ou même de la rendre plus brillante. Dans ce cas, l'expression de fonçage n'est pas exacte, et l'on nomme l'opération *avivage*.

On teint la laine avant le filage (teinture en laine), à l'état de fil (teinture en fils) ou seulement après le tissage sous forme de drap, etc. (teinture en pièces). Les tissus teints en laine sont plus appréciés que les autres, parce que ces teintures doivent dans tous les cas être solides, pour supporter les traitements subséquents. En outre, chaque fibre est teinte, c'est-à-dire pénétrée uniformément par la matière colorante, de sorte que les draps conservent leur couleur, même s'ils sont usés superficiellement. Avant la teinture, la laine doit être nettoyée, c'est-à-dire lavée avec soin; en outre, pour obtenir une teinture uniforme, elle doit être uniformément humectée avant l'introduction dans les bains de teinturé. On introduit la laine dans le bain de teinture tiède et l'on élève peu à peu la température de ce dernier, dans la plupart des cas, jusqu'à l'ébullition. Si l'on emploie des matières colorantes solubles, on en prépare d'abord des dissolutions et on ajoute celles-ci au bain de teinture, qui contient déjà la quantité nécessaire d'eau froide ou tiède. Les bois de tein-

ture moulus sont bouillis avec de l'eau, la quantité d'eau qui manque est ensuite ajoutée froide, afin d'abaisser convenablement la température avant l'introduction de la laine. Ou bien la matière colorante est ajoutée peu à peu au bain, mais en ayant soin de retirer la laine du bain avant chaque addition. Il est en outre très important que le liquide colorant ou la matière à teindre soit maintenu en un mouvement ininterrompu. C'est pour cela que la laine est mordancée et teinte avec bain circulant (voy. p. 405), et les fils ou les tissus par manœuvre ou par passage (voy. p. 409).

Aux matières colorantes qui sont teintées sur laine sans mordant appartiennent surtout les *couleurs acides*, qui sont généralement des sels sodiques d'acides sulfonés, par exemple le vert acide, le violet acide, les colorants nitrés, les éosines, les indulines, les tropéolines, les écarlates, le rouge solide, plusieurs colorants azoïques. On teint avec addition d'acide sulfurique, de bisulfite de sodium, de sel de Glauber, d'acide acétique, etc. On ajoute des combinaisons acides, afin de neutraliser les bicarbonates de l'eau, de mettre en liberté l'acide de la matière colorante et aussi enfin pour diminuer la solubilité dans l'eau de l'acide coloré, ce qui favorise son absorption par la fibre, procure un meilleur *tirage*. Plus l'acide en question est fort, mieux et plus rapidement les matières colorantes sont absorbées par la laine. Le sel de Glauber, en ralentissant l'absorption des matières colorantes par les fibres, permet de régler leur tirage de façon qu'il ait lieu uniformément. Le choix des additions au bain de teinture est par suite déterminé en première ligne par le pouvoir d'égalisation du colorant employé et son tirage plus ou moins parfait.

Lors de la teinture, on charge généralement le bain avec 2 à 4 p. 100 d'acide sulfurique, 10 p. 100 de sel de Glauber et la solution (filtrée) de la matière colorante, on entre tiède ou à une température moyenne, on chauffe peu à peu à l'ébullition et on fait bouillir pendant 1 heure à 1 heure 1/4, afin que la teinture devienne uniforme (égalisation). Quelques matières colorantes exigent 15 à 20 p. 100 d'acide. Les éosines ne supportent que des bains faiblement acides, le plus souvent, 2 à 8 p. 100 d'acide acétique.

Pour la *rocelline*, matière colorante que l'on prépare en diazotant l'acide naphthylamine-sulfonique et copulant avec le  $\beta$ -naphthol, et qui est destinée à remplacer l'*orseille* (*Rocella tinctoria*), ROUSSEL (1890) acidifie légèrement le bain avec de l'acide chlorhydrique, le chauffe à 50° et y laisse séjourner la laine 15 à 30 minutes; ce n'est qu'alors qu'il ajoute peu à peu la rocelline et qu'en une demi-heure il élève graduellement la température jusqu'à 90°; il laisse la laine encore une demi-heure dans le bain ainsi chauffé. Dans ces conditions, les teintures obtenues sont tout à fait uniformes. En ajoutant de la chrysoïne, on obtient une couleur, qui peut remplacer avantageusement le rouge-garance. On obtient d'autres tons par des mélanges de la rocelline avec le carmin d'indigo, la chrysoïne, l'orangé, le jaune de naphthol, etc. Depuis l'apparition de la rocelline, la consommation de l'*orseille* a considérablement diminué<sup>1</sup>, ce à quoi a du reste aussi contribué l'introduction de la *fuchsine acide* et des *colorants de la benzidine*.

1. En 1877, la France a importé 2 324 tonnes de lichens à orseille et a exporté 511 tonnes d'orseille. En 1881, l'importation est tombée à 1 487 tonnes, tandis que l'exportation s'est élevée à 930 tonnes. La quantité d'orseille consommée en France n'offre plus maintenant qu'une faible importance et la fabrication de ce produit est destinée à une décadence

Dans la teinture sur *demi-laine* en bain acide avec des colorants azoïques fortement basiques (dite *couleurs Janus*), la laine et le coton se teignent très bien, parce que ces matières colorantes présentent une grande affinité pour les fibres végétales. Si maintenant on emploie dans le bain de teinture des acides organiques, surtout de l'acide acétique, de l'acide lactique, de l'acide tartrique, de l'acide éthylvinique ou de l'acide oxalique, en excluant toute addition de sels (sel marin ou sel de Glauber), le coton est teint très énergiquement, tandis que la laine ne l'est presque pas du tout, et si alors on ajoute encore des couleurs acides, celles-ci ne teignent que la laine. On peut, par conséquent, produire à volonté sur les deux sortes de fibres des colorations concordantes ou contrastantes, par exemple du rouge-vert changeant à l'aide du rouge-jaune et un mélange de bleu patenté et de jaune de naphтол S et un bleu uni à l'aide de bleu Janus, de gris Janus, de violet Victoria 4BS et de bleu patenté en bain acétique.

De nombreuses teintures de ce genre sont rendues solides au foulon par un *chromatage* subséquent, qui consiste à les passer encore après la teinture dans un bain de chromate de potassium ou de fluorure de chrome. D'après l'indication de la BADISCHE ANILINFABRIK (1904), 30 kg. de mérinos, par exemple, sont bouillis pendant un quart d'heure dans un bain neutre formé de 9 hectolitres d'eau environ, additionnés de 1,5 kg. de sel de Glauber calciné et 1,05 kg. de la matière colorante consistant en acide *o*-amidophénol-*p*-sulfonique,  $\alpha$ -naphtylamine et  $\beta_1$ -naphтол-3-sulfonique et on ajoute ensuite en quatre portions, à des intervalles d'un quart d'heure, 2 kg. de bisulfite de sodium, qui du reste peut ici être partiellement ou tout à fait remplacé par de l'acide acétique ou d'autres acides. Après que le bain est épuisé, on ajoute 0.6 kg. de bichromate de potassium et on maintient en ébullition pendant une demi-heure, on lave, etc. Le traitement au bichromate peut aussi être effectué dans un bain particulier. — D'après l'indication des HÖCHSTER FARBWERKE (1896), on obtient un bain convenable pour la teinture en *brun foncé* de 100 kg. de mérinos, par exemple, en chargeant une cuve avec 2 à 3 m<sup>3</sup> d'eau, ajoutant ensuite la solution de 4 kg. de la matière colorante, composée d'acide naphthionique diazoté et d' $\alpha$ -naphтол, en outre 4 kg. d'acide sulfurique et 10 kg. de sel de Glauber; on entre à 50° avec le mérinos préalablement nettoyé et humecté et l'on porte à l'ébullition; le tissu est ainsi teint en orangé. Au bout de trois quarts d'heure d'ébullition, on ajoute 3 kg. de bichromate de potassium et on laisse bouillir pendant trois quarts d'heure; la couleur se transforme alors peu à peu en un beau brun foncé. La teinture ainsi produite est solide aux alcalis de toutes sortes, au foulon, au lavage, ainsi qu'aux acides, tandis que la couleur obtenue avant l'addition du bichromate était extrêmement sensible aux acides et aux alcalis. Au lieu de produire l'oxydation dans le même bain, on peut aussi développer les couleurs dans un deuxième bain contenant du chromate de potassium, avec ou sans addition d'acide.

Les *matières colorantes basiques* — généralement des chlorhydrates ou des chlorures doubles de zinc et du principe colorant (rosanilines non sulfonées, vert malachite, auramine, rhodamine, bleu de méthylène, quelques colorants azoïques) — sont absorbées par la laine sans aucune addition. L'eau calcaire doit préalable-

complète. C'est à peine si l'orseille est encore employée pour l'obtention de différents tons de gris.

ment être neutralisée par l'acide acétique. On entre ordinairement dans le bain tiède et dans l'espace d'une heure on élève la température jusqu'à 80°. Les teintures résistent aux alcalis, mais elles sont peu solides à la lumière.

Les *matières colorantes pour mordants*, qui donnent des laques avec des mordants, exigent une eau pure ou corrigée avec de l'acide acétique. Lors de la *teinture sur laine mordancée*, la fibre nettoyée est d'abord imprégnée de mordant (voy. p. 410), opération qui est pratiquée à la main ou à l'aide de machines (p. 395). Les mordants de chrome ont acquis dans ces derniers temps une importance particulière. On charge le bain avec 2 à 4 p. 100 de bichromate (du poids de la marchandise) et les additions qui peuvent être nécessaires, on entre à la chaleur de la main, on porte peu à peu à l'ébullition et l'on fait bouillir encore 1 heure à 1 heure et demie; après un léger lavage ou (ce qui est moins bien) après un essorage complet, on peut teindre. Lors du mordantage au bichromate seul, le bain n'est que très incomplètement utilisé; sur 3 p. 100 de bichromate, 1 p. 100 seulement agit. C'est pour cela que l'on acidifie avec de l'acide sulfurique, plus rarement avec de l'acide chlorhydrique. Pour transformer en oxyde de chrome l'acide chromique déposé dans la laine, dans le procédé au bichromate, on peut se servir de bisulfite de sodium; il suffit d'une courte manœuvre de la laine chauffée et essorée dans un bain tiède contenant 5 p. 100 (du poids de la laine) de solution de bisulfite à 32° B. pour réduire l'acide chromique en oxyde chrome et faire passer au vert la couleur jaune de la laine. La réduction se fait plus simplement au moyen d'une addition au bain d'acides ou de sels d'acides organiques, comme l'acide oxalique, l'acide lactique et la crème de tartre. L'efficacité de la crème de tartre employée dans ce but est généralement reconnue, tandis que celle de l'acide lactique (voy. p. 404) est encore mise en doute par quelques-uns. Mais, suivant HOFFMANN (1896), l'acide lactique est, pour la plupart des couleurs d'alizarine, plus avantageux comme mordant auxiliaire dans le chromatage que la crème de tartre et surtout que l'acide oxalique. Le rouge et le bleu d'alizarine, le bleu et le brun d'anthracène surtout donnent au chromatage avec addition d'acide lactique des teintes plus foncées que lorsqu'ils sont chromatés avec la crème de tartre. DREHER (1896 et 1898) recommande pour la laine en flocons, le fils et les matières analogues, 3 p. 100 d'acide lactique (à 50 p. 100), 1,5 p. 100 de bichromate et 1 p. 100 d'acide sulfurique, et l'entrée en bain froid ou tiède, suivie de l'ébullition. Avec des tissus serrés et des fibres grasses, il faut au contraire faire bouillir dès le début. En outre, lorsqu'on emploie l'acide lactique, on ajoute un peu de sulfate d'ammonium, afin que l'ébullition ne se produise que lentement. Si, par exemple, on travaille avec 3 p. 100 d'acide lactique, 1,5 p. 100 de bichromate et 1 p. 100 de sulfate d'ammonium, le mordantage se passe à peu près comme le chromatage avec crème de tartre, avec cette différence que l'on arrive à épuiser le bain; pour accélérer l'opération, si on le désire, on ajoute encore plus tard un peu d'acide sulfurique (1/4 à 1/2 p. 100). KIELMEYER (1899) recommande l'acide lactique. — D'après ALT (1899), la formule suivante donnerait de bons résultats pour un mordant moyen :

Lignorosine.....	3,5 p. 100
Acide sulfurique à 66°.....	1,2 —
Bichromate.....	2,0 —



On entre avec la laine à 40° environ, on porte à l'ébullition et l'on fait bouillir pendant 1 heure à 1 heure et demie.

Pour le *noir de campêche* ou *noir de fer*<sup>1</sup>, on fait bouillir, par exemple, la laine avec 10 à 15 p. 100 de sulfate ferreux, 4 à 6 p. 100 de sulfate de cuivre et 2 à 4 p. 100 de crème de tartre. Pour la teinture, on emploie pour la laine en flocons, les fils et les pièces fines surtout des extraits et pour les marchandises bon marché on se sert des copeaux de campêche (voy. p. 259). Le noir produit avec des extraits est il est vrai plus cher, mais il est plus beau; il offre un aspect plus pur que celui qui a été teint avec des copeaux. Avec 10 p. 100 d'extrait solide, on peut déjà produire un beau noir bleu. La quantité de copeaux de campêche à employer varie entre 30 et 40 p. 100, suivant la teneur de ceux-ci en matière colorante et la qualité de la marchandise à teindre. Cette dernière est introduite dans le bain bouillant et elle y est ensuite bouillie pendant une demi-heure à 2 heures. — Pour le *noir de chrome*, on mordance la laine avec 3 p. 100 de bichromate de potassium, 1,5 à 3 p. 100 de sulfate de cuivre et 1,5 p. 100 d'acide sulfurique, puis on teint comme plus haut et on lave à fond. Ou bien, on fait bouillir 50 kg. de drap avec la décoction de 15 kg. de campêche et 1,5 à 2,5 kg. de crème de tartre, on aère et l'on teint en noir dans un bain d'eau bouillante contenant 1,5 kg. de bichromate de potassium ou 0,75 kg. de ce sel et 0,5 kg. de sulfate ferreux. — Pour teindre en noir charbon 50 kg. de drap, on traite la marchandise pendant 2 heures au bouillon avec 5 kg. de crème de tartre et 5 kg. de chromate et, après aérage et refroidissement, on teint en noir dans 30 kg. de campêche. — Pour *bleu de bois*, on mordance avec :

Alun.....	8 p. 100
Bichromate de potassium.....	1 —
Sulfate de cuivre.....	0,5 —
Crème de tartre.....	4 —
Acide oxalique.....	2 —

et l'on teint au campêche.

On obtient avec le bois de Brésil ou bois rouge (voy. p. 259) une couleur rouge bleuâtre en mordant la laine avec 6 p. 100 de *sulfate d'aluminium* et 5 p. 100 de crème de tartre, lavant et teignant pendant 1 heure à 1 heure 1/2, à 80-100°, dans un bain particulier avec 40 à 60 p. 100 de bois rouge. On obtient le *cramoisi*, en ajoutant au bain de teinture, vers la fin de l'opération, une petite quantité d'ammoniaque. Une addition de craie ou d'acétate de calcium au bain de teinture exerce une action très favorable; la couleur devient alors plus bleue et plus intense. On obtient des tons de rouge plus vifs, tirant plus sur l'*écarlate*, si l'on ajoute au bain de teinture 1 à 2 p. 100 de *chlorure stanneux* et une matière colorante jaune, comme le bois jaune ou la flavine.

Pour les *couleurs d'alizarine*, la laine mordancée est d'abord traitée pendant 1/4 d'heure dans le bain de teinture froid et on élève ensuite la température en

1. Nous ferons remarquer, au point de vue historique, que les anciens ne connaissaient pour ainsi dire pas les étoffes teintes en noir; ce n'est, en effet, qu'à partir du moyen âge que certaines classes, comme le clergé et les professeurs, se vêtirent de noir, tandis que maintenant, surtout depuis 1840, le noir est devenu la couleur préférée des peuples civilisés.

manceuvrant bien la matière et montant peu à peu en 1 heure environ à 100°, après quoi on fait bouillir pendant 1 heure 1/2 à 2 heures 1/2. Si l'on est entré trop chaud ou si l'on chauffe trop rapidement, on obtient facilement des couleurs inégales. Avec la laine en flocons, on peut entrer dans le bain de teinture à 40°. — D'après GEORGIEVICS, pour un certain nombre de couleurs d'alizarine, comme le rouge et l'orangé d'alizarine, le brun d'anthracène et la galléine, qui se rencontrent sous forme de pâtes, un bain de teinture aussi neutre que possible est ce qu'il y a de plus favorable. Pour d'autres, comme le rouge et le brun d'alizarine et la galléine en poudre, qui sont des sels sodiques d'acide sulfonés des matières colorantes, il faut employer, pour mettre l'acide en liberté, un excès d'acide acétique (750 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 8° B. pour 1 kg. de matière colorante, l'eau ayant été préalablement corrigée). En outre, les différentes marques de bleu d'alizarine, de céruléine, de jaune d'alizarine, etc. exigent encore une addition de 2 p. 100 d'acide acétique à 8° pour favoriser le tirage.

Avec d'autres *matières colorantes pour mordants*, on entre à 40° avec la laine mordancée, on élève peu à peu la température à 100° et l'on fait bouillir pendant 1 heure à 1 heure 1/4. Elles sont toutes teintes en bain faiblement acétique et la quantité d'acide à ajouter (1 à 4 p. 100 d'acide acétique à 8° B.) dépend entièrement de l'intensité du tirage de la couleur. Dans beaucoup de cas, par exemple, lors de la teinture en rouge du drap, ou avec des marchandises difficiles à teindre, on ajoute d'abord au bain de teinture de l'acétate de soude et plus tard seulement de l'acide acétique.

Pour teindre la laine avec l'*indophénol*, on chauffe 10 litres d'acide acétique, 10 litres d'acétate d'étain, 2 kg. d'indophénol, 5 litres d'acétate de chaux à 18° B. et 1 litre de pyrolignite de fer à 10° B. et on verse dans 500 litres d'eau. On traite les pièces dans ce bain pendant 2 heures à 60°, on lave et on oxyde avec le bichromate. La laine légèrement chlorée se teint plus facilement et donne un bleu plus foncé, qui résiste beaucoup mieux au savon bouillant. — D'après ROSENSTIEHL, la laine peut aussi être teinte dans le bain alcalin; on l'immerge à 50° pendant deux minutes dans 1 litre d'eau contenant 200 gr. de cristaux de soude, 25 gr. d'indophénol, 25 gr. de glucose; ensuite, on expose à l'air pendant quelques minutes et on développe complètement le bleu par chromatage.

Pour teindre avec le *bleu d'alizarine S*, qui a, dans beaucoup de cas, supplanté l'indigo, la laine est mordancée au chrome par ébullition avec 3 kg. de bichromate de potassium et 2.5 kg. de crème de tartre pour 100 kg. de marchandise. Le fil de laine, la laine à peigne et la laine en flocons n'exigent, pour les teintes claires, qu'un mordantage d'une heure avec 2 pour 100 de bichromate de potassium et 1 p. 100 de crème de tartre. Il est indispensable, lors de la teinture, de corriger l'eau calcaire par une addition d'acide acétique. La laine est bien manœuvrée dans le bain de teinture, jusqu'à ce que ce dernier soit clair, puis on reteint au bouillon; alors, une nouvelle manœuvre n'est plus nécessaire ou, si l'on en fait une, elle doit être modérée. La teinture au bain bouillant doit être continuée jusqu'à ce que la couleur, teignant d'abord en rougeâtre, se soit complètement fixée sur la laine et offre un ton pur.

Dans le *procédé à un bain*, on teint dans un bain contenant, avec la matière colorante, le sel métallique servant de mordant. Dans ce cas, la formation de la

laque a lieu dans le bain même et on doit ajouter à ce dernier de l'acide oxalique ou de la crème de tartre, afin que la laque colorée soit offerte à la fibre à l'état dissous. Ce procédé, qui donne les teintures sur mordants les plus vives, ne peut être employé que lorsque la laque colorée possède la solubilité requise. Ses applications les plus importantes sont la production de l'écarlate de cochenille, la teinture en jaune avec les bois colorés (surtout avec le quercitron et quelques teintures au bois de campêche). Le bain de teinture est chargé, par exemple, avec 4 p. 100 de sulfate de protoxyde de fer, 2 p. 100 de sulfate de cuivre, 2 p. 100 d'acide oxalique, 10 p. 100 d'extrait de campêche à 30° B. et 1/2 à 1 p. 100 de jaune solide; il est porté à l'ébullition, rafraîchi avec de l'eau froide et, après l'introduction de la marchandise à teindre, il est chauffé à l'ébullition, et le bouillon est maintenu pendant 1 heure.

D'après CASELLA (1901), on charge, pour *laine* ou *demi-laine*, le bain de teinture avec 4 p. 100 de noir-bleu de naphthyle N (p. 100 du poids de la laine), 15 p. 100 d'extrait de sumac à 30° B. et 2 à 3 p. 100 d'acide oxalique, on entre avec la marchandise à la température d'ébullition, on teint jusqu'à ce que le bain soit presque épuisé et l'on ajoute alors 3 p. 100 de sulfate de cuivre et 6 p. 100 de sulfate de fer. Pour obtenir la fixation complète, on fait bouillir pendant 3 ou 4 heures environ; on lave ensuite avec de l'eau et l'on sèche. Lors de l'emploi ultérieur de l'ancien bain, on y ajoute la quantité d'acide oxalique nécessaire pour redissoudre le tannate de fer précipité dans le bain et l'on teint ensuite comme il vient d'être dit.

Il a déjà été question précédemment (p. 428) de la *teinture par les cuves d'indigo*. Le noir d'aniline (p. 450), le rouge turc (p. 446), les couleurs glacées (p. 452) sont surtout usités dans la teinture sur coton.

Pour le *drap bleu* destiné à la confection de *l'habit de l'infanterie de l'armée allemande*, il a été prescrit, en 1898, un ton beaucoup plus clair que celui d'autrefois. Il a en outre été ordonné que la marchandise ne soit plus teinte en pièces, mais en laine et qu'on n'employât plus pour la teindre une couleur d'alizarine, mais l'indigo exclusivement. Comme pour le drap d'habit, il a été aussi prescrit pour le molleton un ton un peu plus clair, mais l'emploi des couleurs d'alizarine est permis pour leur teinture. Pour teindre le molleton, on se sert presque exclusivement des bleus d'alizarine à un seul bain, comme l'alizarine-cyanine, le bleu d'anthracène SWX et le bleu d'alizarine acide. L'alizarine-cyanine est teinte par la méthode connue. Les bleus d'anthracène SWX et SWY extra sont des marques destinées spécialement pour la teinture en pièces et ils sont teints au bouillon pendant 1 heure, d'après un nouveau procédé, avec addition de 6 p. 100 d'acétate d'ammoniaque et 4 p. 100 d'acide oxalique; la teinture est suivie d'un chromatage avec 2,5 p. 100 de fluorure de chrome, avec lequel la marchandise est bouillie jusqu'à ce que la nuance soit complètement développée. Le bleu d'alizarine acide BB (Höchr) serait tout à fait convenable pour la teinture en nuance plus claire du molleton militaire. On charge le bain avec 25 p. 100 de sel de Glauber et 4 p. 100 d'acide sulfurique, on porte à l'ébullition, on remplit la cuve avec de l'eau froide, de façon à abaisser fortement la température, on entre ensuite avec la marchandise, on attend un peu, on ajoute peu à peu la matière colorante dissoute avec soin dans l'eau bouillante, on porte lentement à l'ébullition et l'on fait bouillir pendant 1 heure 1/2 environ. Ensuite on rafraîchit, on ajoute peu à peu 2,5 p. 100 de fluorure de chrome préa-

lablement dissous dans l'eau bouillante, on porte à l'ébullition et on maintient le bouillon jusqu'à ce que la nuance soit complètement développée, ce qui arrive au bout de 1 heure à 1 heure 1/2 environ.

**Teinture de la soie.** — La teinture de la soie est en général encore plus simple, parce que les matières colorantes dérivées du goudron de houille généralement employées peuvent être appliquées sans mordants; la teinture avec mordants a lieu comme celle de la laine. Mais pour l'obtention des couleurs tendres, il est indispensable, comme on l'a dit page 350, que la fibre ait été préalablement nettoyée avec le plus grand soin. La marchandise qui se trouve sur le rouleau A (fig. 845) est, par exemple, immergée au moyen d'un cylindre dans le bac B contenant de l'eau à 30° et elle s'enroule ensuite sur le cylindre C, pendant que le rouleau D exprime l'eau en excès. Le décreusage subséquent a lieu dans la cuve A (fig. 846); la demi-cloison B a un côté incliné, qui forme avec le côté vertical un angle de 33° à 40°. La marchandise étant placée suivant sa largeur et sans plis sur la bobine H, qui plonge dans le liquide savonneux, on la laisse tomber dans celui-ci et on coud ensemble les extrémités, de façon que les pièces passent à travers le liquide sous la forme d'un ruban sans fin. Dans beaucoup de teintureries, on n'emploie pas la cloison B; elle empêche cependant la marchandise de s'entortiller, de sorte qu'elle glisse toujours sur la bobine sans faire aucun pli. Le tissu est traité pendant une heure par une solution de savon de Marseille à 30 p. 100, dans laquelle on entre avec la marchandise à 80-85°. Au bout de quelques instants le liquide est chauffé à l'ébullition par introduction de vapeur directe. Mais, afin que celle-ci n'endommage pas le tissu, le tube qui l'amène est entouré d'une caisse en bois, qui est percée de 8 en 8 cm. de trous de 25 mm. Au bout d'une heure, la soie est suffisamment décreusée; on ferme alors le robinet de vapeur, on laisse refroidir le bain pendant quelque temps et maintenant on procède à l'enroulement de l'étoffe sur la bobine. On défait la couture au moyen de laquelle on avait réuni les deux extrémités de la pièce et on laisse celle-ci s'enrouler doucement et uniformément sur la bobine.

La soie est ensuite soumise à un traitement par une solution de carbonate sodique, traitement qui peut être effectué dans le même appareil et presque de la même manière que le décreusage. On se sert aussi fréquemment pour cela de l'appareil qui est représenté par la figure 845. La durée du traitement est de 30 à 40 minutes à une température de 60-70°; on emploie une quantité de soude calcinée égale à 5 p. 100 du poids de la marchandise. Ce traitement achevé, la soie est enroulée sur la bobine comme précédemment, elle est lavée dans de l'eau à 50-60°, puis dans un autre bain à 30° contenant un peu d'acide sulfurique ou chlorhydrique. L'appareil représenté par la figure 846 est tout à fait convenable pour toutes ces opérations; dans les grandes teintureries, 4 ou 5 cuves semblables sont disposées en une série. La marchandise étant amenée de la première cuve dans la seconde, on peut immédiatement entrer avec un nouveau lot de tissu. La soie ainsi traitée est prête pour la teinture.

Afin de compenser la perte de poids que le décreusage fait éprouver à la soie, on charge toujours celle-ci; le fabricant consciencieux se contente de remplacer la perte réelle. Mais, malheureusement, il arrive souvent que les teinturiers livrent sur demande pour 100 kg. de soie écrue 200 et même 400 kg. de soie teinte en noir chargé. Charger ainsi la soie doit être considéré comme une *tromperie*. Il

paraît que l'on emploie aussi très souvent pour charger la soie des *préparations de plomb*. La fixation des sels de plomb sur la fibre textile a pour but, abstraction faite de l'augmentation de poids, de lui communiquer aussi un plus beau brillant et un meilleur toucher. Le conseil de santé de Berlin (18 février 1881) a déclaré nuisible et condamnable l'emploi des préparations de plomb pour charger les tissus de soie et la soie à coudre.

On traite la soie blanche, par exemple, pendant une heure par le bichlorure d'étain à 23-30° B., on lave, on traite ensuite pendant une demi-heure à une heure dans un bain chauffé de phosphate de soude à 3-5° B., on lave, on traite finalement dans un bain de même force de silicate de sodium, on lave et, suivant le degré désiré de la charge, on répète ces trois opérations de une à six fois. La cinquième fois on obtient une augmentation de poids de

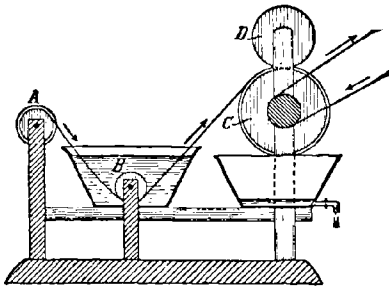


Fig. 845. — Appareil pour le lavage de la soie.

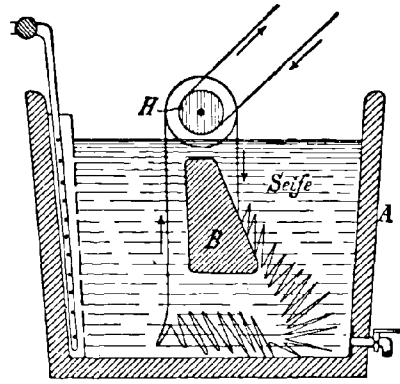


Fig. 846. — Appareil pour le décreusage de la soie.

100-120 p. 100, qui avec le traitement par le bichlorure d'étain et le tanin n'est que de 40 à 50 p. 100. La soie même très chargée reste d'un blanc pur. Mais cette opération doit fortement attaquer la fibre.

D'après SILBERMANN (1896), on traite la soie par un bain de tanin et l'acide sulfurique. Ou bien les matières lannantes sont précipitées sur la fibre au moyen de la gélatine, c'est-à-dire transformées en une laque, ce qui rend la fibre apte à absorber de nouvelles quantités de matières tannantes. Telle quelle, la gélatine ne donne pas cependant des résultats favorables, le tanin étant ainsi précipité à l'état de particules grossières et floconneuses, qui font que la laque se dépose sur la soie sous un aspect sale et détruit complètement son brillant, ainsi que sa souplesse. Le précipité doit au contraire être constitué de particules aussi fines et aussi ténues que possible. On mélange donc 10 kg. de gélatine avec 1,26 kg. d'acide azotique à 36° B. et on chauffe pendant une heure à 50°, en faisant en sorte de ne pas dépasser cette température, parce que, autrement, la masse se décomposerait et il se dégagerait des vapeurs nitreuses. On ajoute ensuite à la masse 1,7 kg. de carbonate sodique et l'on étend avec 10 litres d'eau. — Maintenant, on prépare un bain contenant par hectolitre d'eau 15 à 20 kg. d'extrait d'une matière tannante, on chauffe à 60° et l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique suffisante pour que le liquide présente une réaction nettement acide au papier de tournesol. On entre alors avec la soie et l'on élève peu à peu la température à 90°, puis on ajoute le liquide gélatineux

(10 p. 100 du poids de la soie), on brasse fortement et l'on manœuvre la marchandise pendant encore 1 à 2 heures. Enfin, on termine l'*assouplissement* dans un bain frais de tanin. De cette façon, on obtient en une opération une charge moyenne de 100 p. 100. Si l'on doit encore charger, on lave la soie et on traite de nouveau au bain de tanin convenablement renforcé et porté à 60°; à 90°, on ajoute la solution de gélatine, etc.

La charge de la soie est fréquemment combinée avec la *teinture en noir*. A Chamon, près Lyon, par exemple, on procède de la manière suivante : On lave à l'eau légèrement alcaline la soie ayant subi un traitement préalable convenable, puis dans un bain de sulfate ferrique à la température ordinaire on la charge de peroxyde de fer, on lave et on teint en bleu dans le ferrocyanure de potassium. La soie est ensuite chargée de tanin et à cet effet elle est manœuvrée à 90-95° dans une solution convenable (on emploie généralement dans ce but de l'extrait de châtaignier). Vient ensuite un traitement au sel d'étain, afin de fixer le tanin, et on finit par un bain de bois de campêche. Un traitement avec une solution de savon et une émulsion d'huile, suivi d'une acidification, termine l'opération. Il est à noter que pour la beauté de la teinture la chaux contenue dans l'eau est nécessaire.

GILLET ET FILS donnent, d'après HUMMEL, les indications suivantes :

*Noir sur soie cuite*. Poids primitif ou chargé de 10 p. 100. *Noir de Lyon* (de 1860) pour articles chers :

1. Mordantage dans une solution forte, froide de sulfate basique de peroxyde de fer à 29° B. et lavage.

2. Savonnage à 85-90°.

3. Teinture en bleu avec 15 à 20 p. 100 de prussiate jaune de potasse et le même poids d'acide chlorhydrique à 19° B. L'acide chlorhydrique est ajouté en deux portions séparées.

4. Mordantage avec ferrisulfate basique et lavage.

5. On donne un bain de cachou (50 à 100 p. 100 de cachou) à 60-80°.

6. Mordantage en solution froide avec alun ou sulfate d'alumine et lavage. Le mordantage à l'alumine a pour but de communiquer à la soie une nuance violette ou noir bleuâtre.

7. Teinture avec bois de campêche et savon. Si la nuance est trop violette, on ajoute un peu de bois jaune.

8. Avivage.

*Noir sur soie cuite*, chargé à 28-100 p. 100. Ce noir est teint sur organsin et trame, pour satin, taffetas, etc.

1. Mordantage avec ferrisulfate basique, puis savonnage; ces opérations doivent être répétées de 1 à 8 fois, suivant la charge désirée.

2. Teinture en bleu; les proportions du prussiate jaune de potasse et de l'acide chlorhydrique varient avec la quantité du peroxyde de fer fixé sur la soie.

3. On donne un bain de cachou (100 à 150 p. 100) à 60-80°, avec addition de 10 à 15 p. 100 de protochlorure d'étain.

L'emploi du protochlorure d'étain dans la teinture sur soie en noir chargé est de la plus grande importance, parce que la fixation du cachou par formation d'un tannate d'étain est beaucoup facilitée.

4. On donne un second bain de cachou (100 à 200 p. 100). Celui-ci est fixé sur la soie uniquement par l'action du mordant d'étain existant.

5. Mordantage avec pyrolignite de fer.

6. Teinture avec bois de campêche et savon.

7. Avivage.

On obtient des tons bleus de noir en répétant quatre fois les opérations 5, 4 et 6 dans l'ordre indiqué. Les seules circonstances qui limitent la charge sont la résistance, l'élasticité et le brillant de la soie elle-même. En général, on charge l'organsin cuit de 60 à 80 p. 100, la trame cuite de 100 p. 100.

*Noir chargé*; charge à 400 p. 100, employé pour franges et articles mode de Paris et de Lyon, ainsi que pour trames de satin, ruban bon marché, etc. La soie écrue est teinte par traitements alternatifs à l'extrait de châtaignier et au pyrolignite de fer. Après que ces opérations ont été répétées 15 fois, la soie est chargée à 400 p. 100 environ. Les opérations subséquentes consistent en l'avivage avec 10 à 20 p. 100 d'huile d'olives. Lors du premier bain avec l'extrait de châtaignier, la température est élevée suffisamment pour ramollir la fibroïne, ce qui rend la trame souple. Les différentes qualités de soie exigent des traitements différents. La soie du Bengale devient facilement souple; la soie de Chine moins facilement que la soie européenne.

*Soies souples noires fines*. On obtient les soies souples les plus fines, en employant une eau aussi douce que possible, comme l'eau du Gier à Saint-Chamond (ce qui diffère de l'indication précédente) :

1. Mordantage avec ferrisulfate basique.

2. On donne un bain de soude à 30-40° avec 50 p. 100 de cristaux.

3. Teinture en bleu avec ferrocyanure de potassium.

4. Assouplissement par traitement dans un bain de noix de galle, de dividivi ou d'une autre matière tannante analogue. Chauffage du bain à 90-95° pendant 1 à 3 heures, suivant la qualité de la soie.

5. On laisse la soie dans le bain n° 4 jusqu'à que celui-ci soit froid et l'on ajoute ensuite 5 à 15 p. 100 de sel d'étain.

6. On donne un bain de savon à 30-35° avec 60 à 80 p. 100 de savon.

7. Avivage avec 5 à 15 p. 100 d'huile.

Un bain de fer donne 40 à 50 p. 100 de charge (soie souple légère); 2 bains donnent 60 à 70 p. 100, 3 bains 80 p. 100, 4 bains 80 à 100 p. 100.

L'avivage a pour but de restituer à la soie sa souplesse et son brillant, parce que ces propriétés sont altérées par la quantité des matières étrangères dont la fibre de soie a été chargée. On prend environ 1 à 2 p. 100 d'huile d'olive pour la soie cuite, 5 à 15 p. 100 pour la soie souple, 5 à 20 p. 100 pour les franges, etc. L'huile est transformée en une émulsion avec du carbonate de soude à 60-70° ou avec de la soude caustique à froid, et elle est immédiatement mélangée avec l'eau du bain. La soie doit être immédiatement traitée, avant que l'huile se sépare. Très souvent, on fait une addition de 40 à 60 p. 100 d'acide citrique, tartrique ou acétique, rarement d'acide chlorhydrique. En général, après chaque opération de mordantage ou de teinture, on lave bien et on élimine l'excès d'eau à l'aide d'uneessoreuse, afin de ne pas trop étendre les bains suivants. La durée ordinaire de chaque opération oscille entre 1 heure et 2 heures, mais dans les bains de tanin la soie doit séjourner plus longtemps, ordinairement jusqu'au lendemain.

La *résistance* et l'*élasticité* de la soie sont diminuées dans les proportions suivantes par la teinture en noir :

	DIMINUTION DE	
	La résistance.	L'élasticité.
Après la charge avec pinksalt et coction.....	10,8 p. 100	11,2 p. 100
Après le traitement par le fer et le savon.....	14,7 —	14,8 —
Après la teinture en bleu.....	4,4 —	8,8 —
Après le premier passage au cachou et sel d'étain.	11,5 —	20,8 —
Après le savonnage subséquent.....	12,5 —	14,5 —
Après le second cachou.....	14,2 —	20,4 —
Après le pyrolignite de fer et le cachou subséquent.	10,6 —	23,0 —
Après la teinture.....	12,4 —	18,6 —

Les nombres précédents montrent qu'il n'y a d'action favorable qu'après la teinture en bleu, la résistance va plutôt en diminuant à peu près constamment et n'augmente un peu qu'après la teinture; l'élasticité se comporte de la même manière, avec cette différence qu'après chaque traitement au cachou elle subit une diminution notable, tant qu'il n'y a pas de savonnage. Après chaque savonnage, par suite aussi après la teinture, l'élasticité augmente de nouveau.

Les *matières colorantes acides dérivées du goudron de houille* sont employées, comme pour la laine, en bain acide — généralement sulfurique; avec les éosines, on se sert d'acide acétique ou d'acide tartrique; les couleurs tirent sur soie même à froid, cependant on chauffe généralement. Au lieu de sel de Glauber, on ajoute fréquemment la solution de savon chargée de grès qui a servi au décreusage de la soie (voy. p. 350). La solution de savon est acidifiée et chauffée à l'ébullition, puis la soie y est introduite, en est ensuite retirée et maintenant la quantité d'eau nécessaire et une partie de la solution de la matière colorante sont ajoutées; la matière grasse séparée du savon reste sous forme d'une très fine émulsion. Suivant le pouvoir d'égalisation de la matière colorante, la quantité employée de solution de savon chargée de grès s'élève à 1/3-1/4 de la totalité du bain. La solution de la matière colorante est ajoutée peu à peu pendant la teinture. On entre dans le bain avec la soie à 30-40°; en manœuvrant bien, on monte jusque dans le voisinage de la température d'ébullition et on achève la teinture à 90° environ. Le chauffage du bain jusqu'à l'ébullition doit autant que possible être évité. Après la teinture, la soie est lavée, elle est ensuite avivée dans un bain tiède ou chaud, que l'on acidifie plus ou moins fortement avec l'acide qui a été employé lors de la teinture, elle est ensuite lavée sans torsion et séchée. Les teintes sont ainsi rendues plus vives et la soie devient un peu plus cassante et plus dure et craque lorsqu'on la presse. Cette dernière propriété est d'autant plus accentuée que l'on emploie plus d'acide et que le bain acide est plus chaud, et pour la faire disparaître complètement on plonge la soie pendant quelques heures dans un bain tiède de terre à foulon (25 à 30 p. 100 du poids de la soie).

Les *matières colorantes basiques* ne sont que peu employées pour la soie. On teint le vert malachite, par exemple, à 50-60° dans un bain qui contient une petite quantité de savon ou d'eau savonneuse ayant servi au décreusage. On ajoute quelquefois au bain un peu d'acide sulfurique. On lave bien, on avive dans un bain froid très légèrement acidifié avec de l'acide acétique et on sèche. Pour les tons jaunes



du vert, on ajoute au bain de teinture de l'auramine ou une autre matière colorante jaune basique.

Avec les *matières colorantes pour mordants*, on emploie pour les tons clairs surtout les mordants d'alumine et d'étain (p. 397 et 401), pour les tons foncés les mordants de fer et de chrome (p. 398 et 399). Pour teindre sur soie, par exemple, des *couleurs mode*, du gris, etc. solides au lavage, la soie est, après le décreusage, lavée avec beaucoup de soin et mordancée à l'ébullition avec de l'alun. Pour 5 kg. de soie, on prend 1 kg. d'alun, on immerge pendant 5 à 6 heures et ensuite on fixe, en mouvant pendant un quart d'heure dans un bain froid additionné de 100 gr. de sulfate ferreux, après quoi la soie est bien lavée. On emploie maintenant de l'eau à 30-40° avec addition d'un peu de savon de Marseille et d'une décoction de bois de campêche; cette dernière doit être ajoutée avec beaucoup de précaution, parce qu'une trop grande quantité rendrait la couleur trop foncée de plusieurs tons; de sorte qu'on serait obligé, pour la ramener à un ton plus clair, de la détruire avec de l'acide sulfurique. Le traitement tout entier par l'alun et le fer devrait être répété; mais au deuxième mordantage, la couleur ne vient jamais aussi belle que si elle a été réussie dès le premier traitement. Si la teinture est conforme au modèle, on passe dans un bain de savon à 50°; maintenant, la couleur est tout à fait solide au lavage. — Si l'on veut obtenir des tons tirant plus sur le *rougeâtre* ou le *jaunâtre*, on ajoute au bain de teinture une quantité de décoction de bois jaune ou de bois de Brésil plus ou moins grande suivant la nuance à produire. Si l'on a des couleurs qui donnent des tons tirant sur le *brunâtre* (cuivre, brun clair, brun foncé, brun-rouge, par exemple), on les apprête suivant le ton que l'on désire avec plus ou moins de rocou, on lave bien, on alune 5 à 6 heures (mais on supprime le sulfate ferreux) et on teint en bain à 60° avec bois de campêche, bois de Brésil et bois jaune. Après la teinture, on passe encore dans un bain de savon chaud; ces couleurs sont tout à fait solides à l'eau. — Pour le *bleu marine* solide à l'eau, la soie est apprêtée avec du bleu Victoria soluble à l'alcool, elle est bien lavée et ensuite mordancée à l'alun et au sulfate ferreux, comme il vient d'être dit à propos du gris. On teint alors avec bois de campêche à 60-75°, avec addition d'un peu de savon de Marseille; pour les tons foncés, on ajoute du bois de Brésil et du bois jaune. Dès qu'on a obtenu la couleur désirée, on savonne à 60°, on lave et on avive très faiblement avec de l'acide acétique. On peut aussi teindre ce bleu marine avec l'alizarine. — Si l'on veut obtenir un beau *vert* solide à l'eau, on apprête également avec du bleu Victoria, on alune comme il a été dit plus haut, on teint avec du bois jaune en ajoutant une quantité convenable de bois de campêche, on savonne, lave et avive avec de l'acide acétique. — Un *rouge* solide à l'eau est obtenu avec l'alizarine.

**Teinture du coton.** — La cellulose n'ayant qu'une faible affinité pour la plupart des matières colorantes, le coton doit ordinairement être mordancé avant la teinture. Cependant, le *bleu de cuve* (p. 428), le *noir d'aniline* (p. 450) et les matières colorantes dites substantives n'ont besoin d'aucun mordant.

L'imprégnation du coton avec le mordant (p. 395) est effectuée à l'aide de machines (p. 405 à 415); il en est de même pour la teinture, le coton en flocons étant traité dans un bain circulant (p. 405), les fils et les tissus étant manœuvrés ou passés dans le bain.

Pour le *noir au campêche*, le coton est, par exemple, manœuvré jusqu'à com-

plète saturation dans une solution froide de pyrolignite ou d'azotate de fer à 3°,5 B. environ; après expression, le fer est fixé par traitement à froid de la matière dans un bain faible de carbonate sodique ou par un lait de chaux; le coton est ensuite bien lavé dans l'eau. On obtient un noir plus solide en fixant sur la fibre du tannate de sesquioxyde de fer. A cet effet, on traite le coton dans une décoction froide de 30 à 40 p. 100 environ de sumac ou de noix de galle, de myrobolans, etc., en le laissant séjourner dans le bain pendant plusieurs heures. On élimine ensuite l'excès du liquide et, sans lavage préalable, on traite le coton pendant une demi-heure environ dans une solution froide de pyrolignite ou de sulfate de fer à 1°,5-3° B., et on lave bien. — La teinture doit avoir lieu dans un bain particulier contenant une quantité convenable de décoction de campêche fraîchement préparée, avec une petite quantité d'extrait de bois jaune ou de quercitron. Le campêche est introduit dans le liquide froid et la température est élevée peu à peu au point d'ébullition. Après la teinture, le coton peut être passé dans une solution de bichromate de potassium à 0,5 gr. par litre et chauffée à 60°. Le coton teint est lavé, manœuvré dans une solution de savon à 5 gr. par litre et chauffée à une douce température, puis exprimé et séché. Ce savonnage enlève l'aspect bronzé et communique à la teinture un ton plus bleu et plus agréable.

En apprêtant avec l'extrait de campêche et traitant ensuite par le sulfate de cuivre, on obtient des teintes analogues à l'indigo. Une légère addition de matière tannante suffit, malgré que la quantité d'extrait de campêche reste la même, pour communiquer à la teinture avec le sulfate de cuivre un ton plus clair et plus gris verdâtre et qui est d'autant plus accentué qu'on ajoute plus de matière tannante. Si à l'extrait de campêche on ajoute de l'extrait de quebracho, les teintes deviennent également plus claires et en même temps plus rouges, à cause de la matière colorante rouge que contient le quebracho. L'extrait de châtaignier se distingue à peine sous ce rapport de l'extrait de sumac; plus il renferme de matière tannante, plus est claire la teinture avec le campêche et le cuivre. Pour produire un *noir charbon* à l'aide de l'extrait de campêche, il est nécessaire d'ajouter une matière colorante jaune, et pour cela on se sert presque exclusivement des deux extraits de bois jaune et de quercitron. L'extrait de quercitron est moins cher que l'extrait de bois jaune et il donne des teintes plus fines que ce dernier. Le quercitron donne sur mordant de fer des tons olive plus foncé que le bois jaune, ce qui tient à ce que le quercitron est plus riche en matière tannante. Si l'on veut produire un noir aussi fin que possible, il faut se préoccuper de la pureté des bains; c'est pourquoi on se sert en pareils cas, lorsque c'est possible, non pas d'extrait de bois de campêche du commerce, mais d'une décoction de ce bois que l'on a préparée soi-même et d'un extrait de bois donnant une solution claire.

Le rouge turc<sup>1</sup> est produit sur fil de coton d'après le *procédé par émulsion* ou *procédé au bain blanc*, qui exige 14 traitements dans différents bains, etc. Le procédé avec l'*huile pour rouge turc* est plus simple. Le fil de coton n'est pas blanchi, mais débouilli avec 5,5 kg. de soude calcinée et 4,5 kg. de verre soluble pour 300 kg. de fil. L'opération dure 4 heures sous une pression de 1,5 atmosphère; le

1. Le procédé de teinture en rouge turc est probablement originaire de l'Inde; il a été introduit en Turquie, puis en France, au milieu du xviii<sup>e</sup> siècle. Actuellement, cette industrie est surtout exercée à Elberfeld et à Vale of Leven, près Glasgow.

fil est ensuite lavé et bien essoré ou exprimé. Le fil humide est imprégné à 30° avec 30 kg d'huile pour rouge à 80 p. 100 et séché à 40-45°. L'huile est neutralisée avec de l'ammoniaque; on emploie l'ammoniaque, parce que même une addition en excès de celle-ci, à cause de sa volatilité, n'a que peu ou même pas du tout d'inconvénient; en outre, la combinaison ammoniacale de l'huile pour rouge se décompose plus facilement lors du vaporisage que la combinaison sodique, et c'est pour cela que la fixation de l'huile est plus parfaite. Il est important de connaître exactement la teneur pour cent de l'huile pour rouge, car c'est de cette teneur que dépend la quantité de l'huile et de l'alumine, qui sont finalement fixées sur le coton, et par suite aussi la beauté, la vivacité et la solidité de la couleur. Pour le mordantage, le fil est placé pendant une nuit dans de l'acétosulfate d'alumine à 60° B.; il est ensuite essoré et séché à 45°. Pour fixer le mordant, on introduit le fil dans un bain de craie, qui est chauffé à 40° et contient 4 kg. de craie lèvigée pure pour 100 kg. de fil; ce dernier est manœuvré dans le bain pendant 15 minutes et il est ensuite bien lavé. Ce traitement a pour but de fixer l'alumine sur la fibre, et en outre de laisser adhérente sur la fibre, malgré le lavage, une petite portion de la chaux, qui est indispensable lors de la teinture subséquente avec l'alizarine, pour que la couleur soit bonne et solide. On teint avec 8 kg. d'alizarine à 20 p. 100 par 100 kg., avec addition de 0,5 kg. d'huile pour rouge. Si l'on néglige cette addition avec le fil traité par la craie, la coloration prend un aspect brunâtre. La teinture a lieu une demi-heure à froid, 1 heure en montant jusqu'à 60° et une heure entre 60° et 65°, de sorte qu'elle dure en tout 2 heures et demie; on lave, on sèche et on vaporise pendant 2 heures à 1,5 atmosphère de pression. — Le vaporisage après la teinture donne à la couleur du feu et de la solidité, surtout lorsque la teinture a été effectuée à basse température. Le vaporisage favorise la pénétration de la matière colorante dans la fibre et rend la couleur plus belle par suite de l'action de la matière grasse sur la laque d'alizarine, de chaux et d'alumine. On termine par l'avivage avec 4 kg. de savon de Marseille, 1 kg. de cristaux de soude et 250 gr. de sel d'étain. On avive pendant 3 heures et demie à une pression de 1 atmosphère et on sèche.

D'après le procédé de la BADISCHE ANILINFABRIK (1901), on huile la marchandise à l'aide d'une solution préparée à l'ébullition avec de l'huile de ricin, de la soude caustique, du stannate de soude, de l'aluminate de soude et du phosphate de soude, on sèche, on traite ensuite avec un mordant fortement acide formé de sulfate d'alumine et de chlorure d'ammonium, qu'il est convenable d'additionner de sulfate de magnésium; ensuite, sans sécher de nouveau, on teint dans un bain bouillant d'alizarine ou des matières colorantes pour mordants analogues et, sans vaporiser, on lave à la manière ordinaire, on avive et on termine.

Les indications des exemples suivants se rapportent à 45,6 kg. de fil de coton. — 1. *Décreusage*. Le fil est traité à l'ébullition sous pression pendant 2 heures à la manière ordinaire par 1 kg. de soude calcinée avec ou sans addition de 0,5 kg. de solution de verre soluble à 40° B., il est lavé et essoré. — 2. *Huilage*. On prépare un savon d'huile de ricin de la manière suivante : 14 kg. de soude caustique, 25 kg. de stannate de soude, 14 kg. d'aluminate de sodium (du commerce), 10 kg. de phosphate de soude sont dissous dans 10 hectolitres d'eau bouillante, la solution est ensuite additionnée de 100 kg. d'huile de ricin et soumise à l'ébullition jusqu'à saponification complète de l'huile. Maintenant, en ajoutant de l'eau, on porte le

volume à 850 litres; la solution d'huile doit marquer 9° B. Il est convenable de ne traiter à la fois que 1 kg. de coton, en employant 6 litres de solution huileuse et 2 litres d'eau (autant que possible exempte de chaux), pour chaque autre kilogramme de fil on ajoute 1/2 litre de solution huileuse. Après plusieurs manœuvres, le fil est séché à 60-70°. Les proportions données pour les différents éléments destinés à la préparation du bain d'huile pour rouge peuvent être modifiées dans de larges limites; elles donnent cependant, d'après l'expérience acquise jusqu'à ce jour, les résultats les plus favorables. — 2. *Mordantage*. 40 kg. de sulfate d'alumine sont dissous dans 240 litres d'eau bouillante, la solution claire est décantée; celle-ci doit marquer 12° B. environ. Immédiatement avant de s'en servir, on y ajoute 6,4 kg. de chlorure d'ammonium et 5,2 kg. de sulfate de magnésie dissous dans 120 litres d'eau bouillante. Le mordant doit marquer 7° B. Les fils sont, par portions de 1 kg., traités à 35-40°, en employant au début 12 litres de mordant et ajoutant pour chaque kilogramme suivant 7,5 cm<sup>3</sup> de mordant. Après une seule manœuvre, les fils sont bien lavés, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction acide. Les proportions des différents éléments de ce mordant peuvent également être modifiées; il est important que celui-ci, contrairement à ce qui doit être pour les autres mordants, soit fortement acide; l'addition de sulfate de magnésie n'est pas une condition absolument indispensable pour la réussite de l'opération, mais elle permet d'obtenir des teintures plus uniformes. — 4. *Teinture*. Les fils mordancés sont teints sans être séchés. On garnit le bain de teinture avec 8 à 10 p. 100 d'alizarine (à 20 p. 100), 1 à 1,5 p. 100 (suivant la dureté de l'eau) d'acétate de chaux (dissous dans l'eau), on entre avec le fil et on manœuvre à froid pendant 1/4 d'heure. On porte ensuite à l'ébullition en trois quarts d'heure et on fait bouillir 1/2 heure; pour terminer, on lave bien. — 5. *Avivage*. L'avivage peut être effectué soit en cuve ouverte, soit dans des appareils fermés sous pression. On fait bouillir l'eau avec 2 à 4 kg. de soude calcinée pour 10 hectolitres (suivant la dureté de l'eau) et l'on enlève l'écume formée. Maintenant, on ajoute une émulsion formée de 5 kg. d'huile tournante, 45 kg. de savon, 1 kg. de fécule de pommes de terre (le savon et la fécule sont dissous à part dans l'eau bouillante, et l'huile tournante est ensuite ajoutée), on entre avec le fil et on avive 1 heure à 1 heure 1/2 (à 2 atmosphères, si l'on a des appareils à pression). Le fil avivé est bien lavé et séché.

Les bobines de fil sont, d'après HÖLKEN (1896), imprégnées par aspiration ou pression avec une solution à 10 p. 100 d'huile pour rouge turc, elles sont ensuite dépouillées du liquide en excès et séchées ou traitées à l'état humide par le mordant alumineux. Ce dernier est composé, par exemple, de la manière suivante :

Sulfate d'alumine.....	12,5 kg.
Soude calcinée.....	1,5 —
Acide acétique à 20° B.....	2,5 litres
Acétate de chaux à 15° B.....	6,0 —
Eau.....	100,0 —

Après le traitement avec ce mordant, les bobines séchées ou non sont exposées à l'action d'une solution de borate de soude, afin de fixer le mordant. On passe ensuite au bain de teinture d'alizarine; ce dernier est employé à froid, et il contient par litre 40 gr. d'alizarine et 20 gr. de carbonate sodique; pendant l'opération de la

teinture, on a soin de maintenir la même concentration en *nourrissant* le bain. Après la teinture, on débarrasse à peu près, mécaniquement, les bobines de l'excès d'alizarine non combinée, après quoi on élimine le dissolvant alcalin par acidification, méthode qui jusqu'à présent était généralement inconnue dans la teinture en rouge turc et la teinture sur mordants. Enfin, on huile et on vaporise sous pression pendant 1 heure à 2 heures 1/2. Vient ensuite un avivage sous pression.

Suivant ROSENSTIEHL et LIECHT (1883), la laque produite dans la teinture en rouge turc contient toujours de la chaux, indépendamment de l'alumine; avec les mordants d'aluminium, une *eau calcaire* est par suite nécessaire; le rouge normal offrirait la composition :  $Al^2O^3 \cdot CaO^2(C^{16}H^6O^3)^3$ ; pour le produire sur la fibre, le tissu doit contenir par m<sup>2</sup> 0,198 gr.  $Al^2O^3$  et être teint avec 7 gr. d'alizarine (en pâte à 20 p. 100). Tous les rouges qui se rencontrent dans la pratique ont un excès d'alumine généralement très grand, mais cela ne rend la couleur ni plus solide ni plus belle. La quantité de la chaux absorbée lors de la teinture est en rapport avec la quantité de l'alizarine présente; de même, un tissu qui contient plus de chaux absorbera aussi plus d'alizarine. Si un rouge contient de l'alizarate de chaux libre, il teint en brunâtre, si on le vaporise en présence d'huile pour rouge turc, il devient beaucoup plus beau et plus vif. LIEBERMANN (1894 et 1895) a montré que les proportions de la matière colorante, de l'alumine et de la chaux varient, de sorte que l'établissement d'une formule est prématuré.

Pour produire le *bleu foncé* solide au blanchiment sur 100 kg. de fil de coton, on décrease le fil écreu pendant 3 heures à 2 atmosphères de pression avec 3 kg. de carbonate sodique et on lave à fond; le fil est ensuite imprégné avec une solution à 90-100 gr. par litre d'huile pour rouge sodique à 50 p. 100, il est tordu et séché pendant 12 heures à 65°. Le fil est ensuite manœuvré dans la cuve pendant 3/4 d'heure dans une solution de tannin chauffée à 80°, après quoi il est laissé 12 heures dans ce bain et essoré après refroidissement. On emploie pour cela une quantité d'eau égale à 10-15 fois le poids du fil et contenant par litre 5 gr. de tannin. Pour fond vieux rouge avec huile tournante le passage au tannin n'est pas nécessaire. En employant du sumac, on obtient un ton un peu plus verdâtre, qui ressort avec plus d'intensité après le blanchiment. Le fil passé au tannin et essoré est manœuvré pendant 1 heure dans une solution de chlorure de chrome à 12° B. et laissé pendant 12 heures dans le bain. Si l'on emploie de l'huile tournante, on lessive et on lave préalablement comme c'est l'usage. On essore et on lave directement, le mieux dans l'eau courante. — Il faut employer pour la teinture de l'eau exempte de chaux. Le bain de teinture contient pour 100 kg. de fil :

Bleu d'alizarine F en pâte.....	15 kg.
Acide acétique à 8° B.....	28,5 litres
Ammoniaque à 25 p. 100.....	17 —
Tannin.....	150 gr.
Alizarine 3 B en poudre.....	5 kg.
Acide acétique à 8° B.....	5 litres
Tannin.....	150 gr.

On manœuvre à froid pendant 1/4 d'heure, puis on porte à l'ébullition dans l'espace d'une heure et on manœuvre pendant 3/4 d'heure dans le bain bouillant.

*Noir d'aniline.* — Comme on l'a déjà dit (p. 275), la plupart des oxydants agissant en solution acide produisent avec les sels d'aniline une matière colorante particulière, qui se distingue par sa coloration foncée, ainsi que par sa faible solubilité dans la plupart des dissolvants. Il se forme toujours comme produit principal une combinaison de caractère basique faible, mais net, qui à l'état libre offre une couleur violet foncé, presque noire, tandis que ses sels sont gris foncé. Ces derniers sont facilement décomposables et sont même décomposés partiellement par lavage à l'eau, mais on ne parvient que difficilement à en éliminer complètement les acides. Les nombreuses analyses du noir d'aniline ont montré qu'il se produit aux dépens de l'aniline par simple séparation d'hydrogène; elles conduisent toutes à peu près à la formule  $C^8H^5Az$ . D'après NIERZKI, la formule  $C^{18}H^{15}Az^3$  est la plus vraisemblable. Le noir d'aniline est presque toujours produit sur la fibre, tout particulièrement pour la teinture et l'impression du coton.

On introduit le coton dans une solution d'aniline fortement acidifiée par l'acide sulfurique et contenant du bichromate de potassium. En chauffant, le noir d'aniline se sépare sur la fibre sous forme d'un précipité adhérent. Dans tous les cas, le noir d'aniline produit est transformé en la base noire au moyen d'un bain faiblement alcalin (soude ou craie).

Pour teindre en noir d'aniline le coton non filé, d'après AUCHER (1891), on le traite par petites portions de 1 kg. dans un bain contenant 2 kg. de sulforicinate d'ammonium pour 50 litres d'eau. On le passe ensuite dans un bain formé de 20 kg. d'acide chlorhydrique et de 10 kg. de chromate de potasse et immédiatement après on l'introduit dans un autre bain renfermant pour 50 litres d'eau 5 kg. d'aniline et 5 kg. d'acide chlorhydrique. Le coton ayant été exprimé, on l'abandonne à lui-même pendant 10 minutes et l'ayant mis en tas on laisse l'oxydation se produire pendant 12 heures. Enfin, pour achever l'oxydation, on le traite dans un bain contenant pour 10 kg. de marchandise 6 kg. de chromate de potasse dissous dans 10 hectolitres d'eau.

SOULLET (1890) recommande pour 50 kg. de fil de coton :

Eau.....	680 litres
Sel d'aniline.....	6,5 kg.
Acide sulfurique à 66° B.....	7,5 —
Bichromate de sodium.....	7,5 —

On dissout le sel d'aniline dans le double de son poids d'eau bouillante; d'un autre côté, on dissout le bichromate de sodium dans 20 litres d'eau bouillante et l'on ajoute l'acide sulfurique étendu avec 15 litres d'eau froide. On conserve ces deux dissolutions toutes prêtes dans des vases en grès, à côté de la cuve à teindre. Au lieu du sel d'aniline du commerce, on peut avec le même succès employer l'huile d'aniline, qui naturellement devra être préalablement mélangée avec une quantité équivalente d'acide chlorhydrique.

Les fils préalablement bien lavés (sans emploi de soude) sont essorés sur une centrifuge et rangés sur des bâtons de la façon suivante : avec 750 à 850 gr. de fil on forme un écheveau et on place quatre écheveaux sur un bâton, en chargeant ainsi 15 à 17 bâtons environ. Lorsque le fil a été ainsi préparé dans le voisinage de la cuve de teinture, on ajoute au bain la moitié de la solution sulfurique de bichro-

mate et également la moitié de la solution du sel d'aniline, on agite bien et on introduit immédiatement les fils; on manœuvre dix fois, les deux premières pas très rapidement, on relève le fil et on ajoute le reste des deux dissolutions. On manœuvre encore dix fois; on termine par un lavage. L'opération tout entière exige environ une heure, temps au bout duquel le bain, qui au début possédait la couleur rouge-jaune d'une solution concentrée de chromate de sodium, offre une coloration noir grisâtre terne; ce bain doit être rejeté, parce qu'il ne peut plus servir.

Les fils de coton teints présentent une coloration noir brunâtre, qui à l'air, par une nouvelle oxydation, passe en peu de temps au brun foncé bronzé; il est absolument indispensable pour la réussite des opérations subséquentes que le noir soit surchargé. Le coton ainsi teint est manœuvré sur de l'eau fraîche, il est essoré et porté sur un bain à 25°, qui contient dans 1 hectolitre d'eau 10 litres de pyrolignite de fer à 12° B. et 100 gr. de bisulfite de sodium à 40° B.; en opérant à de plus hautes températures et modifiant la proportion de mordant de fer et de bisulfite qui vient d'être indiquée, on peut produire tous les tons désirables. A l'aide de ce bain, il est possible de nuancer le noir; en même temps, on empêche aussi la production de taches et partiellement le verdissement.

Si dans le deuxième bain on a obtenu le ton désiré, on lave de nouveau, on essore dans la centrifuge, après quoi on procède au vaporisage. Cette opération est effectuée dans les appareils connus, qui trouvent aussi emploi pour le vaporisage du rouge d'alizarine. On vaporise avec de la vapeur sèche pendant une demi-heure à une pression de 1 atmosphère et demie. Si on le désire, on peut encore donner un léger passage en savon, afin de communiquer au fil un toucher plus doux. Avec ce procédé de teinture en noir d'aniline, le fil de coton reçoit une augmentation de poids de 7 à 9 p. 100.

D'après LOHMANN (1891), le coton lavé avec une solution de soude et vaporisé est apprêté au sulfure de cuivre, au moyen de deux passages. Pour obtenir le sulfure de cuivre, on dissout 15 kg. de sulfate de cuivre dans 50 litres d'eau bouillante et dans un autre vase 10 kg. de sulfure de potassium également dans 50 litres d'eau. Avant le passage du coton, on ajoute 1 litre de chacune de ces dissolutions dans l'auge de la machine. Lorsque le mordant a servi deux fois, il faut le renouveler. 10 kg. d'huile d'aniline (densité 1,024) sont brassés avec 10 kg. d'acide chlorhydrique à 18° B., jusqu'à ce que la dissolution soit refroidie à 20° environ. En outre, on dissout 20 kg. de chlorhydrate d'aniline dans de l'eau bouillante, et après le refroidissement les deux solutions sont bien mélangées. 15 kg. de chlorate de potasse sont dissous dans 50 litres d'eau, 8 kg. de chlorure d'ammonium dans 30 litres d'eau, 2,5 kg. d'amidon de froment dans 2 litres d'eau, les deux dernières dissolutions sont ajoutées à la première et bien mélangées. On ajoute ensuite la quantité d'eau suffisante pour avoir un mordant à 12° B. On obtient environ 20 litres de mordant que l'on conserve dans des vases clos placés dans un local frais. La marchandise préparée est maintenant passée deux fois dans le mordant réduit à 9° B., celui-ci étant, après le premier passage, ramené à 9° par addition de mordant à 12°. On procède ensuite à l'oxydation proprement dite. La température ne doit pas dépasser 50°. La marchandise, qui était entrée blanche dans la chambre d'oxydation, quitte celle-ci au bout d'une heure avec une coloration vert foncé. Pour développer complètement le noir et le rendre inverdissable, le coton est traité à 50°, dans le jigger, par une

solution de bichromate de potassium mélangée d'acide sulfurique (4 p. 100 de chromate et 1/2 p. 100 d'acide sulfurique du poids de la marchandise). Le coton est ensuite bien lavé et nettoyé au savon et à la soude. On obtient de cette façon un beau noir foncé, qui est solide à la lumière, aux acides et aux alcalis. Pour produire un noir-bleu, on recommande de surcharger à 50-60° avec 1 p. 100 de bleu pur et d'acide acétique. — D'après d'autres indications, on dissout dans 1 hectolitre d'eau 22,5 kg. de sel d'aniline, en outre, dans 35 litres de solution d'acétate d'alumine à 9° B., 15 kg. de chlorate de sodium. On mélange les deux dissolutions et on ajoute 300 gr. de sulfate de cuivre préalablement dissous dans 2,5 litres d'eau bouillante; la dissolution étant complète, on fait encore dissoudre 150 gr. de sulfate ferreux dans 1 litre d'eau bouillante et après refroidissement on réunit tous les mélanges et on étend jusqu'à 160 litres. Le coton, préalablement décreusé, bien acidifié et séché, est maintenant imprégné deux ou trois fois avec le liquide préparé comme il vient d'être dit par quantités de 1 kg. comme dans l'autre procédé et il est ensuite chargé sur la machine et envoyé dans la chambre d'oxydation. La durée de celle-ci est dans ce cas de 3 heures et demie, à une température de 43° environ. Le coton est ensuite retiré de la chambre d'oxydation et placé dans un local pas trop chaud, où l'oxydation se continue.

D'après BÖHRINGER (1898), on emploie pour la production du *noir d'aniline par oxydation*, le lactate d'aniline, tel qu'on l'obtient en mélangeant 1 molécule d'aniline avec 1 molécule d'acide lactique; cette combinaison est très facilement soluble et n'offre pas comme le tartrate d'aniline l'inconvénient de former après le séchage une croûte blanche dure, qui même dans l'étente humide se dissout très difficilement et entrave, par suite, l'oxydation. Pour empêcher la fibre d'être attaquée par l'acide chlorhydrique qui devient libre lors du développement du noir d'aniline, on ajoute, à la place de l'acétate d'alumine employé jusqu'ici, du lactate d'alumine; de pareils bains restent clairs, ils imprègnent facilement la fibre et celle-ci, lors du séchage, reste toujours molle et souple, parce qu'il ne se sépare pas d'hydrate d'alumine comme lorsqu'on se sert d'acétate d'alumine. On prépare le lactate d'alumine par double décomposition du sulfate d'alumine et du lactate de baryum.

Le noir d'aniline est maintenant très fréquemment remplacé par les *colorants sulfurés* (p. 320).

Les *couleurs glacées* (ainsi nommées à cause de l'emploi de la glace pour leur préparation), matières colorantes azoïques produites sur la fibre, ont acquis depuis environ vingt ans une importance de plus en plus grande. Comme on l'a déjà montré par quelques exemples (p. 320), le coton blanchi est passé dans la solution d'un phénol (souvent le  $\beta$ -naphthol), dans une lessive de soude, il est séché et ensuite introduit dans la solution refroidie avec de la glace d'une amine diazotée.

Pour produire le *rouge de paranitraniline* par travail manuel, le *bain d'apprêt* se compose, d'après ULRICH (1894), de 2,5 kg. de  $\beta$ -naphthol, 3,2 litres de lessive de soude à 22° B. et 7,5 d'huile pour rouge ture à 50 p. 100 (sel de soude). — Le fil débouilli ou blanchi et séché est passé dans le bain par quantités de 1 kg. et uniformément tordu; ce traitement peut être répété. Du liquide précédent, on verse dans une terrine la quantité nécessaire pour manœuvrer le fil et à chaque nouvelle opération on ajoute autant de liquide frais que le fil en a absorbé (environ 60 p. 100



du poids). L'addition au bain d'apprêt d'une quantité d'huile plus grande que celle qui vient d'être indiquée est surtout favorable pour les numéros de fils les plus fins. — Au lieu d'huile pour rouge turc, on peut aussi employer la quantité correspondante de savon d'huile de ricin (sel de soude ou acide ricinoléique). — L'intensité de la nuance obtenue dépend de la quantité de  $\beta$ -naphthol absorbée et par conséquent aussi bien de la concentration choisie pour le bain que du mode de dévidage. Le bain d'apprêt offre assez de stabilité; cependant, si on le conserve longtemps au contact de l'air il se colore en brun et alors le rouge prend aussi un ton un peu brunâtre. C'est pourquoi il convient de ne préparer que la quantité de bain nécessaire pour le besoin du jour. — L'apprêt achevé, le fil est séché aussi rapidement que possible. Mais, pendant le séchage, il ne doit pas rester immobile, il faut au contraire qu'il soit soumis à un mouvement de rotation ininterrompu; les machines à sécher continues sont les plus convenables pour cet usage. Il est également important que le séchage (à 60° environ) soit aussi rapide et aussi complet que possible. Le séchage achevé, le développement doit être pratiqué aussitôt. Si cela n'est pas possible, il faut conserver le fil dans des caisses bien closes, afin de le préserver autant que possible de l'action de l'humidité, des vapeurs acides, de la lumière et de l'air. Le fil séché ne doit jamais être saisi avec des mains humides. Pour préparer le *bain de développement*, on dissout à l'ébullition dans 12 litres d'eau et 2,2 litres d'acide chlorhydrique 1,4 kg. de paranitraniline. On place ensuite dans de l'eau froide le vase contenant la dissolution et on brasse jusqu'à refroidissement, après quoi on ajoute 10 kg. de glace dans le liquide, puis on y verse en agitant bien 5,5 litres d'une solution d'azote de sodium (145 gr. par litre), on laisse reposer 15 à 20 minutes, on filtre et on porte à 40 litres avec de l'eau glacée (A). D'un autre côté, on dissout dans de l'eau 3 kg. d'acétate de sodium et on amène le volume à 10 litres (B). Les deux dissolutions sont immédiatement avant l'emploi mélangées ensemble dans la proportion de 4 litres de solution A et 1 litre de solution B. — Pour développer la couleur, on prépare un bain pas trop étendu en ajoutant à de l'eau glacée les deux dissolutions dans la proportion qui vient d'être indiquée. Le fil séché est plongé avec précaution dans le bain, sans que l'écheveau touche les parois du vase et il y est laissé pendant 30 secondes environ. L'écheveau est promené dans le bain pendant quelques secondes encore et ensuite tordu au-dessus du vase. A chacune des opérations suivantes, le bain est remonté par addition de solutions froides. Après le développement de la couleur, on abandonne le fil à lui-même pendant un quart d'heure, on le lave avec soin, puis on savonne à 60° pendant 10 minutes (2 gr. de savon par litre d'eau). Le séchage doit avoir lieu à basse température.

Pour produire des teintes solides au lavage en diazotant et copulant des matières colorantes diazoïques mixtes avec des restes de benzène diazotables, on emploie pour la première teinture, d'après l'indication des ELBERFELDER FARBENFABRIKEN (1895), les couleurs diazoïques mixtes que l'on obtient par copulation de la combinaison tétraoïque de la *benzidine* ou d'un analogue avec 1 molécule d'une amine de la série benzénique capable de former une combinaison p-amidoazoïque et 1 molécule d'un dérivé de la naphthaline n'étant plus diazotable. Ces matières colorantes fournissent, après nouvelle diazotation sur la fibre et copulation avec des phénols, des amines, des amidophénols, des éthers amidophénoliques, leurs acides sulfonés et carbonés des colorations rouges, rouge-violet, violettes, bleues et brunes, colorations

qui sont d'une grande pureté et d'une grande solidité au lavage et parmi lesquelles les colorations bleu pur surtout ne pouvaient pas être obtenues par les procédés de diazotation usités jusqu'ici. Citons, comme exemple, un *bleu-violet* donné par la matière colorante azoïque obtenue avec 1 molécule d'acide  $\alpha$ -naphtol-disulfonique S et 1 molécule d'o-anisidine en combinaison avec le  $\beta$ -naphtol, en outre un *rouge Bordeaux* fourni par le  $\beta$ -naphtol et la couleur azoïque obtenue avec la benzidine, l'acide  $\beta$ -naphtylamine-disulfonique R et la p-xylydine, qui se diazote avec attaque du groupe amide de la xylydine, parce que l'acide  $\beta$ -naphtylamine-disulfonique R n'est pas apte à former des combinaisons p-amidoazoïques et par suite ne peut plus être diazoté après la copulation. La combinaison du  $\beta$ -naphtol avec la matière colorante azoïque obtenue avec la dianisidine, l'acide  $\beta$ -naphtol-disulfonique F et l'éther amido-p-crésoléthérique fournit un *bleu* pur.

D'après CASELLA (1894), la p-amidodiphénylamine, copulée avec des matières colorantes tétrazoïques, donne des teintes solides. Parmi les couleurs ainsi obtenues, les plus importantes sont, d'une part, les matières colorantes diazoïques des para-diamines, comme la benzidine, et d'autre part les acides amidonaphtol-sulfoniques, l' $\alpha$ -naphtylamine et l'éther  $\alpha_1\beta_2$ -amidonaphtolique et leurs acides sulfonés. Plusieurs produits de ce genre se rencontrent dans le commerce sous les noms de *diazurine*, de *diazonoir*, de *diazobrun*, de *noirs Nyanza* et *Tabora*, de *bleu Zambèze*. On teint, par exemple, le coton en bain alcalin avec du noir-bleu de diamine, on diazote à l'aide d'azotite de soude et d'acide chlorhydrique et ensuite on teint en bleu foncé dans un bain de chlorhydrate de p-amidodiphénylamine.

Le procédé employé par la BADISCHE ANILINFABRIK (1904), pour la production sur coton et sur soie de couleurs bleues ou vert-bleu, noires, etc., consiste à provoquer sur la fibre la formation de la couleur mono-azoïque, en transformant l'acide  $\alpha_1\alpha_2$ -amidonaphtol-sulfonique déposé sur la fibre : *a*) par l'action de combinaisons diazoïques, ou *b*) par l'action des nitrosamines des amido-combinaisons aromatiques primaires en une couleur monoazoïque et convertissant ensuite celle-ci en une couleur diazoïque. — Une solution à 2,5 p. 100 du sel de soude de l'acide  $\alpha_1\alpha_2$ -amidonaphtol- $\alpha_3$ -monosulfonique est appliquée sur coton. Après séchage, on passe le tissu dans un bain à 2 p. 100 environ d'acétate de p-dichlordiazobenzène; le tissu se teint alors, par suite de la formation de la couleur monoazoïque, en violet-rouge, puis en noir; après le passage dans la solution diazoïque, on lave et on savonne. On obtient ainsi une teinte noire; des préparations moins concentrées fournissent un bleu-gris. — Si, pour le développement de la couleur, on emploie l'acétate de p-nitrodiazobenzène, on obtient un noir plus vert, dans les tons plus clairs du *bleu-vert*. D'autre part, l'acide  $\alpha_1\alpha_2$ -amidonaphtol- $\alpha_2$ -monosulfonique fournit avec le p-dichlordiazobenzène des teintes variant du bleu-violet au noir-violet, et avec le p-nitrodiazobenzène des tons allant du gris-bleu au noir. — Si dans cet exemple on remplace la combinaison diazoïque de la p-dichloraniline par la combinaison diazoïque de la  $\beta$ -naphtylamine, de l'o-nitraniline, de la m-nitraniline, de la nitro-o-toluidine, de la nitro-p-toluidine, de la nitronaphtylamine  $\alpha_1 : \alpha_2$ , de la nitronaphtylamine  $\alpha^1 : \alpha^4$ , de l'éther nitroamidophénolique OR : AzO<sup>2</sup> : AzH<sup>2</sup> = 1 : 3 : 4, de la dinitraniline, de l'o-dichloraniline, de la p-dichloraniline, de la trichloraniline 1 : 2 : 4 : 5, de la trichloraniline 1 : 2 : 4 : 6, de la dichlor- $\alpha$ -naphtylamine  $\alpha_1 : \beta_1 : \alpha_2$ , de la dibromaniline 1 : 2 : 4, de la dibromaniline 1 : 2 : 5, de la tribromaniline 1 : 2 : 4 : 6,

de l'éther dibromoamidophénolique  $OR : AzH^2 : B_r^2 = 1 : 4 : 2 : 6$ , de la dibromo- $\alpha$ -naphthylamine  $\alpha_1 : \beta_1 : \alpha_2$ , de la chlornitraniline  $AzH^2 : AzO^2 : Cl = 1 : 2 : 4$ , de la bromnitraniline  $AzH^2 : AzO^2 : B_2 = 1 : 2 : 4$ , on obtient également des colorations noires, mais de ton moins rougeâtre que celles qui sont produites par la p-dichloraniline. — 2,4 kg. d'acide  $\alpha_1\alpha_4$ -amidonaphtol- $\alpha_3$ -monosulfonique sont dissous dans 20 litres d'eau avec addition de 0,5 kg. de soude caustique; à la dissolution, on ajoute une solution de 4 kg. de nitrophénylnitrosamine-sodium dans 80 litres d'eau et l'on applique ce mélange sur coton. Ici également, il se produit d'abord une couleur monoazoïque. On sèche le tissu et, pour le développement de la matière colorante diazoïque, on l'expose dans l'étente pendant 24 heures, puis on lave et on savonne. On obtient un noir tirant sur le vert, avec des teintes moins foncées, un vert-gris.

Les indications suivantes serviront comme exemples de la teinture du coton mordancé avec des matières colorantes dérivées du goudron : *Köculin* mordance le coton dans un bain contenant pour 100 kg. de marchandise 10 à 12 kg. de sel d'étain, 5,3 kg. de bichlorure d'étain à 55° B. (= 3 litres), 2,5 kg. d'acide sulfurique à 66° B. et la quantité d'eau nécessaire pour humecter complètement le coton. On abandonne à elle-même pendant une nuit l'étoffe roulée, afin que l'étain se fixe plus complètement, on lave à fond et on passe dans un bain contenant par litre 100 gr. de cristaux de soude et on chauffe à 40°. Après le lavage, la marchandise est prête pour recevoir le mordant de chrome. Le coton chargé d'étain est manœuvré pendant une heure, à 80°, dans un bain d'alun de chrome à 40-50 gr. par litre. Il est probable que l'emploi de sels de chrome basiques, comme  $Cr^+(SO_4)^3(OH)^6$ , serait plus convenable. La marchandise absorbe de cette façon une quantité d'oxyde de chrome suffisante pour donner à la teinture des tons foncés et très solides, opération dans laquelle la laque se forme sous la double influence de l'oxyde d'étain et de l'oxyde de chrome. Le *violet solide*, préparé en faisant agir la nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique, peut, après avoir été rendu soluble par le bisulfite de sodium, être appliqué immédiatement sur le coton mordancé au chrome comme il vient d'être dit, et l'on obtient ainsi de belles nuances violet-bleu, dont la vivacité rappelle celle du violet d'aniline, mais s'en distinguant par l'avantage d'une solidité incomparablement plus grande. Si l'on teint le violet solide en présence de matières colorantes jaunes, comme le quercitron, les graines d'Avignon, on obtient des tons bleu foncé analogues à l'*indigo*. Le bain de teinture est composé, suivant le ton désiré, avec 10 à 15 p. 100 du poids du coton de violet solide et 6 à 12 p. 100 d'extrait de quercitron à 10° B.; en outre, afin d'obtenir une vivacité un peu plus grande et ayant une plus grande analogie avec l'indigo, on ajoute encore 1 à 2 p. 100 de tannin et 0,1 à 0,2 p. 100 de bleu de méthylène. Dans ce bain, les pièces sont teintes au jigger. On entre à la température ordinaire et tout doucement et régulièrement on monte en 1 heure 1/2 à 70°, température à laquelle on reste pendant 1/4 d'heure à 1/2 heure. Le bain est complètement épuisé. On lave et on sèche. Si maintenant on vaporise, non seulement la couleur fonce beaucoup, mais encore elle devient beaucoup plus solide. La couleur rend plus lorsque le mordant de chrome alcalin a été appliqué sur le tissu préalablement traité par le bichlorure d'étain (1 litre de  $SnCl^4$  à 55°, dans 16 litres d'eau).

D'après l'indication des HÖCHSTER FARBWERKE (1901), on garnit le bain de teinture pour *bleu clair*, pour 10 kg. de coton, avec 300 gr. d'acide chlorhydrique à 22° B., la solution de 75 gr. de bleu de méthylène et environ 2 hectolitres d'eau ; on entre avec le fil bien débouilli à la température ordinaire, on manœuvre environ 15 minutes et on ajoute au bain de teinture 150 gr. de tanin ; après une manœuvre de 20 minutes environ, on ajoute en plusieurs portions la solution de 400 gr. d'acétate de soude et tout en manœuvrant convenablement on laisse tirer encore pendant 20 autres minutes. Pour la transformation de la laque d'antimoine, on ajoute au bain de teinture 75 gr. d'émétique ou la quantité correspondante d'un autre sel d'antimoine et on manœuvre encore pendant 15 minutes, en chauffant en même temps pour augmenter la solidité. On lave une fois, on essore et on sèche. — Pour obtenir le *bleu de Nil* sur 25 kg. de coton blanchi non filé, on garnit le bain de teinture avec 750 gr. d'acide chlorhydrique à 22° B. et la solution de 50 gr. d'*auramine* concentrée et 50 gr. de *vert brillant*, pour 4 hectolitres d'eau environ ; on entre à la température ordinaire avec le coton bien humecté ; on remue 15 minutes, on ajoute la solution de 250 gr. de tanin, on remue 25 autres minutes, on ajoute ensuite la solution de 1 kg. d'acétate de soude, on remue de nouveau pendant 1/2 heure et pour terminer on fixe avec 125 gr. d'émétique, que dans certaines circonstances on peut aussi ajouter à l'eau de lavage. On lave, on essore et on sèche. — Pour *olive solide* sur 50 kg. de satin de coton, on garnit le jigger avec environ 4 hectolitres d'eau, 2,5 kg. d'acide chlorhydrique à 22° B., 1500 gr. de jaune Janus G et 250 gr. de bleu d'éthyle BF, on donne 4 tours et on ajoute ensuite en deux fois la décoction refroidie de 7,5 kg. de feuilles de sumac, on donne 6 tours et on ajoute ensuite en quatre fois la solution de 3 kg. d'acétate de soude ; après 4 autres tours, on ajoute en deux portions la solution de 500 gr. du sel d'antimoine et on termine le fixage en donnant 4 tours. On lave bien, on exprime et on sèche.

Les colorants dérivés du goudron teignant le coton sans mordants agissent eux-mêmes partiellement comme mordants, de sorte que les tissus apprêtés avec ces couleurs peuvent maintenant être teints directement avec d'autres matières colorantes.

*Teinture du coton mercerisé* (p. 384). — KAMPE (1899) fait remarquer que l'emploi du phosphate de soude, de l'huile pour rouge turc, du verre soluble, du borax, etc., fréquemment recommandé, ne donne des résultats ni différents, ni meilleurs que le sel de Glauber, le savon et le carbonate sodique. Des tons très clairs — crème, rose pâle, bleu pâle, etc. — peuvent être teints sur *fil*s de la manière suivante : On chauffe à 40° une quantité de bain égale à 40-50 fois le poids de la matière, on ajoute si l'eau est exempte de chaux du savon de Marseille, ou à sa place de la soude si l'eau est calcaire, en employant de ces substances une quantité suffisante pour que le bain soit onctueux au toucher, qu'il offre par conséquent une assez forte alcalinité. On entre avec le fil préalablement mouillé et on le laisse dans le bain pendant 10 à 15 minutes en le manœuvrant fréquemment. On le retire, on ajoute la matière colorante sous forme de dissolution en la passant sur un tamis de crin, on entre de nouveau et jusqu'à la fin on manœuvre vigoureusement presque sans interruption. La température initiale de 40° ne doit pas être dépassée ; il vaut même mieux rester un peu au-dessous. Dans le cas le plus défavorable, il faut un peu plus de matière colorante pour obtenir la nuance désirée, mais cela empêche d'une manière certaine les inégalités. Lorsqu'on a teint avec addition de savon, le

lavage peut être évité. — Le plus souvent, on exige que le fil ait un toucher craquant analogue à celui de la soie; pour le produire, il faut plusieurs passages successifs dans des bains savonneux et des bains acides. Plus les passages ont été nombreux, plus cette propriété est accentuée. On peut recommander comme acide l'acide acétique, parce que, après lui, on n'a pas besoin de laver, comme lorsqu'on se sert d'acide sulfurique. Mais l'acide acétique demande un séchage plus parfait, pour qu'il se dégage aussi complètement que possible. Plus ce dégagement est complet, plus le toucher est craquant et plus longtemps il persiste. Pour les *tissus*, pour lesquels il faut des quantités de bain beaucoup moins grandes, il faut prendre des proportions tout autres. On teint au jigger ou plus avantageusement sur la machine à mordancer. Sur celle-ci on ne travaille pas avec plus de 25 à 35 litres de bain pour un passage de 200 m. de marchandise de 140 cm. de largeur, par conséquent dans un bain si court que les autres précautions doivent être prises avec un soin scrupuleux. Il faut teindre, en première ligne, seulement en bain froid et en deuxième ligne, en milieu fortement alcalin. L'action des rouleaux presseurs est ici également favorable. Non seulement elle accélère la pénétration de la matière colorante, mais encore elle empêche son inégale répartition, parce que, immédiatement après le passage dans le bain, elle élimine du tissu les liquides en excès.

#### IMPRESSION DES TISSUS

L'impression des tissus est effectuée : 1° par *impression directe de couleurs*, et 2° par *impression d'un mordant* sur le tissu, fixation et teinture dans un bain de matière colorante ou par *teinture* directe de la marchandise, les dessins désirés étant produits par *réserve* ou *enlèvement*.

Les *couleurs imprimées* directement sont fixées par *vaporisation*, *oxydation* ou *réduction*.

Les *couleurs opaques* ou *couleurs d'application mécanique*, surtout l'outremer, les couleurs de chrome, le noir de fumée, sont imprimées mélangées avec une solution d'albumine et fixées sur la fibre par vaporisation; elles ne sont plus actuellement que très peu employées. — Avant l'impression, les couleurs sont mélangées avec un *épaississant*, afin d'empêcher la couleur imprimée de couler sur le fond blanc. Les épaississants les plus employés sont : l'*amidon* transformé en empois par coction avec de l'eau; l'amidon est quelquefois préalablement chauffé et il a alors un plus faible pouvoir épaississant. On emploie aussi fréquemment la *dextrine*; on nomme *léiocomme* la dextrine de fécule de pommes de terre et *british-gum* la dextrine d'amidon de riz ou de maïs; cette dernière expression est souvent employée pour désigner la dextrine en général. Parmi les gommes, on emploie surtout la *gomme arabique* (1 partie de gomme pour 0,8 à 1 partie d'eau) et la *gomme adragante* (2 à 6 parties pour 100 gr. d'eau).

D'après le deuxième procédé, le *mordant* est imprimé, fixé et teint avec des matières colorantes pour mordants, qui ne teignent que les parties mordancées.

Dans l'*impression par enlèvement*, à l'aide de substances désignées sous le nom de *rongeants* ou aussi d'enlevages, la marchandise est foulardée avec le mordant (p. 411), séchée et ensuite imprimée avec le rongeur, vaporisée, lavée et teinte. Dans les

parties où le mordant a été éliminé par le rongeur, la couleur n'est pas absorbée. Le procédé plus fréquemment employé consiste à enlever partiellement au moyen d'un *rongeur* les couleurs appliquées par impression sur le tissu; les parties rongées deviennent blanches ou sont colorées, si des matières colorantes avaient été ajoutées au rongeur.

Dans l'*impression par réserve*, on imprime une réserve en terre de pipe mélangée de suif, etc., qui empêche mécaniquement la pénétration de la couleur dans les parties imprimées. Ou bien on imprime des substances qui s'opposent chimiquement à l'absorption de la matière colorante. Le procédé est moins bon que l'enlèvement des couleurs à l'aide de rongeurs.

La *laine* est nettoyée avec soin et blanchie (p. 384); depuis quelque temps, on emploie beaucoup dans ce but le peroxyde d'hydrogène<sup>1</sup> et le bisulfite de sodium. Généralement, la laine est chlorée (p. 395), et du bioxyde d'étain est ensuite précipité sur la fibre. Souvent, le tissu humecté est d'abord passé deux fois dans une solution de stannate de soude à 3°,5 B., puis abandonné pendant un certain temps à lui-même, après avoir été couvert; afin de fixer l'acide stannique, on le passe ensuite dans de l'acide sulfurique à 2° B., on lave bien et on le passe dans une solution contenant par hectolitre 4 litres d'hypochlorite de soude à 3° B. et 430 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 66° B.

L'*impression* est effectuée à la main à l'aide de modèles ou planches gravées ou à l'aide de machines à imprimer au rouleau (p. 414). On emploie surtout des couleurs acides et on mélange la couleur destinée à l'impression avec de l'acide acétique ou de l'acide tartrique; mais on emploie aussi des couleurs d'impression légèrement ammoniacales. Ensuite on vaporise à l'état humide, on lave et on sèche. Pour l'enlèvement en couleur, on emploie le sel d'étain; pour l'enlèvement en blanc, on se sert de poussière de zinc et de bisulfite, etc.

La *soie* est, sans traitement préalable, imprimée comme la laine.

Pour les *tissus de coton*, les matières colorantes pour mordants ont une importance particulière, notamment les couleurs d'alizarine; en outre, les colorants basiques (auramine, vert malachite, rhodamine, etc.), les couleurs développées sur fibre (noir d'aniline, couleurs glacées) et l'indigo. Comme exemples, nous parlerons de ces dernières avec quelques détails.

**Impression en indigo.** — Dans le *procédé de bleu solide*, on imprime une bouillie épaissie d'indigo blanc précipité, on sèche et ensuite on passe dans un bain alcalin; l'indigo blanc est alors dissous et sur les parties imprimées il pénètre dans le tissu. Par un passage acide subséquent, on sépare l'indigo blanc à l'état insoluble et on le transforme ensuite en indigo bleu par oxydation. Comme l'indigo blanc s'oxyde très facilement, l'introduction de ses combinaisons fixes à l'air avec la formaldéhyde ou de ses dérivés carboniques par la BADISCHE ANILINFABRIK (1901) constitue un important perfectionnement. On dissout, par exemple, dans 100 parties d'alcool à 96 p. 100, 26,4 parties d'indigo blanc précipité par l'acide carbonique d'une cuve au zinc et à la chaux et on mélange avec 30 parties d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 40 p. 100. Le mélange est abandonné à la tem-

1. VOY. V. HÖLBLING, *Traité de la fabrication des matières de blanchiment*, édition française, par le Dr L. GAUTIER, p. 242.

pérature ordinaire et agité de temps en temps, jusqu'à ce que tout l'indigo blanc soit entré en réaction. La séparation de la combinaison d'indigo blanc et de formaldéhyde qui a pris naissance a lieu en partie par le repos et elle peut être complétée par addition d'eau. L'indigo blanc se sépare facilement de cette combinaison sous l'influence de l'action du carbonate sodique. On peut donc, d'une façon très simple et avec un succès certain, précipiter l'indigo sur la fibre par *impression* de la combinaison d'indigo blanc avec un épaississant alcalin convenable, vaporisation et aérage subséquents.

D'après SCHLIEPER et BAUM (1883), on prépare d'abord une mixture d'indigo en broyant avec soin 25 kg. d'indigo, 100 litres d'eau, 50 litres de lessive de soude à 1,35 de densité et 58,33 kg. de soude caustique solide.

Les couleurs imprimées se composent de :

	Bleu foncé.	Bleu moyen.	Bleu clair.
Dextrine.....	3 kg.	3 kg.	3 kg.
Amidon de maïs.....	1,5 —	1,3 —	1,5 —
Eau.....	3,75 —	3,75 —	3,75 —
Lessive de soude à 1,35.....	1 —	28 —	40 —
Mixture d'indigo.....	30 —	18 —	6 —

Le bleu foncé contient 55,5 gr. d'indigo par kg. de couleur, le bleu moyen 33,3 gr., le bleu clair 11,1 gr. Ces couleurs sont imprimées sur le tissu, qui est foulardé avec une solution de 1 kg. de sucre de raisin dans 4 litres d'eau, et ensuite bien séché. Après l'impression, on sèche rapidement à 60-70° et maintenant on passe pendant 15 à 20 secondes dans une petite caisse à vaporiser, de façon à réduire l'indigo. On passe ensuite en eau froide pendant 2 minutes.

D'après KALLE (1901), 30 kg. d'indigo moulu sont mis en suspension dans 50 litres d'eau et triturés pendant 2 jours environ. Avec de l'eau, on amène le poids de la masse à 100 kg., on y ajoute 50 kg. de lessive de soude à 45° B. et l'on brasse bien. 500 gr. de la pâte d'indigo précédente sont incorporés lentement dans 2,5 kg. d'épaississant à la dextrine 1 : 1, puis mélangés avec 1,6 kg. d'eau et ensuite, en refroidissant, avec 5,4 kg. de lessive de soude à 45° B. Le tissu est imprimé avec cette couleur, séché et vaporisé à l'abri du contact de l'air et en évitant que le tissu devienne humide; il est ensuite lavé, acidifié et lavé de nouveau. — On recommande, en outre, la couleur d'impression suivante :

Dextrine (british gum).....	125 gr.
Eau.....	210 —
Huile pour rouge turc.....	40 —
Sel d'indigo (p. 302).....	75 —
Lessive de soude à 40° B.....	550 —

On imprime avec cette couleur, on sèche et on vaporise.

ULRICH (1896) a aussi recommandé le sel d'indigo (p. 302). Le calicot est plaqué avec une préparation de  $\beta$ -naphтол et desséché à 60° aussi rapidement que possible. Il est alors imprimé avec une couleur formée de :

Épaississant à l'amidon et à la gomme adragante.....	7 litres
Sel d'indigo.....	250 gr.
dissous dans :	
Bisulfite à 30° B.....	1 litre 1/4
Eau.....	1 litre

et ensuite avec une deuxième couleur contenant 6,4 litres d'épaississant qui ont été mélangés avec 2,5 litres de solution de diazonaphtaline et immédiatement avant l'impression avec 300 gr. d'acétate de soude. Après l'impression, on sèche et on passe au large dans une lessive à 12° B. chauffée à 50°, puis on lave immédiatement et on acidifie.

La BADISCHE ANILINFABRIK (1901) recommande le soufre pour la transformation des combinaisons blanches de l'indigo en indigo bleu. Pour produire sur tissu de laine des dessins bleu foncé sur fond bleu clair, on imprime le tissu avec un mélange de 80 p. 100 d'épaississant à la gomme (1 : 1) et 20 p. 100 de fleurs de soufre. Après l'impression, on vaporise pendant 5 minutes avec de la vapeur humide et on entre dans la cuve avec la pièce. — Pour obtenir sur *coton*, *lin* ou demi-lin des dessins bleu foncé sur fond bleu clair, on imprime le tissu avec un mélange de 80 parties d'épaississant à la gomme (1 : 1), 4 parties de fleurs de soufre et 10 parties de soude à 40° B. Après l'impression, on vaporise à sec pendant 5 minutes, on passe par l'eau acidifiée et on lave légèrement à l'eau froide. Pour la teinture, on donne un passage de 1/2 heure environ dans une cuve de force moyenne. — Pour l'impression en indigo à l'aide du leucodérivé dont il a été question à la page 303 et désigné sous le nom d'*indophore*, on imprime le coton avec la couleur ainsi composée : 50 kg. d'indophore, bien mélangés avec 20 gr. de soufre en poudre fine, 200 gr. de solution de borax à 3° B. et 750 gr. de mucilage de gomme adragante (50-1000), après quoi on vaporise pendant 5 minutes environ, et on lave.

Dans le procédé par *réserve*, on imprime sur le tissu convenablement préparé pour l'impression une réserve qui empêche, lors de la teinture subséquente, la pénétration de la solution d'indigo blanc dans les parties qui doivent en être préservées. La réserve se compose d'un mélange d'argile finement leviguée et d'eau de gomme, qui n'agit que mécaniquement. Mais on y ajoute aussi des agents oxydants, comme le sulfate de cuivre, le vert-de-gris, ainsi que des composés acides, comme l'acide tartrique, l'alun, etc., qui produisent l'oxydation de l'indigo bleu ou au contraire la précipitation de l'indigo blanc, avant que celui-ci arrive en contact avec le tissu. Si à la réserve on ajoute encore d'autres combinaisons, par exemple, un sel de plomb, de l'oxyde de plomb est fixé dans les points réservés lors de la teinture sur la cuve. Si ensuite, par traitement en bain légèrement acide, on élimine la réserve, les parties réservées paraissent blanches. Mais si l'on prend un bain avec du chromate de potassium ou de sodium, il se produira dans les points où l'oxyde de plomb est précipité, une coloration jaune par suite de la formation de chromate de plomb, qui par un passage dans la chaux est converti en chromate de plomb basique de couleur orange.

Dans le procédé par *enlevage* ou par *rongeant*, on prépare d'abord un fond bleu foncé. On imprime un agent oxydant épais; par un traitement subséquent approprié, l'indigo est ensuite transformé dans les parties imprimées en matière soluble, qui est éliminée par lavage. Si l'on imprime une solution épaissie de ferri-cyanure de potassium, si on sèche et si on passe dans une solution de soude de concentration déterminée, l'indigo est rongé en blanc pur. Dans le procédé à l'acide chromique, on imprime du chromate de soude neutre épais, on sèche et on passe dans une solution d'acide oxalique et d'acide sulfurique, puis on lave.



*Impression par enlèvement de rouge de nitrosamine sur indigo.* — D'après l'indication de la BADISCHE ANILINFABRIK, on imprime la pâte suivante sur le tissu cuvé :

15 gr. de  $\beta$ -naphtol sont bien mélangés jusqu'à dissolution avec  
15 gr. de lessive de soude à 38° B, et  
840 gr. de mucilage de gomme adragante à 5 p. 100.

On ajoute ensuite :

80 gr. de rouge de nitrosamine en pâte, avec  
50 gr. d'huile pour rouge turc F,

et l'on brasse avec soin.

Après l'impression, on sèche à 50° environ et immédiatement après on imprime par-dessus avec du bichromate préparé d'après la formule suivante :

Bichromate de sodium.....	150 gr.
Eau bouillante.....	580 —
Dextrine.....	270 —

Le bichromate est d'abord dissous dans l'eau et la dextrine est ensuite incorporée dans la dissolution.

Après l'impression, on sèche et maintenant on passe dans un bain chauffé à 80° environ et contenant 25 gr. d'acide sulfurique à 66° B. et 25 gr. d'acide oxalique par litre d'eau. On obtient maintenant du rouge dans les points sur lesquels il y a de la nitrosamine sur indigo et qui ont été ensuite imprimés avec le bichromate, tandis que l'on a du blanc dans ceux sur lesquels le bichromate repose directement sur indigo. Les points de la teinture indigo sur lesquels le rouge de nitrosamine n'est pas été imprimé avec du bichromate paraîtront plus ou moins foncés suivant le degré du développement du rouge imprimé, degré qui dépend du temps qui a été laissé à ce développement.

*Impression sur indigo avec rouge de paraniline.* — Le tissu teint dans des bains pour indigo clair est foulardé, d'après Bloch (1898), avec la composition suivante :

a.	1 700 gr. de $\beta$ -naphtol R,
	1 700 gr. de lessive de soude à 40° B. sont dissous à 40°
dans	40 litres d'eau et
	5 litres d'huile pour rouge turc.
b.	10 kg. de chlorate de potassium sont dissous à 40°
dans	40 litres d'eau.

Les solutions *a* et *b* sont mélangées et ensuite additionnées de :

2 litres d'ammoniaque et  
2 kg. d'acétate de soude.

Le tout est porté au volume de 100 litres.

On imprime ensuite le rongeur blanc et le rongeur rouge, on passe deux ou trois fois au Mather-Platt, en maintenant la vapeur aussi sèche que possible, on passe au large pendant 1 minute à 60° dans une lessive de soude à 1 p. 100, on

lave, on savonne 10 minutes à 40-50°, on lave et finalement on chlore si c'est nécessaire.

*Rongeant blanc :*

Epaississant (amidon et adragante).....	640 gr.
Chlorate de soude.....	150 —
Ferrocyanure de potassium.....	80 —
Acide tartrique.....	130 —

*Rongeant rouge :*

Solution diazoïque.....	4,5 litres
Epaississant (amidon et adragante).....	4330 gr.
Chlorate de soude.....	1000 —
Ferrocyanure de potassium.....	260 —
Acide tartrique.....	210 —

*Solution diazoïque :*

Rouge azophore.....	1320 gr.
Eau.....	3,5 litres
On laisse le rouge se ramollir dans l'eau pendant quelques heures et ensuite on ajoute.....	
Lessive de soude à 22° B.....	600 cm <sup>3</sup>

*Procédés d'impression en bleu-indigo.* — 1. On foularde le tissu teint en bleu au bichromate de potassium et on imprime de l'oxalate d'ammonium. Au moyen d'un court vaporisage, l'oxalate d'ammonium est décomposé, de l'acide chromique est mis en liberté, l'indigo est détruit. Le mordant n'a plus maintenant besoin que d'être passé dans un bain fixateur, de silicate de sodium, par exemple, et d'être teint.

2. Procédé par impression d'un mélange de chlorure d'aluminium et de bichromate de potassium. Par un court vaporisage, de l'acide chlorhydrique est mis en liberté; celui-ci réagit sur le bichromate, de l'acide chromique devient libre et avec le concours du chlore de l'acide chlorhydrique l'indigo est complètement détruit.

3. Enlevage à l'aide du ferrocyanure. On foularde la marchandise en prussiate rouge de potasse et on imprime de l'aluminate de sodium épaisi. Par suite de l'alcalinité de ce dernier, le ferrocyanure agit ici comme agent d'oxydation énergique, en détruisant l'indigo. L'alumine est fixée par le chlorure d'ammonium; une teinture subséquente et un avivage terminent les opérations.

4. A l'aide du ferrocyanure d'aluminium avec addition d'alcali et vaporisage subséquent.

5. A l'aide du chlorate d'aluminium et vaporisage subséquent.

6. Enlevage au chlore. Si l'on imprime un aluminate alcalin sur la marchandise teinte en indigo et si on passe le tissu dans un air très chargé de chlore, il se forme un hypochlorite, qui détruit l'indigo dans les parties imprimées. L'aluminium est fixé dans le bain de chlorure d'ammonium. En imprimant à côté de l'aluminate alcalin un autre alcali, on peut produire des dessins de plusieurs couleurs.

7. A l'aide du chlorure d'aluminium et du peroxyde de manganèse; lors du vaporisage du tissu ainsi imprégné, il se forme de l'acide chlorhydrique qui détruit l'indigo.

*Indigo sur soie.* — D'après KALLE (1899), le tissu de soie est imprégné de sel d'indigo et imprimé avec une couleur alcaline.

D'après l'indication de la BADISCHE ANILINFABRIK (1901), on obtient de beaux dessins blancs sur *soie bleu-indigo*, si l'on ronge d'abord le bleu-indigo à la manière ordinaire (par exemple avec le chromate) et si ensuite on soumet l'étoffe de soie à l'action d'agents de blanchiment réducteurs ou oxydants convenablement choisis (par exemple, l'acide sulfureux à l'état gazeux, en solution aqueuse ou sous forme de bisulfite, ainsi que le peroxyde d'hydrogène). Les tissus de soie, qui ont été teints dans la cuve (cuve à fermentation ou cuve froide), sont imprimés avec une couleur rongeante de la composition suivante :

1. Eau de british gum.....	75 parties
Chromate jaune (neutre).....	20 —
Bichromate.....	10 —
Eau.....	12 —
OU	
2. Eau d'adragante à 6 p. 100.....	75 parties
Bichromate.....	30 —
Ammoniaque à 20 p. 100.....	12 —

La marchandise est ensuite passée dans le bain rongeant usuel chaud, composé d'acide sulfurique et d'acide oxalique, elle est lavée et soumise après cela au blanchiment. Celui-ci peut être produit par l'un des agents suivants :

1. Une solution aqueuse d'acide sulfureux à 4° B., ou
  2. Une solution de bisulfite à 5° B., ou
  3. Une atmosphère d'acide sulfureux gazeux.
- OU
4. Une solution de :
    - 5 parties de peroxyde d'hydrogène commercial,
    - 5 — d'eau et
    - 0,2 — d'ammoniaque à 20 p. 100.

Le tissu reste plusieurs heures dans ces bains de blanchiment ou dans l'atmosphère d'acide sulfureux et il est ensuite bien lavé.

Pour la production de couleurs rouges, le tissu de soie teint en indigo est imprimé avec :

Eau d'adragante.....	600 parties
Eau.....	610 —
Écarlate d'induline.....	60 —
Bichromate de sodium (en poudre).....	300 —

On vaporise 5 minutes au Mather-Platt et ensuite on ronge pendant 3 à 8 minutes à 55-57° dans le bain d'acide oxalo-sulfurique (50 gr. d'acide oxalique et 50 gr. d'acide sulfurique à 66° par litre), après quoi on blanchit le tissu comme il est dit dans le brevet principal de la BADISCHE ANILINFABRIK.

D'après KALLE (1901), à côté des couleurs d'impression obtenues avec les colorants de l'alizarine ou d'autres matières colorantes pour mordants, on imprime sur tissu passé à l'huile pour rouge ture la couleur alcaline préparée avec le sel d'indigo ou de l'indigo en poudre fine, beaucoup d'alcali et un des épaisissants usuels; on sèche, on vaporise, autant que possible à l'abri du contact de l'air, avec de la vapeur

sèche, en évitant que le tissu prenne de l'humidité, jusqu'à fixation complète des matières colorantes pour mordants, on lave, on acidifie et on achève.

1. Dessins bleu-rouge sur fond blanc :

<i>Rouge :</i>	
Épaississant à l'amidon acide.....	680 gr.
Alizarine SX.....	75 —
Sulfocyanure d'aluminium à 12° B.....	100 —
Acétate de chaux à 13° B.....	35 —
Huile d'olives.....	25 —
Oxalate d'étain.....	20 —
Eau.....	65 —

<i>Bleu clair :</i>	
Épaississant à la dextrine.....	400 gr.
Sel d'indigo T.....	20 —
Bisulfite à 38° B.....	30 —
Lessive de soude à 40° B.....	550 —

On imprime sur tissu huilé, on sèche, on vaporise pendant 1 heure, on passe à la craie, on lave, on acidifie, on savonne et on lave.

2. Dessins bleu clair et bleu foncé sur fond blanc :

<i>Bleu foncé :</i>	
Épaississant à l'amidon acide.....	600 gr.
Bleu d'alizarine S.....	50 —
Eau.....	250 —
Acétate de nickel à 8° B.....	100 —

*Bleu clair :*  
Comme dans l'exemple 1.

On imprime et on traite comme plus haut.

3. Dessins bleu-violet sur fond blanc :

<i>Violet :</i>	
Épaississant d'amidon acide.....	440 gr.
Pâte de gallocyanine à 20 p. 100.....	400 —
Huile pour rouge turc.....	100 —
Acétate de chaux à 14° B.....	40 —
Prussiate jaune de potasse.....	20 —

<i>Bleu :</i>	
Épaississant à la dextrine.....	400 gr.
Pâte d'indigo à 20 p. 100.....	40 —
Lessive de soude à 40° B.....	550 —
Eau.....	10 —

On imprime sur tissu huilé et on procède pour le reste comme dans l'exemple 1.

4. Dessin bleu sur fond rouge :

<i>Bleu :</i>	
Épaississant à la dextrine.....	250 gr.
Sel d'indigo T.....	40 —
Bisulfite à 38° B.....	60 —
Lessive de soude à 45° B.....	550 —
Eau.....	100 —

On imprime sur tissu teint en rouge turc, le reste comme plus haut.

**Noir d'aniline.** — On imprime un mélange, épaissi avec de l'empois d'amidon, de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de potassium et de sulfure de cuivre. Les tissus imprimés sont portés dans l'étente chaude, local humide chauffé à 30° environ (p. 413), où se produit d'abord l'oxydation du sulfure de cuivre et dans la même proportion celle de l'aniline, qui est ainsi transformée en noir d'aniline. Dans ces derniers temps, on a remplacé le sulfure de cuivre par des combinaisons du vanadium (acide vanadique, chlorure de vanadium); les prussiates de potasse jaune et rouge sont également employés dans le même but. On imprime un mélange de ces sels avec le sel d'aniline et du chlorate de potassium et on développe dans l'étente chaude. La formation du noir aux dépens des solutions d'aniline avec le chlorate et des sels métalliques n'a lieu que lorsque les premières renferment un grand excès d'acide. Mais dans l'impression des tissus, les excès d'acides minéraux doivent être rigoureusement évités, parce que plus tard, lors de l'exposition dans l'étente chaude, ils amènent la destruction des fibres. C'est pour cela qu'on emploie généralement un excès d'aniline libre et fréquemment aussi on remplace une partie de chlorhydrate d'aniline par le tartrate. Un pareil mélange, même abandonné pendant longtemps à lui-même, ne forme pas de noir d'aniline; celui-ci ne se produit que lorsque la masse s'est desséchée jusqu'à un certain degré sur la fibre textile. Le noir obtenu est transformé lors du traitement avec l'acide en le sel vert foncé. Pour le noir produit sur la fibre ce *verdissement* est un grand inconvénient, mais il peut être généralement évité par une oxydation énergique et un chromatage subséquent.

Le noir d'aniline est *rongé pour blanc* avec : 10 kg. d'amidon grillé cuits avec 6 litres d'eau et 16 kg. d'acétate de calcium à 16° B. et ensuite additionnés de 5 kg. d'acétate de sodium et 5 kg. de lessive de soude à 22° B. Il est *rongé pour jaune* avec : 10 kg. de jaune de chrome (en pâte), 6 kg. d'eau albumineuse, 2 kg. d'acétate de sodium, 0,3 kg. de lessive de soude à 20°, et pour *rouge* avec : 16 kg. de cinabre, 2 kg. de glycérine, 2 kg. d'acétate de sodium, 8 kg. d'eau albumineuse.

Block (1896) recommande le *sulfocyanure d'étain* comme rongeur et réservage sur couleur à l'albumine :

Sel d'étain.....	3 500 gr.
Sulfocyanure de potassium.....	2 800 —
Eau.....	7 litres
Dextrine.....	8 kg.

On sèche et on ajoute :

Sulfate de zinc.....	2 250 gr.
----------------------	-----------

#### Enlèvements colorés sur noir d'aniline.

##### Préparation pour noir d'aniline.

Prussiate jaune de potasse.....	130 gr.
Eau.....	500 cm <sup>3</sup>
Chlorate de soude.....	72 gr.
Eau.....	500 cm <sup>3</sup>
Sel d'aniline.....	220 gr.
Eau.....	500 cm <sup>3</sup>

Porter le volume à 2,4 litres.

*Rongeant proprement dit :*

Acétate de magnésie à 30° B.....	1 800 gr.
Dextrine (dissoudre à une douce chaleur au bain-marie).....	1 800 —
Glycérine à 28° B.....	160 cm <sup>3</sup>
Acétate de zinc à 22° B.....	840 —
Pâte de blanc de zinc.....	1 200 gr.

*Couleur-rongeant :*

Dissoudre la matière colorante dans

Eau bouillante.....	80 cm <sup>3</sup>
---------------------	--------------------

et ajouter ensuite :

Rongeant proprement dit.....	340 gr.
------------------------------	---------

Imprimer, passer au Mather-Platt, passer au large à 40° dans 5 gr. de soude calcinée et 5 gr. de savon de Marseille par litre, laver, sécher, apprêter.

**Couleurs glacées.** — Pour ronger en blanc et en couleur la *paranitraniline* teinte ou le rouge azophore, on l'imprime avec des couleurs-rongeants convenablement épaissies, on fait un court vaporisage, on passe en bain acide (acide chlorhydrique à 1-2° B.), on lave et sèche. La durée du vaporisage est de 5 à 10 minutes. Des expériences effectuées en grand ont montré qu'un énergique vaporisage dans l'appareil Mather-Platt est ce qu'il y a de plus avantageux après l'étendage de la marchandise dans l'étente chaude.

*Rongeant blanc :*

Amidon de froment en poudre fine.....	40 gr.	} Chauffer au bain-marie dans un vase émaillé, brasser à froid et passer.
Dextrine.....	20 —	
Rongeant blanc PN.....	1 000 —	

*Rongeant jaune :*

Poudre d'amidon de froment.....	50 gr.
Dextrine.....	30 —
Rongeant jaune PN.....	1 000 —

*Rongeant vert :*

Poudre d'amidon de froment.....	50 gr.
Dextrine.....	30 —
Rongeant bleu PN.....	800 —
Rongeant jaune PN.....	200 —

*Rongeant bleu :*

Poudre d'amidon de froment.....	50 gr.
Dextrine.....	30 —
Rongeant bleu PN.....	1 000 —

*Réserve blanche :*

300 gr. de sulfite de potassium cristallisé sont dissous dans  
750 gr. d'eau de gomme épaisse préparée par chauffage au bain-marie.

*Fond de naphtol pour rouge :*

Naphtol R.....	250 gr.
Lessive de soude à 22° B.....	500 cm <sup>3</sup>
Huile pour rouge turc.....	750 gr.
Dans 10 litres.	

*Fond de naphtol pour bleu :*

β-Naphtol.....	200 gr.
Lessive de soude à 22° B.....	360 cm <sup>3</sup> .
Ricinoléate d'ammonium.....	800 gr.
Acétate de sodium cristallisé.....	150 —
Dans 10 litres.	

*Bain de teinture rouge :*

- 560 gr. de rouge azophore PN sont dissous dans 4 litres d'eau. On filtre, on lave le faible résidu avec 2 litres d'eau, on ajoute en agitant un mélange de :  
 250 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 22° B. et  
 2 750 — d'eau et on épaissit ensuite la teinture avec 1 litre d'épaississant à l'amidon de froment et à la gomme adragante.

*Bain de teinture bleu :*

- 83 gr. de sel de dianisidine sont dissous dans  
 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 22° B. et  
 1 500 — d'eau chaude; on ajoute ensuite 3 kg. de glace et en agitant bien  
 140 — de solution d'azotite de soude (à 290 gr. par litre). Au bout de 20 minutes, on ajoute  
 200 — de solution de bichlorure de cuivre à 40° B., on étend avec de l'eau à 9 litres et avant la teinture on épaissit avec 1 litre d'épaississant à l'amidon de froment et à la gomme adragante renfermant de l'acide acétique.

Pour l'enlèvement blanc et coloré du rouge de nitraniline et d'autres couleurs azoïques insolubles, les HÖCHSTER FARBWERKE (1898) impriment des couleurs-rongeants contenant des dissolvants de la couleur azoïque insoluble à ronger et comme agents réducteurs des sels stanneux et ils font agir les rongeurs de la manière ordinaire par vaporisation. On emploie comme dissolvants : des glycérides d'acides volatils et non volatils, par exemple, les acétines, les chlorhydrines, les tartrines, les tartracétines, les alcools difficilement volatils (par exemple, l'alcool amylique, la glycérine), des acides organiques, par exemple l'acide lévulique, l'acide diéthyltartrique et des esters d'acides organiques, par exemple, l'ester lévulique, l'ester triéthylcitrique.

Pour le *réservage* de couleurs nitrosées sous rouge de paraniline, on imprime, d'après l'indication des mêmes fabriques (1899), la couleur nitrosée sur marchandise apprêtée au  $\beta$ -naphthol, on vaporise 1 minute à 1 minute 1/2 dans l'appareil Mather-Platt, afin de développer le bleu, on teint au foulard (fig. 848) avec le bain diazo, on lave, on passe dans un bain d'émétique, on lave et savonne à fond. Pour obtenir des couleurs vives et bien réservées, on fait passer la marchandise imprimée et vaporisée, l'endroit tourné par en haut, directement sous les rouleaux sans traverser le bain de teinture qui se trouve dans l'auge. Le bain de développement est amené par le sac sans fin qui circule sur deux rouleaux conducteurs dans l'auge et entre les deux cylindres non bombés. Le sac doit toujours être fortement tendu et sans plis et il doit être fait avec du feutre très épais. Il fournit assez de bain de développement pour que des tissus même très épais, lainés des deux côtés, puissent être teints également dans toute leur épaisseur. Les réserves sont après le vaporisation déjà si bien fixées qu'elles ne déchargent pas sur les rouleaux presseurs, pas plus qu'elles ne salissent le bain de développement par suite de la chute de matière colorante. Lorsque la marchandise a quitté le bain de teinture, on en laisse tomber quelques mètres dans l'air pour achever le développement du

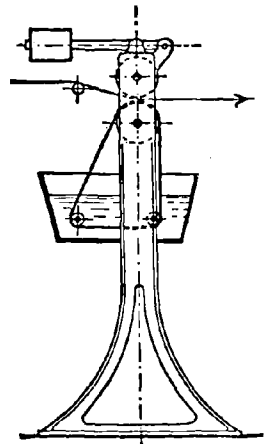


Fig. 848. — Foulard.

rouge et elle passe ensuite directement dans une cuve à laver avec rouleaux, qui est munie de tubes injecteurs, afin d'éliminer par lavage la combinaison diazoïque en excès. Après un lavage convenable, on passe à la manière ordinaire en bain d'émétique, on lave bien et on savonne à 60° pendant 10 minutes environ. La base nitrosée M peut être employée seule ou avec de l'oxynaphtol. Dans le premier cas, la formation du bleu a lieu avec le  $\beta$ -naphtol et alors il est convenable d'aviver le bleu par une addition de petites quantités de violet et de bleu de méthylène. Avec l'oxynaphtol, on obtient des tons très vifs analogues à l'indigo, que l'on peut aussi modifier à son gré. Si avec le bleu nitrosé on combine l'auramine et le vert brillant, on obtient une teinte olive vive.

*Composition pour fond de naphtol :*

$\beta$ -Naphtol R.....	250 gr.
Lessive de soude à 22° B.....	500 cm <sup>3</sup>
Savon para PN.....	200 gr.

Pour 10 litres.

*Bain de développement :*

140 gr. de paranitraniline extra sont diazotés, la solution diazoïque est additionnée de 300 — d'acétate de sodium cristallisé et le volume est porté à 10 litres avec de l'eau.

*Réserve bleue :*

300 gr. de base nitrosée M en pâte à 50 p. 100	} Chauffer légèrement.
460 cm <sup>3</sup> d'eau	
160 gr. d'acide oxalique cristallisé.	} Chauffer légèrement.
600 — de solution aqueuse de tanin 1 : 1	
6 000 — d'épaississant acide à l'amidon	} Chauffer légèrement.
180 — d'oxynaphtol	
160 — d'acide oxalique cristallisé	} Chauffer légèrement.
1 600 cm <sup>3</sup> d'eau	
25 gr. de violet cristallisé O	} Chauffer légèrement.
15 — de bleu de méthylène DB pat.	
400 cm <sup>3</sup> d'eau	} Chauffer légèrement.
100 — d'acide acétique à 8° B.	
<hr/> 10 kg.	

Pour l'enlevage du rouge de paraniline, CASELLA ET C<sup>ie</sup> (1898) recommandent un nouveau rongeur au sel d'étain, qui donnerait de très bons résultats pour les enlevages blanc et colorés du rouge en question et qui offre la propriété de ronger en même temps les couleurs de diamine teintes avec lui. La fibre ne serait pas attaquée. On teint en apprêtant le tissu au  $\beta$ -naphtol et développant avec le nitrazol C (ou la paranitraniline C diazotée à la manière ordinaire).

*Composition pour fond de  $\beta$ -naphtol :*

$\beta$ -Naphtol.....	22,5 gr.
Sel à nuancer.....	2,5 —

Pour 1 litre :

*Bain de développement de nitrazol :*

80 gr. de nitrazol C pour 1 litre sont dissous avec addition de 40 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 20° B. et 35 gr. d'acétate de soude dans 95 cm<sup>3</sup> d'eau.



*Enlevages :*

1. *Blanc : rongean*t PC.

585 gr. de rongean proprement dit sont mélangés avec  
 310 — de sel d'étain et incorporés dans  
 200 — de solution de gomme 1 : 1.

*Rongean proprement dit :*

200 gr. d'amidon de froment sont cuits pendant quelques instants avec  
 1 100 cm<sup>3</sup> d'acétate d'ammonium à 11° B;

Et après refroidissement, on ajoute :

830 gr. de sel d'étain et  
 100 — d'acide citrique.

Après l'impression, vaporiser 5 minutes ou passer deux fois au Mather-Platt, acidifier dans un bain d'acide chlorhydrique à 0°,25 B., laver et savonner.

2. Des enlevages *colorés* peuvent être obtenus par addition aux rongeans précédents de matières colorantes basiques appropriées.

Dissoudre :

32 gr. de matière colorante dans  
 120 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 7°,5 B.; chauffer avec  
 60 gr. de solution de gomme 1 : 1, ajouter après refroidissement  
 60 — de solution de tannin et  
 500 — de rongean PC.

*Solution de tannin :*

Dissoudre :

1 partie de tannin dans  
 1 — d'acide acétique à 7°,5 B. et ajouter  
 1 — de glycérine.

Après l'impression, vaporiser pendant 5 minutes ou passer au Mather-Platt; passer ensuite dans un bain d'antimoine (10 gr. de sel d'antimoine par litre, laver et savonner).

*Réserves sous rouge de paraniline.* — RICHARD (1901) mordance avec le mélange suivant :

β-Naphtol R.....	3 125 gr.
Soude caustique à 22°.....	6 250 —
Savon.....	6 250 —

Pour 1 hectolitre. On sèche au hotflue et on imprime les réserves.

*Réserve verte :*

Vert solide vapeur (Thann).....	1 750 gr.
Mordant pour vert.....	1 100 —
Thioflavine T.....	500 —
Epaississant à l'amidon et à l'adragante.....	8 910 —
Sulfate de potassium à 45° B.....	900 cm <sup>3</sup>

*Réserve noire :*

Vert solide vapeur.....	3 500 gr.
Mordant pour vert.....	2 880 —
Violet 90.....	840 —
Epaississant.....	8 120 —

*Réserve bleu clair :*

Bleu de chrome (Bayer).....	2 000 gr.
Acétate de chrome.....	4 000 —
Epaississant.....	10 lit.
Sulfite de calcium.....	6 000 gr.

*Réserve bleu foncé :*

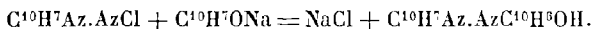
Bleu d'alizarine SB.....	2 000 gr.
Acétate de chrome.....	3 000 —
Epaississant.....	10 lit.
Sulfite de potassium.....	3 000 gr.

*Réserve de tanin sous couleurs glacées.* - - KÜCHLIN (1899) imprime pour le blanc sur coton non préparé 250 gr. de tanin par litre; pour jaune, bleu, vert on ajoute des couleurs basiques, et pour noir un noir vapeur de campêche. Ensuite, on vaporise pendant 2 heures, on plaque avec deux rouleaux à l'aide de naphтол (pour rouge et bordeaux), on sèche et on teint avec p-nitrodiazobenzène pour rouge, ou avec diazonaphtaline pour bordeaux. Après la teinture, on lave, on savonne à 60° pendant 1/4 d'heure, on lave de nouveau et on sèche.

Une des couleurs glacées les plus usitées et les plus anciennes est le rouge bordeaux, qui se forme aux dépens de l' $\alpha$ -naphtylamine et du  $\beta$ -naphтол. L' $\alpha$ -naphtylamine est diazotée (en prenant la précaution de refroidir) :



et cette combinaison diazoïque est imprimée sur le tissu plaqué avec  $\beta$ -naphтол-sodium :



Parmi les nombreuses combinaisons des différentes amines avec le  $\beta$ -naphтол, les suivantes ont donné de bons résultats : la combinaison de la p-toluidine qui fournit un beau jaune-orangé, celles de la m-nitraniline, de l' $\alpha$ -naphtylamine et de la  $\beta$ -naphtylamine, qui donnent respectivement un jaune rougeâtre vif, un rouge bordeaux et un rouge turc. Si, au lieu du  $\beta$ -naphтол, on emploie pour l'imprégnation l' $\alpha$ -naphтол, on obtient une série d'autres nuances, qui cependant tirent toutes sur le brunâtre, et on peut de même mélanger les combinaisons diazoïques en différentes proportions, suivant le ton désiré; on obtient, par exemple, avec la  $\alpha$ -naphtylamine, la  $\beta$ -naphtylamine et le  $\beta$ -naphтол de beaux rouges cerise.

Les HÖCHSTER FARBWERKE (1898) produisent avec des diamidocarbazols diazotés, avec ou sans addition de sels de cuivre, des colorations variant du brun au brun-noir : 20 gr. de diamidocarbazol sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 21° B. et 100 cm<sup>3</sup> d'eau chaude. La solution étant refroidie, on y ajoute 200 gr. de glace, puis 30 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 22° B. et 52 cm<sup>3</sup> de solution d'azotite de sodium (290 : 1000), on filtre et on porte le volume à 500 cm<sup>3</sup>. — On dissout dans 1 litre d'eau 160 gr. de bichlorure de cuivre cristallisé, 42,6 gr. d'acétate de cuivre cristallisé, 80 gr. d'azotite de sodium et 66 gr. d'acide acétique à 8° B. — Couleur pour impression I : 500 gr. de mucilage de gomme adragante (60 : 1000), 500 cm<sup>3</sup> de solution diazoïque et 50 gr. d'acétate de sodium. Couleur pour impression II : 400 gr. de mucilage de gomme adragante (60 : 1000), 500 cm<sup>3</sup> de solution

diazoïque, 100 cm<sup>3</sup> de solution de cuivre et 50 gr. d'acétate de sodium. — Fond de naphтол : 30 gr. de β-naphтол, 50 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 22° B. et 30 gr. de ricinoléate de sodium. — Les couleurs I et II sont imprimées sur le tissu préparé avec le fond de naphтол et celui-là est ensuite lavé.

**Autres couleurs d'impression.** — On emploie pour le *bleu d'alizarine* 120 gr. d'une solution contenant par litre 100 gr. d'amidon, 15 à 20 gr. de bleu d'alizarine S et 30 à 40 gr. de solution d'acétate de chrome (à 10° B.). A la place de l'amidon, on peut aussi employer comme épaississant de l'adragante ou de la gomme. Le tissu *imprimé* est vaporisé pendant 10 à 15 minutes sans pression, ce qui développe le bleu complètement. Le tissu est lavé, savonné et séché. Lorsqu'on se sert de la combinaison bisulfite du bleu d'alizarine, la couleur est complètement utilisée. La coloration bleue produite est extrêmement résistante à la lumière, au savon et au chlore. Le bleu d'alizarine soluble a déjà en réalité presque complètement supplanté l'indigo.

*Vert d'alizarine S pour l'impression des indiennes.* — 200 gr. de vert d'alizarine (à 18° B.), avec 2 cm<sup>3</sup> d'acétate de chrome à 20° B. et 750 gr. d'épaississant à l'amidon, donnent un vert foncé. — On imprime avec 100 gr. de vert d'alizarine S (18° B.), 25 gr. d'acétate de chrome (20° B.) et 875 gr. d'épaississant à l'amidon, on sèche, on vaporise une heure sans pression, on savonne à 75° dans une solution de savon à 0,3 p. 100, on lave et sèche.

Lorsqu'on se sert de la *gallocyanine* (de l'acide gallique), on cuit pour couleur d'impression :

150	gr. d'amidon de froment,
1	lit. de pâte de gallocyanine,
0,75	— de mucilage de gomme adragante,
0,25	— d'acide acétique à 7° B. et
0,25	— d'huile pour rouge ture.

Après le refroidissement, on ajoute 1/8 de litre d'acétate de chrome à 20° B. et 60 gr. de prussiate jaune de potasse. Cette couleur est imprimée, vaporisée et ensuite traitée à la manière ordinaire.

D'après l'indication des HÖCHSTER FARBWERKE (1898), le *bleu nitrosé* MRS résiste bien à une ébullition d'un quart d'heure avec une solution contenant par litre 2 gr. de savon et 0,5 gr. de carbonate sodique. L'aptitude au réservage du nouveau bleu est également très bonne. On l'obtient en employant la résorcine à la place de la dioxynaphtaline (oxynaphtol) ou du naphтол en combinaison avec la nitrosodiméthylaniline. (La diéthyl et l'éthylbenzaniline sont moins convenables.) On peut nuancer le bleu en mélangeant la résorcine avec de la dioxynaphtaline ou du naphтол, en ajoutant des matières colorantes bleues et violettes (bleu de méthylène, violet de méthylène, etc.).

Amidon acide.....	6 000 gr.
Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline.....	200 —
Glycérine.....	200 —
{ Oxyphénol (résorcine).....	120 —
{ Acide acétique à 8° B.....	1 000 cm <sup>3</sup>
{ Acide oxalique.....	80 gr.
{ Eau.....	1 800 cm <sup>3</sup>
{ Solution acétique de tannin 1 : 1.....	600 gr.

D'après ROLFFS (1901), on obtient une impression en couleurs à l'aide de colorants basiques sur fond azoïque, en imprimant sur la marchandise préparée avec une solution de naphthol une couleur contenant comme éléments essentiels des solutions épaisses de colorants basiques et de matières tannantes et en outre les additions usitées pour les couleurs au tanin, comme, par exemple, la glycérine ou l'acétine ou l'acide acétyltartrique. Après l'impression de la couleur, la marchandise est vaporisée, puis teinte au foulard dans des solutions de combinaisons diazoïques, après quoi elle est lavée, et elle est ensuite passée dans un bain d'un sel métallique, le mieux dans une solution d'antimoine, et enfin elle est lavée et savonnée. Le chauffage ou le vaporisage peut aussi, dans nombre de cas, être complètement évité, surtout lorsque les couleurs imprimées contiennent une solution concentrée de la matière colorante. La dessiccation de la pâte colorée sur la marchandise, subséquente à l'impression, suffit déjà dans beaucoup de cas pour fixer convenablement la laque formée par le colorant avec le tanin. Celui-ci protège les parties imprimées contre l'action des combinaisons diazoïques sur le naphthol, de sorte que dans ces parties la formation de la couleur azonaphtalique est empêchée. C'est pour cela qu'il est convenable d'introduire dans les couleurs d'impression plus de tanin qu'il n'en faut pour transformer le colorant basique en sa laque avec le tanin. A la place du tanin, on peut aussi employer de l'acide gallique, du pyrogallol, de l'acide salicylique ou des composés ayant une action analogue. Les formules de couleurs d'impression suivantes ont donné de bons résultats :

I. Colorant basique.....	600 gr.
Acide acétique à 7° B.....	5 000 —
Acétine.....	600 —
Acide tartrique.....	50 —
Tanin.....	1 250 —
Epaississant acide à l'amidon.....	7 500 —
	<hr/>
	15 000 gr.
II. Colorant basique.....	450 gr.
Acide acétique à 7° B.....	3 150 —
Glycérine.....	375 —
Acide éthyrtartrique.....	750 —
Tanin.....	900 —
Epaississant acide à l'amidon.....	9 375 —
	<hr/>
	15 000 gr.

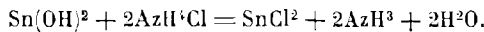
L'impression de l'indanthrène sur coton peut être effectuée par impression d'indanthrène S avec une lessive de soude caustique et du protoxyde d'étain et vaporisage subséquent; en outre, par impression d'indanthrène S avec du sulfate de fer et du sel d'étain et passage subséquent dans une lessive de soude. — On imprime le tissu (qu'il est convenable d'huiler préalablement) avec une couleur ainsi composée :

Indanthrène S.....	100 gr.
Pâte de protoxyde d'étain à 50 p. 100.....	40 —
(ou 20 gr. de sel d'étain dissous dans 20 gr. d'eau.)	
Lessive de soude à 45° B.....	550 —
Epaississant.....	310 —

On sèche et, dans un appareil à vaporiser l'indigo, on vaporise pendant 5 à

10 minutes avec de la vapeur humide et exempté d'air; pour terminer, on lave et savonne.

Les *enlevages d'étain* usuels sur colorations produites avec des *matières colorantes diamminées* sont les rongeurs d'étain acides (acétate de protoxyde d'étain) et les rongeurs basiques du même métal (hydrate de protoxyde d'étain et chlorure d'ammonium). Le pouvoir rongeur de l'acétate d'étain est insuffisant et ce composé ne peut être employé pour enlèvement en couleur que dans les cas où un long vaporisation est nécessaire, tandis qu'il ne donne des résultats suffisants pour les enlevages blancs qu'en combinaison avec le sel d'étain et l'acétate de soude. Mais, comme on le sait, le blanc qui peut être ainsi produit devient jaune à la suite d'un long vaporisation. L'action du rongeur d'étain alcalin qui permet un long vaporisation, sans jaunir le blanc, repose sur la réaction qui se produit à chaud entre le protoxyde d'étain et le chlorure d'ammonium, réaction qui donne naissance à du chlorure stanneux et à de l'ammoniaque :



La formation graduelle du sel d'étain, avec mise en liberté d'ammoniaque, exclut toute action nuisible du sel stanneux sur la fibre.

D'après POMERANZ (1898), le rongeur d'étain suivant a donné d'excellents résultats :

Amidon blanc.....	90 parties.
Amidon légèrement grillé.....	30 —
Acétate de protoxyde d'étain à 30° B.....	500 —
Chlorure d'ammonium.....	110 —
Acide acétique à 80° B.....	120 —
Sel de Glauber cristallisé.....	50 —
Citrate d'ammonium.....	100 —

*Acétate de protoxyde d'étain à 30° B :*

- 475 gr. de soude Solvay sont dissous dans
- 2,5 lit. d'eau, puis on ajoute par portions
- 1 kg. de sel d'étain dissous dans
- 2,5 lit. d'eau.

Le précipité blanc qui se forme au début, devient peu à peu plus foncé et enfin brunâtre; il se produit du protoxyde d'étain, qui, séparé par filtration, est dissous dans 2 litres d'acide acétique à 8° B. La solution jaune vineux marque 30° B. — Pour préparer le *citrate d'ammonium* à 24° B., on neutralise une solution d'acide citrique à 30° B. avec de l'ammoniaque à 26 p. 100.

*Impression par enlèvement sur tissu de coton.* — D'après STEIN (1899), on foularde avec un mordant d'alumine, on teint avec 10 p. 100 d'héliotrope d'alizarine R en pâte (BAYER) et on ronge avec :

113 gr. d'amidon de froment et
371 — de mucilage de gomme adragante à 65 : 1000 sont cuits avec
311 — d'eau et
60 — de chlorate de soude; au mélange tiède on ajoute
7 — de ferricyanure de potassium en poudre et lorsqu'il est froid
130 — de solution d'acide citrique à 5° B.
<hr style="width: 10%; margin-left: 0;"/>
1000 gr.

On vaporise 1/2 heure sans pression, on lave, savonne, lave de nouveau et sèche.

*Couleurs basiques rongées avec le sulfite de potassium.* — D'après l'indication des ELBERFELDER FARBENFABRIKEN (1898), l'auramine II, le bleu de méthylène BB, le bleu turquoise BB, G, le vert de méthyle, la fuchsine diamant, la pyronine G, la rhodamine B, G, S, le vert de Chine, le vert nouveau BI, etc. peuvent ronger avec le sulfite de potassium; les couleurs suivantes conviennent pour l'enlevage coloré : rouge d'induline B, G, rouge de rhoduline brillant B, safranine FF extra. Rongeant de sulfite de potassium :

Sulfite de potassium à 45° B.....	550 gr.
Dextrine.....	220 —
Eau.....	100 —
Acétate de soude.....	130 —
Lessive de soude à 40° B.....	50 cm <sup>3</sup>

*Enlevage par le chlore de couleurs au tanin.* — Le tissu de coton blanchi est mordancé d'abord au jigger (p. 412) à 60° avec du tanin et ensuite à froid avec de l'émétique ou un autre sel d'antimoine convenable, après quoi il est teint avec la matière colorante. On imprime les pièces séchées avec le rongeur chloré convenablement coupé, on sèche très bien, mais pas entièrement, et on vaporise au Mather-Platt avec de l'eau aussi chaude que possible, pendant 1 à 3 minutes. On passe ensuite pendant 1/2 minute la marchandise vaporisée dans un bain tiède (45°) de carbonate sodique (5 gr. par litre), on lave à fond, on sèche et si c'est utile on traite encore par le chlore sec.

*Rongeant de chlore :*

220 gr. de dextrine sont délayés avec	
50 — d'eau dans	
560 — de chlorate d'alumine à 15° B. en chauffant un peu au bain-marie, et au mélange froid on ajoute	
150 — de chlorate de soude et	
20 — de prussiate rouge de potasse.	

*Chlorate d'alumine :*

I. {	400 gr. de sulfate d'alumine sont dissous dans
	260 — d'eau chaude;
II. {	600 — de chlorate de baryum cristallisé sont dissous dans
	700 — d'eau bouillante

On laisse refroidir un peu les deux dissolutions, on les mélange, on refroidit et par filtration on sépare le chlorate d'alumine dissous d'avec le précipité barytique. On étend ensuite avec de l'eau à 25° B.

D'après KALLE (1901), pour l'enlevage sur la fibre de matières colorantes fixées, on imprime le tissu teint avec une couleur-rongeant contenant comme rongeur de la poudre d'aluminium et un sulfite (de préférence du bisulfite de potassium) et ensuite on vaporise. — I. Sur un tissu de soie teint à la manière ordinaire avec 5 p. 100 d'écarlate pour drap, on imprime le *rongeur blanc* suivant :

250 gr. d'épaississant à la british gum sont bouillis avec
250 — d'eau et délayés après refroidissement avec
200 — de bisulfite de potassium et
30 — de poudre d'aluminium.

Après l'impression, on vaporise 5 à 10 minutes et on lave; on obtient ainsi un dessin blanc sur fond rouge. — II. Sur un tissu de coton teint à la manière ordinaire avec 2 p. 100 de bleu de naphthamine 5 B, on imprime le mordant blanc indiqué dans l'exemple I, on vaporise 10 minutes et on lave. On obtient un dessin blanc sur fond bleu. — III. Sur une pièce de laine teinte à la manière ordinaire avec 3 p. 100 d'écarlate solide B, on imprime le mordant blanc indiqué dans l'exemple I. Après vaporisation et lavage, on obtient un dessin blanc sur fond rouge. — IV. Sur une pièce de coton, qui a été préalablement teinte avec 3 p. 100 de bleu de naphthamine 2 B, on imprime le *rongeant colorant* suivant :

- 30 gr. de chromine G sont dissous dans
- 490 — d'eau, puis épaissis avec
- 250 — de british gum et ensuite délayés avec
- 200 — de bisulfite de potassium et
- 30 — de poudre d'aluminium.

Après l'impression, on vaporise 20 minutes et on lave. On obtient un dessin jaune sur fond bleu.

Sur *marchandise mercerisée*, on peut obtenir de très beaux effets par impression de petites figures en noir d'aniline et teinture subséquente en couleurs de benzidine. Les tons mode suivants sont recommandés pour teinture sur petites figures en noir d'aniline sur pièces de coton mercerisé :

Saumon.		Vert de mer.	
Chrysophénine.....	0,087 p. 100	Benzo-bleu brillant 6 B.....	0,20 p. 100
Orange-Congo G.....	0,080 —	Chrysophénine.....	0,08 —
Géranine G.....	0,040 —	Sel de Glauber.....	10,00 —
Sel de Glauber.....	10,000 —		
Gris mode.		Mode.	
Benzo-bleu brillant 6B.....	0,20 p. 100	Benzo-brun NB.....	0,20 p. 100
Géranine brillante B.....	0,04 —	Benzo-noir solide.....	0,04 —
Sel de Glauber.....	10,00 —	Sel de Glauber.....	10,00 —
Vert-jaune.		Gris-bleu mode.	
Chrysophénine.....	0,20 p. 100	Benzo-noir solide.....	0,20 p. 100
Benzo-bleu brillant 6 B.....	0,05 —	Benzo-bleu-noir 5 G.....	0,07 —
Sel de Glauber.....	10,00 —	Sel de Glauber.....	10,00 —

**Impression sur laine.** — D'après CASSELLA (1899), les pièces sont blanchies au moyen du peroxyde d'hydrogène; la marchandise est passée au large dans le bain de blanchiment, contenant, suivant la pureté désirée du *blanc*, du peroxyde d'hydrogène à 12 vol. étendu de 2 à 10 parties d'eau. Après le passage, on abandonne à elle-même la marchandise roulée pendant 24 heures, après quoi elle est lavée, puis traitée dans un bain de bisulfite de sodium à 38° B. étendu de 2 à 10 parties d'eau; au sortir de ce bain, la pièce est roulée et abandonnée encore quelque temps à elle-même, elle est ensuite acidifiée et lavée. Pour le chlorage il est effectué dans un bain avec chlorure de chaux et acide. Ce bain renferme, pour 20 hectolitres d'eau, 40 litres de solution de chlorure de chaux à 7° B. et 20 litres d'acide chlorhydrique à 19° B. Après chaque pièce, le bain est remonté avec 2,5 litres de solution de chlorure de chaux à 7° B. et 1,5 litre d'acide chlorhydrique à 19° B.

étendu avec 1,5 litre d'eau. Après le passage, la marchandise est lavée et séchée. L'impression a lieu suivant la manière généralement usitée. Après l'impression, la marchandise est d'abord roulée avec des toiles légèrement mouillées, puis elle est ainsi abandonnée à elle-même, si on le juge convenable, pendant un certain temps et, après avoir été développée, elle est vaporisée pendant 1 heure avec ou sans pression; le vaporisage effectué, on lave et sèche. — Pour l'impression en noir sur rouge, on emploie du noir-bleu de naphthol et on nuance avec le vert acide. Les pièces préparées au chlore sont teintes humides, telles qu'elles sortent de la préparation, avec 2 p. 100 de cochenille brillante 4 R et 10 p. 100 de préparation de crème de tartre.

*Couleur d'impression :*

45 gr. de noir-bleu de naphthol et
30 gr. de vert acide extra concentré sont dissous dans
340 cm <sup>3</sup> d'eau, puis bouillis avec
240 gr. de dextrine; on ajoute ensuite
15 — d'oxalate d'ammonium et après refroidissement
30 — d'acide oxalique dissous dans
120 cm <sup>3</sup> d'eau.
<hr/>
1000 gr.

*Mordant blanc EZII :*

660 cm <sup>3</sup> d'acétate d'étain à 18° B.
180 gr. d'amidon de froment,
240 — de dextrine blanche et
36 — d'acide citrique sont bouillis ensemble; on ajoute ensuite
360 — de sel d'étain et après refroidissement
45 — d'acétate de soude.

Après l'impression, on vaporise pendant 10 minutes environ et on lave.

Pour l'enlevage en couleur on emploie, par exemple, le rongeur d'acétate d'étain EI, obtenu par coction de :

150 gr. d'amidon de froment et
45 — de dextrine avec
600 cm <sup>3</sup> d'acétate d'étain à 18° B.

Après l'impression, on vaporise 1 heure sans pression et on lave.

Pour l'impression de la soie, les couleurs basiques, de même que les couleurs acides et les couleurs pour mordants, à cause de leur pureté et de leurs tons brillants, ont à peu près complètement supplanté les matières colorantes naturelles. La fixation a lieu par vaporisage. Comme épaississants, on emploie la farine, l'amidon, la dextrine blanche, la dextrine jaune et les gommes (ces dernières sont généralement les épaississants les plus employés). Les matières colorantes basiques dérivées de l'aniline sont dissoutes avec un peu d'acide acétique ou tartrique, puis elles sont épaissies avec de la gomme et ensuite imprimées, vaporisées pendant une heure et lavées. S'il s'agit de matières colorantes difficilement solubles, on ajoute aussi un peu d'alcool et du carbonate de soude, et avec celles qui sont difficiles à éliminer, on ajoute de la glycérine. Les couleurs de résorcine, comme l'éosine, la rhodamine, le rose Bengale, etc., sont dissoutes avec de la gomme, puis mélangées avec un peu d'acide acétique ou d'alcool et de l'alun et traitées de la même manière que les colorants basiques. Les couleurs acides, aussi bien les colorants azoïques que ceux des groupes



de la benzidine et de la rosaniline, sont épaissies avec de l'amidon ou de la gomme et acidifiées par l'acide sulfurique ou oxalique.

**Essais des tissus teints et imprimés.** — PERGER, HUMMEL, LEHNE, KITSCHOLT ont décrit des procédés pour l'essai de la *solidité à la lumière*. D'après SCHEURER (1898 et 1899), il faut, pour obtenir un type pour des expériences relatives à l'action de la lumière, observer les conditions suivantes : 1. Choix d'une fibre de composition toujours égale, qui ne donne pas lieu à des phénomènes secondaires. Le coton est la fibre la plus convenable pour cela, la laine doit être exclue. 2. Choix d'une matière colorante teignant directement. Les mordants donnent suivant leur nature et leur qualité des différences trop sensibles; un excès de mordant augmente en général la solidité. La couleur choisie doit posséder une solidité moyenne. C'est pour cela que SCHEURER a choisi comme couleur l'indigo en trois intensités : bleu foncé, bleu moyen, bleu clair. *Solide* correspond à une teinture en cuve de 4 passages, *demi-solide* à une teinture de 2 passages, *moins solide* à une teinture d'un seul passage, *pas solide* à tout ce qui est moins solide que la teinture en cuve nommée en dernier lieu. On donne la dénomination de *solides* aux colorants donnant une teinture claire aussi solide que celle de la cuve foncée. A cette catégorie appartient, par exemple, le rouge d'alizarine sur mordant d'alumine. La plupart des matières colorantes, y compris l'indigo lui-même, ne correspondent pas à ce degré de solidité.

LENZ, MARTINON, HUMMEL et LEPETIT ont indiqué des procédés permettant de reconnaître les matières colorantes sur la fibre. HUMMEL et LEPETIT emploient comme réactifs : l'acide sulfurique à 66° B., l'acide chlorhydrique à 21° B., la lessive de soude à 10 p. 100, l'ammoniaque concentrée, parties égales d'acide chlorhydrique concentré et de chlorure stanneux.

Pour l'essai de la *solidité au frottement*, on frotte le tissu sur du papier blanc. — Pour essayer la *solidité vis-à-vis de la sueur*, on place un échantillon du tissu dans du vinaigre à 0,2 p. 100 et on sèche entre des feuilles de papier-parchemin. — La *solidité au chlore* ou au blanchiment est exigée des couleurs qui sont employées pour orner les linges de table et de toilette qui doivent être blanchis en pièces et ces couleurs doivent par suite résister aux différentes opérations du blanchiment au chlore. L'essai de la solidité au blanchiment est effectué par traitement des échantillons dans le chlorure de chaux et l'acide chlorhydrique. Toutefois, il convient de recommander de soumettre le tissu à une ébullition préalable, parce que maintenant le bleu de cuve et le rouge turc sont fréquemment teints en dessous ou en dessus avec des couleurs de benzidine. Lorsque celles-ci disparaissent aussi dans le bain de chlore, cela fait paraître la couleur beaucoup plus claire qu'on ne devait s'y attendre. Le fil teint est tressé avec une égale quantité de fil blanc et la tresse est bouillie avec de l'eau pendant 1/2 heure à 1 heure. Les couleurs de benzidine se font alors reconnaître par le dégorgement auquel elles donnent lieu. On place ensuite l'échantillon pendant 1 heure 1/2 à 2 heures sur un bain de chlorure de chaux limpide et froid à 20° B., on lave bien et on porte dans de l'acide chlorhydrique étendu (3 gr. d'acide à 20° B. par litre d'eau), on lave encore bien et l'on sèche.

Pour déterminer la teneur en coton dans un fil de laine, on peut suivre le procédé suivant : Dans un gobelet de verre d'une capacité de 1 litre, on place 5 gr. de fil de laine, sur lesquels on verse 200 cm<sup>3</sup> de solution d'hydrate de soude à

10 p. 100; chauffant ensuite le liquide sur une petite flamme, on le porte lentement (en 20 minutes environ) à l'ébullition et on le maintient pendant 15 autres minutes à une douce ébullition. Dans ce temps, la laine est complètement dissoute. Pour le fil de laine apprêté, le traitement par l'hydrate de soude doit être précédé d'un traitement avec de l'acide chlorhydrique à 3 p. 100; l'échantillon soumis à l'essai doit ensuite être lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le papier de tournesol sensible ne soit plus rougi. Après la dissolution de la laine, on filtre le liquide, on dessèche à une douce chaleur et, avant la pesée, on abandonne encore quelque temps au contact de l'air la masse hygroscopique. D'après les expériences de HUNGER, le coton est cependant attaqué par les lessives de soude à 2, 4, 10 p. 100. — KAPFF traite par une lessive de soude à 2 p. 100, LOSSEAU emploie une solution à 4 p. 100 et REMONT une lessive à 1,02 de densité.

*Altérations des teintures substantives sur coton.* — Suivant OSTERFELD (1899), un grand nombre de teintures substantives sur coton s'altèrent lorsque les tissus sont conservés pendant longtemps en magasin. Ces altérations ont en partie leur cause dans le défaut de solidité aux acides ou aux alcalis des matières colorantes employées pour la teinture. Ainsi, on voit des teintures bleues de benzoazurine devenir rouges à la suite d'un séjour prolongé dans un air contenant de l'ammoniaque. On peut cependant faire disparaître ce changement de nuance par un simple lavage avec de l'eau légèrement acidifiée. Avec les matières colorantes sensibles aux acides, comme le rouge Congo et la benzo-purpurine, il se produit aussi des changements de nuance. Dans ce cas, le rouge passe au noir-bleu. Ce phénomène se manifeste, par exemple, lorsque la marchandise teinte avec ces matières colorantes est, pendant un transport sur mer, emmagasinée dans des locaux où les gaz de combustion d'un foyer (acide sulfureux) ont accès. Le même phénomène s'observe aussi lorsque de pareils fils sont ensimés, par exemple, avec de l'amidon et que ce dernier se transforme en produits acides par fermentation. Dans nombre de cas, on peut ramener à l'état normal les marchandises ainsi altérées, en plaçant dans le local où elles se trouvent des capsules contenant de l'ammoniaque, qui revivifie le rouge primitif. — Dans ces derniers temps, on a fréquemment observé, surtout dans la teinture des étoffes mercerisées pour doublures, que, dès que des couleurs claires ou foncées sont obtenues avec un mélange de plusieurs matières colorantes, les pièces, même au bout de huit jours de conservation en magasin, ont changé leur ton soit partout, soit seulement dans les plis, de telle sorte que l'on pourrait admettre que l'un ou l'autre des colorants employés a été complètement détruit par le contact de l'air. Tandis que les couleurs jaunes, violettes, bleues, vertes et noires ne présentent ce phénomène que très rarement ou pas du tout, il se produit fréquemment avec l'orange (orange de toluylène R, ainsi que G), le rouge (benzo-purpurine 1 B, Congo brillant, Congo 4 R, rubis Congo, écarlate de diamine, erica et surtout pourpre de Hesse et pourpre de Hesse brillant), ainsi qu'avec le brun (brun coton, benzo-brun, brun Congo, brun de toluylène). La cause de ce phénomène particulier n'est pas encore connue.

APPRÊT DES FILS ET DES TISSUS

On désigne sous le nom d'*apprêts* les différentes opérations auxquelles on soumet les tissus ou les fils, afin de leur donner un aspect agréable, du brillant, de la roideur, etc., et c'est ce que l'on peut obtenir partiellement à l'aide de traitements purement mécaniques : pressage, lissage entre des cylindres (calandrage), repassage, lainage avec le chardon à foulon, etc. Nombre d'étoffes sont préalablement *grillées*, parce que, par le travail des pièces pendant la teinture, une partie des petites fibrilles et des poils tenus est désagrégée, ce qui donne à la marchandise un aspect bourru et duveteux. Cette opération, désignée aussi sous le nom de *flambage*, est effectuée au moyen de grilleuses (fig. 849), chauffées au coke ou mieux à l'aide de brûleurs à double fente; la marchandise, préalablement bien séchée sur le cylindre, est ordinairement passée par ces appareils 2 ou 3 fois à l'endroit et une fois à l'envers. Le mélange de gaz d'éclairage et d'air qui arrive dans le brûleur doit être réglé de façon qu'il brûle avec une flamme bleu clair, non éclairante et non fuligineuse. Au moyen d'une paire de cylindres à brosses, qui sont aussi adaptés à la machine, les particules de fibres en ignition restées adhérentes sont éteintes.

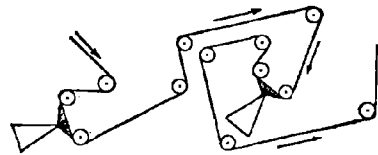


Fig. 849. — Appareil pour le grillage des tissus.

**Gommage.** — Pour imprégner les tissus légers avec une solution de gomme, on charge l'auge de la *machine à gommer* (fig. 850) avec une composition formée de mucilage de gomme adragante, d'amidon, de gélatine, de dextrine, de glycérine, etc. Suivant la roideur que l'on désire donner à la marchandise, on ajoute des quantités plus ou moins grandes de gélatine et de dextrine; de même, la température varie entre 30° et 50°, suivant la sensibilité des couleurs. Une légère addition d'huile d'olives et d'huile de ricin est quelquefois faite à la masse lorsqu'il s'agit de couleurs foncées; cette addition communique au coton la propriété d'acquérir, lors du traitement ultérieur, un plus beau brillant. Le cylindre inférieur plonge dans la masse gommeuse et il transporte celle-ci sur la marchandise passant entre les deux cylindres, l'endroit tourné par en haut, de sorte que le coton n'est qu'humecté. On sèche ensuite la marchandise, en ayant soin de ne pas mettre le côté gommé en contact avec les cylindres sécheurs.

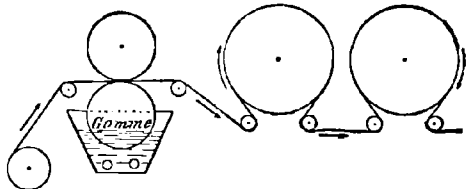


Fig. 850. — Appareil pour le gommage des tissus.

Pour le gommage des étoffes de satin épaisses, la matière gommeuse est déposée directement sur la marchandise. On emploie, par exemple, la composition suivante :

Gomme adragante.....	2 kg. dans 150 lit. d'eau.
Gélatine.....	150 —
Dextrine.....	150 —
Huile de ricin.....	200 —

Après que la masse a été bien cuite, on la passe à travers un toile de lin, afin d'éliminer les matières étrangères contenues dans la gomme adragante. La marchandise, l'envers tourné par en haut, passe sur une table à gommer rembourrée, au-dessus de laquelle se trouve un couteau racleur qui est établi de façon à ne toucher que légèrement la marchandise. La masse encore chaude est déposée sur l'envers de l'étoffe, et elle est raclee uniformément par le couteau au fur et à mesure que le tissu est entraîné par la machine. Dans ce cas également, l'opération est suivie d'un séchage immédiat sur la machine à cylindres.

Comme exemple d'un apprêt exigeant beaucoup de travail et de machines, nous mentionnerons la préparation du *velours de coton* dans la fabrique de Linden. Les velours par la trame tissés simplement avec du fil écriu reçoivent d'abord un premier apprêt particulier, afin de permettre le très long travail du coupage des fils de trame qui doivent former le poil. Ce coupage est effectué au moyen d'un couteau très étroit, bien affilé, qui ne coupe jamais qu'une rangée de brides à la fois. Il y a dans la largeur jusqu'à 1200 pareilles rangées de brides, de sorte que le couteau doit être passé à la main jusqu'à 1200 fois sur toute la longueur de la pièce tendue sur une table. Sur les tables à travail manuel, ce travail occupe un ouvrier, suivant la nature de la marchandise, pendant 6 à 10 jours pour une pièce de 120 à 90 m. de longueur, tandis que, dans la fabrique de Linden, avec les appareils qui y sont employés depuis quelque temps, appareils sur lesquels la pièce est mue mécaniquement avec une grande vitesse à l'encontre du couteau conduit à la main, le même travail est achevé en 2 ou 3 jours. Cette fabrique employait autrefois pour l'opération du coupage plus de 1000 personnes et maintenant avec les appareils mentionnés, qui exigent une force motrice de 900 chev. environ, on n'a plus besoin que de 200 personnes. — Après le coupage des fils du poil, l'apprêt doit être éliminé et les pièces doivent être séchées; il est ensuite nécessaire de démêler et de dresser les fils du poil au moyen de 5 à 6 brossages, qui sont suivis de l'égalisation du poil brossé par 2 à 18 grillages et plusieurs tontes; la marchandise est alors prête pour le blanchiment ou la teinture. Dans les qualités fines de velours par la trame il faut, avec de nombreuses couleurs, pour que celles-ci soient bien développées, jusqu'à 20 passages dans les lessives de blanchiment, les cuves à laver et les citernes, les essoreuses, les bains de teinture et les machines à sécher, etc. Après la teinture, viennent l'égalisation et le redressage du poil abattu dans le bain de teinture et ensuite, pour la production du brillant, un nouveau travail multiple par les machines à laver, à brosser et à tondre, les machines à lisser, soit en tout 45 passages pour les fines qualités de velours par la trame.

**Matières employées pour l'apprêt.** — Les matières employées pour l'apprêt peuvent être divisées en trois groupes principaux, suivant l'apprêt qu'elles communiquent au tissu. 1<sup>o</sup> *Matières qui épaississent et donnent de la rigidité aux tissus*; telles sont : la farine de pommes de terre et les différentes sortes d'amidons, la dextrine, la gomme arabique, la gomme du Sénégal, la gomme adragante, la colle, la gélatine, le carragaheen (*Fucus crispus*), la graine de lin, la colle végétale (produit

obtenu par traitement de la farine de pommes de terre au moyen d'une lessive de soude et neutralisation subséquente par l'acide sulfurique). — 2° Comme *matières destinées à donner du poids et du manèment à la marchandise*, on se sert de différents sels neutres, comme le sel marin, le sulfate de sodium, le phosphate de sodium, le sulfate de magnésium. — 3° Pour *communiquer aux tissus de la mollesse et la souplesse*, on emploie la glycérine, le chlorure de magnésium, le chlorure d'aluminium et le chlorure de calcium.

L'amidon est transformé en empois par coction avec de l'eau ou traité par une lessive de soude, puis neutralisé. Pour les étoffes blanches, l'amidon est généralement azuré avec de l'outremer, etc. Deux préparations vendues sous le nom de *colle végétale* avaient la composition suivante :

Eau.....	50,17 p. 100	61,49 p. 100
Chlorure de calcium.....	10,49 —	18,43 —
Chlorure de magnésium.....	4,31 —	7,44 —
Amidon.....	29,03 —	12,64 —

On emploie aussi des mélanges avec des matières grasses et substances analogues. La préparation désignée sous le nom de *tucon* est composée comme il suit :

Eau.....	8 p. 100
Amidon (en partie transformé en dextrine).....	54 —
Matière grasse (suif).....	5 —
Talc, argile et sable.....	25 —
Carbonate de soude anhydre.....	8 —

Pour charger les indiennes bon marché, par exemple, on emploie de grandes quantités de sulfate de magnésie, et pour le lissage on se sert de stéarine, de cire.

Pour le *satin* et autres tissus analogues on recommande, par exemple, le *brevuet* suivant :

Amidon de froment.....	10	kg.
Farine de sagou.....	10	—
Suif.....	4	—
Savon de Marseille.....	1,5	—
Carbonate de soude.....	200	gr.
Acétate de soude.....	100	—
Huile pour rouge turc à 60 p. 100.....	1	lit.

*Apprêts brillants pour croisés légers :*

Couleurs grises.		Couleurs noires et foncées.	
Eau.....	200 lit.	Eau.....	200 lit.
Amidon de froment.....	6 kg.	Amidon de froment.....	6 kg.
Fécule de pomme de terre....	15 —	Fécule de pommes de terre...	15 —
China clay.....	10 —	Sénégaline.....	5 —
Sénégaline.....	5 —	Suif.....	1,5 —
Suif.....	1 —	Cire.....	0,5 —
Huile de palme.....	0,6 —	Huile de palme.....	0,5 —
Cire blanche.....	0,4 —	Stéarine.....	0,1 —
Stéarine.....	0,1 —		

Pour l'apprêt des tissus de coton imprimés, on emploie surtout l'amidon et la dextrine.

*Apprêt pour shirting noir*: pour 100 litres de masse d'apprêt. On fait bouillir ensemble en agitant :

10 kg. de dextrine  
10 lit. d'eau  
1 kg. de suif et  
1/2 — de cire ;

les matières grasses fondues se montrent à la surface, dès que l'ébullition et l'agitation ont cessé; on arrête la vapeur et, en agitant, on fait couler dans le mélange

50 lit. d'eau froide;

en même temps, dans un autre vase, on délaye

9 kg. de fécule de pommes de terre avec  
10 lit. d'eau,

que l'on ajoute, en les passant sur un tamis de crin, à la masse cuite précédente, refroidie et additionnée de

10 lit. d'eau,

si l'on travaille à la vapeur indirecte; on fait ensuite bouillir le tout et on maintient l'ébullition pendant 10 minutes. Après avoir ajouté à la masse ainsi préparée :

2 lit. d'extrait de campêche,  
300 gr. de sulfate de cuivre et  
200 gr. de bichromate de potasse,

l'apprêt peut être employé.

Pour produire un *brillant soyeux* sur laine, DEISSLER propose de presser celle-ci; on communiquerait le même brillant au coton en le recouvrant avec une solution de soie d'après BRODBECK et UNGNAD, ou avec de la nitrocellulose, suivant JENNY (voy. *Laine soyeuse*, p. 396, et *Mercerisage*, p. 384).

Pour rendre les tissus *imperméables à l'eau*, on les foularde avec de l'acétate d'aluminium et, après les avoir pressés, on les passe dans une solution de savon, on lave et sèche. On arrive à de meilleurs résultats en séchant le tissu après le foulardage et on le passe ensuite dans une solution de savon bouillante; on obtient ainsi un savon d'aluminium fortement basique. Ce procédé a l'avantage de fixer à l'état insoluble sur la fibre le sel d'aluminium, avant que la marchandise soit passée au bain de savon. On a aussi recommandé l'acétate d'aluminium avec le tanin.

On recommande pour le *drap en toile* (drap brut) et le *drap* l'imprégnation avec de l'acétate d'alumine. On prépare deux solutions: l'une avec 1 kg. d'alun dans 35 litres d'eau chaude, l'autre avec 1 kg. d'acétate neutre de plomb dans le même volume d'eau. On mélange les deux dissolutions. Au bout de quelque temps, on décante le liquide formant la couche inférieure et on en imprègne la marchandise préalablement apprêtée, soit en la plaçant dans la solution, soit en la traitant avec celle-ci sur la machine à laver. Ce dernier procédé est avantageux, parce que la pression des cylindres met le tissu en contact intime dans toutes ses parties avec la

solution. Lorsqu'on emploie le premier procédé, on laisse séjourner l'étoffe pendant 2 ou 3 heures dans le liquide, après quoi on tord ou exprime au moyen de rouleaux et on sèche sans laver. La marchandise sèche doit être bien battue. Pour empêcher que celle-ci produise de la poussière, on peut ajouter à la solution d'alumine un peu de colle de poisson. Les tissus ainsi imprégnés sont absolument imperméables à l'eau, sans que cependant ils aient perdu leur porosité et leur perméabilité par l'air.

On peut aussi dissoudre dans du benzène de l'oléate ou du stéarate d'aluminium, soit seul, soit mélangé avec 0,5 à 10 p. 100 de graisse, d'huile, de résine, de cire, puis imprégner les fibres ou les tissus avec cette solution et laisser ensuite le benzène se volatiliser. Le procédé convient surtout pour les étoffes sensibles à l'eau, comme les tissus apprêtés ou teints d'une certaine façon et les étoffes de soie.

La toile à voile est imprégnée avec de l'alun et du pyrolignite de chaux.

### FABRICATION DU PAPIER

Le papier consiste essentiellement en un mince feutrage de fibres végétales, que l'on obtient en soumettant celles-ci à une série d'opérations successives : La matière fibreuse purifiée par des moyens mécaniques et chimiques et divisée en fibrilles ténues est mise en suspension dans l'eau, puis étendue en couches minces, desquelles on fait écouler une portion de l'eau, dont le reste est ensuite éliminé par compression et dessiccation, de manière qu'il reste finalement une couche d'épaisseur uniforme, formée par les fibrilles feutrées et fortement serrées les unes contre les autres.

**Historique.** — Dans les temps les plus anciens l'homme se servait de la pierre, de l'airain (alliages de cuivre), du plomb, de l'ivoire, de la cire, etc. pour y graver ses pensées et faire connaître les événements à la postérité. Plus tard, il employa des peaux d'animaux et des feuilles d'arbres, sur lesquelles il gravait des traits, qu'il rendait ensuite apparents en les imbibant avec de l'huile. Plusieurs peuples de l'antiquité écrivaient aussi sur l'écorce des arbres, sur la seconde principalement; les anciens peuples de l'Allemagne écrivirent d'abord sur l'écorce de bouleau, d'où vient le nom de *Chant des bouleaux* (*Birkengesang*), que l'on donne à l'un des poèmes allemands les plus anciens; d'autres peuples écrivaient avec un pinceau et de la couleur sur la toile de coton et le taffetas. Cependant, au moins 600 ans avant la naissance du Christ, on préparait déjà du papier avec le *papyrus* (*Cyperus papyrus* ou *Papyrus antiquorum*), cypéracée haute de 2 à 3 m. qui semble avoir été, dans les temps anciens, une plante particulière à l'Égypte. Au temps de l'Empire romain, l'usage du papier extrait du papyrus était devenu tout à fait général. Par suite de la consommation toujours croissante de ce papier, il devint à partir du v<sup>e</sup> siècle de plus en plus cher et plus rare, jusqu'à ce qu'enfin, au xi<sup>e</sup> et au xii<sup>e</sup> siècle, sa fabrication fût arrêtée et remplacée par celle du papier de coton. Ce papier était connu sous le nom de parchemin de toile et ne se distinguait du papier de lin que parce qu'il était moins solide et plus cassant. A en juger par l'aspect de plusieurs restes de papier espagnol du xii<sup>e</sup> siècle, on a tenté dès cette époque de mélanger le coton avec des chiffons de lin et de chanvre, ce qui plus tard conduisit à la découverte du *papier de lin* ou de *chanvre*, que l'on ne rencontre guère en Allemagne avant 1318. Au

milleu du <sup>xiv</sup><sup>e</sup> siècle, le papier de lin était déjà fréquemment employé en Allemagne. Les premières indications positives touchant sa fabrication sont cependant beaucoup plus récentes. Suivant v. MURR, un grand moulin à papier fut établi à Nuremberg dès 1390 par un échevin du nom de ULMANN STROMER. Suivant BRIQUET, il n'y aurait jamais eu de *papier de coton*, mais seulement du papier de lin et de chanvre. Le papier de lin est beaucoup plus ancien qu'on ne l'a pensé généralement jusqu'à présent, son emploi remonte positivement jusqu'au <sup>x</sup><sup>e</sup> siècle. L'emploi des filigranes dans l'Europe occidentale a pris naissance vers la fin du <sup>xiii</sup><sup>e</sup> siècle, et cette coutume ne s'est pas étendue à l'Orient. Les papiers filigranés sont, par suite, toujours d'origine européenne.

[Les premières papeteries de chiffons furent établies en France, vers 1312, à Troyes et à Essonne; à peu près à la même époque, il s'en fonda à Fabriano, à Colle et à Padoue, en Italie, et ce n'est qu'au <sup>xv</sup><sup>e</sup> siècle que furent établies les premières papeteries de l'Angleterre.]

**Matières premières de la fabrication du papier.** — Les débris de tissus connus sous le nom de *chiffons* constituent la matière première la plus précieuse de la fabrication du papier. Les chiffons les plus recherchés sont les *chiffons de lin*, parce qu'ils fournissent le papier le plus solide et le plus durable. Les chiffons de coton fournissent un papier rugueux, spongieux et peu cohérent, c'est pourquoi ils ne sont jamais travaillés seuls, mais mélangés avec des chiffons de lin. Les déchets qui se produisent dans la filature du coton (dans le batteur-éplucheur et dans le batteur-étaleur, ainsi que pendant le cardage) sont également utilisés dans la fabrication du papier. Les chiffons de soie ne donnent qu'un mauvais papier.

*Succédanés des chiffons.* — La consommation du papier a plus que décuplé en Europe depuis cinquante ans. Mais comme sa fabrication n'emploie que certains débris de lin, de coton et de chanvre, qui le plus souvent proviennent des habits et du linge usés, on aurait dû manquer de matière première, car la production des chiffons ne pouvait pas augmenter dans la même proportion que la consommation du papier. C'est pourquoi on a été conduit à rechercher des succédanés des chiffons. Parmi les nombreuses substances végétales proposées, il n'y en a que trois que l'on puisse se procurer en quantité suffisante, pour pouvoir être employées avec avantage à la préparation de papiers inférieurs : ce sont la *paille*, l'*alfa* (et le *sparte*) et le *bois* de certains arbres.

La paille, coupée à l'aide d'un hache-paille, est bouillie avec une lessive de soude dans une chaudière rotative, puis lavée à l'eau bouillante. La masse est ensuite divisée dans un moulin à cylindre et blanchie à chaud avec du chlorure de chaux. Il faut, pour produire 100 kg. de pâte de paille séchée à l'air et blanchie, 200 kg. de paille, 26 kg. de soude caustique et 10 kg. de chlorure de chaux.

[L'*alfa* de l'Algérie et le *sparte* de l'Espagne (voy. p. 362) fournissent une pâte meilleure que la pâte de paille, et le papier fabriqué avec cette pâte est celui qui se rapproche le plus du papier de chiffons.]

Les pâtes de paille, d'alfa et de sparte sont actuellement à peu près complètement supplantées par la pâte de bois mécanique et la cellulose au sulfite; c'est à peine si la *tourbe* mérite d'être mentionnée, de sorte que maintenant le bois est la matière première la plus importante pour la fabrication du papier.

*Fabrication de la pâte de bois.* — On prépare avec le *bois* deux produits



différents : la *pâte de bois mécanique* et la *pâte de bois chimique* ou *cellulose de bois*.

La *pâte de bois mécanique* a été obtenue pour la première fois par KELLER, de Haiuichen (Saxe), en 1840, par défibrillation du bois à l'aide de meules. La pâte de bois mécanique sert pour fabriquer des papiers inférieurs, parce que ses fibres sont trop courtes et ne se feutrent pas convenablement. En outre, la résine qu'elle renferme empêche l'action complète même d'un blanchiment énergique. Le papier de pâte de bois mécanique *jaunit* facilement.

La *cellulose de bois* préparée par voie chimique, notamment avec le bois des conifères, offre au contraire une grande importance. Les troncs d'arbres, débarrassés de l'écorce et des branches et déchiquetés en petits fragments, sont lessivés pendant 2 ou 3 heures avec une solution de soude à 1,085 de densité, sous une pression de 6 à 10 atmosphères. Cette opération est pratiquée dans une chaudière en fer; lorsqu'elle est terminée, on vide le contenu de celle-ci dans un réservoir, duquel s'écoule inférieurement une lessive brune, de laquelle on extrait la soude par évaporation et calcination du résidu. La masse de bois est ensuite lessivée à l'eau bouillante et enfin lavée complètement dans un laveur. L'essence de térébenthine qui se dégage pendant la coction du bois est quelquefois recueillie dans des réfrigérants appropriés. Mais l'extraction de la *vanilline*, dont la présence se révèle encore à l'odeur dans la cellulose lavée, n'a pu encore être réalisée. La cellulose ainsi obtenue est de couleur gris clair et si complètement défibrée, qu'un traitement ultérieur dans la pile à cylindre est inutile. Le blanchiment est effectué dans la pile blanchisseuse.

Le revêtement basique des fours où a lieu la calcination du résidu des lessives se compose, suivant SCHACHT (1901), d'un mélange de chaux caustique contenant des sels de magnésie, de fer et d'alumine avec du goudron déshydraté. Pendant le travail, le revêtement du four se sature de sels fondus et aux températures qui règnent dans ce dernier, il se produit une masse pierreuse dense et infusible, qui, même à la longue, d'après l'expérience acquise jusqu'à ce jour, n'est ni dissoute, ni attaquée, ni détruite par le feu, les lessives et les masses fondues et qui ne peut pas altérer la pureté de ces dernières. Ce revêtement permet au fond et aux parois latérales du four de résister pendant de nombreux mois et même des années à l'action dissolvante des masses caustiques en fusion ignée, qui dissolvaient rapidement en altérant leur pureté les briques réfractaires, la stéatite, etc. employées jusqu'ici.

Le résidu obtenu par l'évaporation et la calcination des lessives dans la fabrique d'Aschaffenbourg, avait, par exemple, d'après MÜLLER, la composition suivante :

Carbonate de sodium.....	70,89 p. 100	} Solubles dans l'eau.
Sulfure de sodium.....	14,45 —	
Sulfate de sodium.....	4,87 —	
Acide silicique.....	2,35 —	
Fer et alumine.....	traces —	
Résidu insoluble dans l'eau.....	6,18 p. 100, qui se composait d'acide sulfurique, d'alumine et de sable.	

L'emploi de l'*acide sulfureux* pour la préparation de la cellulose de bois a été surtout recommandé par MITSCHERLICH. Ce dernier traite sous pression le bois

réduit en petits fragments avec une solution acide de sulfite de calcium, que l'on obtient en faisant passer dans une tour sur des morceaux de carbonate de calcium de l'eau et de l'acide sulfureux, celle-là arrivant par en haut et celui-ci par en bas. Le bois dépouillé de l'écorce est d'abord traité par la vapeur dans une chaudière

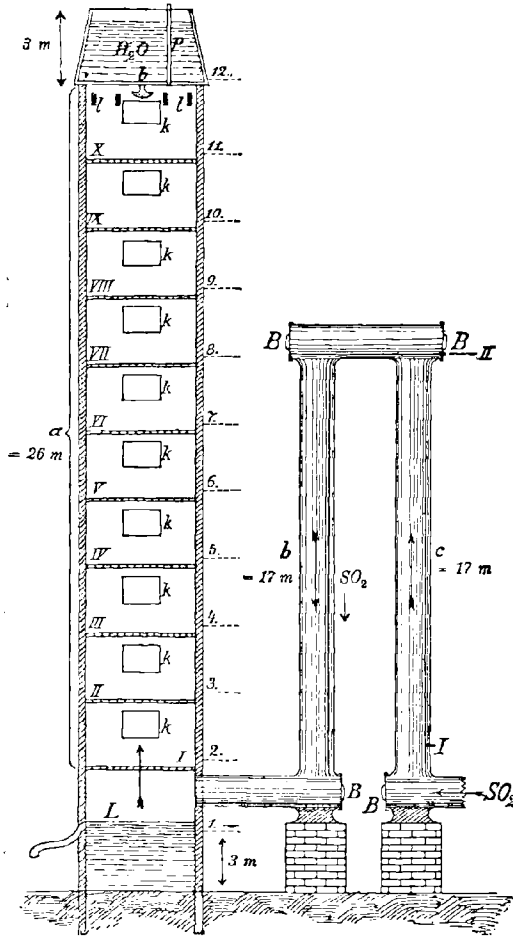


Fig. 851. — Tour pour la préparation du sulfite de calcium.

de l'essai, l'opération est complètement terminée et la solution doit être évacuée rapidement.

La figure 851 représente, d'après HARPE (1891), une tour pour la fabrication du sulfite de chaux, qui, au moyen des grilles en bois I à X, établies l'une au-dessus de l'autre à des distances à peu près égales, est divisée en dix compartiments ou étages, dans lesquels on peut pénétrer par les ouvertures *k*, qui de l'extérieur peuvent être hermétiquement closes à l'aide de clapets, dont on peut boucher les joints avec du papier. Tous les étages sont remplis de tuf calcaire ou de dolomite. Ce dispositif offre l'avantage suivant : si pendant la fabrication il vient à se produire

revêtu de plomb intérieurement, puis la solution de sulfite acide de calcium est introduite. Maintenant, on chauffe à 108° et l'on élève peu à peu la température à 118°. Si l'on observe avec attention les différents degrés de la transformation, en prélevant de temps en temps des échantillons et les essayant, on peut connaître exactement la quantité de solution active qui se trouve encore dans la chaudière. Si l'échantillon prélevé est additionné d'ammoniaque, il se forme un précipité, une partie de l'acide sulfureux se combinant avec l'ammoniaque et le sulfite de chaux se séparant au fond du liquide. Les sels qui se forment dans la marche régulière du processus ne sont pas précipités. Avec le précipité, on peut facilement déterminer la quantité de solution active. Si le précipité n'est égal qu'à 1/16 environ du volume de l'essai, le moment est venu d'expulser l'acide sulfureux, ce qui entraîne l'abaissement de la température et en même temps aussi une diminution de la pression. Si le précipité n'est égal qu'à 1/32 du volume

des perturbations résultant d'une obstruction partielle de la tour, on peut facilement découvrir le point où existe cette obstruction, en ouvrant les clapets *k* qui se trouvent aux différents étages. En outre, de cette façon, la tour ne forme pas dans toute sa hauteur une seule colonne de calcaire uniforme, mais celle-ci est toujours interrompue par les espaces creux qui restent à côté des clapets. Il est ainsi offert plus d'espace au courant gazeux pour son mouvement ascendant. On a observé que lorsque la tour n'a été chargée régulièrement qu'une fois toutes les quatre semaines dans ses six étages inférieurs et nettoyée, on pouvait laisser intacts les étages supérieurs pendant toute l'année et qu'alors il ne se produisait que rarement des perturbations dans la marche du travail. La cuve 12 contient de l'eau qui s'écoule dans la tour par une pomme d'arrosoir. Le tampon en bois *p* ferme un trou qui se trouve dans le fond de la cuve à eau; en retirant ce tampon, on peut laver la tour. Les trous *l*, dont la tour est munie à sa partie supérieure et que l'on peut fermer à volonté, permettent de régler le courant gazeux. La lessive se rassemble dans la partie inférieure de la tour; là elle dépose les éléments qui la troublent et coule, par le tube en plomb placé à gauche, dans une rigole, qui la conduit dans de grandes cuves collectrices. Le tuyau ascendant en fer *c* et le tuyau descendant en terre *b* sont munis de portes *B* pour le nettoyage.

	VOL. P. 100 DE SO <sup>2</sup>	SOLUTION DE SULFITE DE CHAUX SO <sup>2</sup> EN POIDS P. 100		
		TOTAL	LIBRE	COMBINÉ
Tuyau.....	7,20	—	—	—
1 <sup>er</sup> étage.....	—	—	—	—
2 <sup>a</sup> — .....	7,28	3,656	2,608	0,448
3 <sup>a</sup> — .....	8,19 (?)	2,662	2,208	0,454
4 <sup>a</sup> — .....	7,90 (?)	2,848	1,984	0,864
5 <sup>a</sup> — .....	6,32	3,968	2,688	1,280
6 <sup>a</sup> — .....	7,18 (?)	1,344	0,832	0,512
7 <sup>a</sup> — .....	5,59	1,488	0,784	0,704
8 <sup>a</sup> — .....	4,36	0,672	0,426	0,246
9 <sup>a</sup> — .....	2,58	0,304	0,192	0,112
10 <sup>a</sup> — .....	1,90	0,082	0,049	0,033
11 <sup>a</sup> — .....	1,27	0,520	0,520	0

Des *échantillons de gaz* ont été prélevés en I, puis en II, ainsi que dans les autres étages et aux orifices *l* et analysés. Les gaz se dégageant dans l'air, contenaient encore, d'après le tableau ci-dessus, 1,27 p. 100 d'acide sulfureux, et même 2,47 p. 100 d'après un essai ultérieur. Les teneurs pour 100 des gaz dans les étages 3, 4 et 6 ne concordent pas avec celles des autres étages, ce qui peut tenir à des variations dans le courant gazeux, produites par le travail dans le four fournissant l'acide sulfureux. Dans le cinquième étage, la solution était beaucoup plus concentrée que dans les étages inférieurs, et, comme la chaux dans les étages inférieurs était déjà assez rongée, l'auteur pense qu'il n'est pas impossible que dans ces étages cette solution ait perdu de la chaux et par suite aussi, naturellement, de

l'acide sulfureux. On sait aussi que lorsqu'on nettoie les tours, on trouve dans leurs étages inférieurs de grandes quantités de croûtes de sels calcaires, formées partie de sulfate de chaux, partie de monosulfite. Dans les tours elles-mêmes il devrait aussi descendre des différents étages des solutions de concentrations différentes, suivant que dans les vides que laissent les morceaux de chaux elles rencontrent de l'acide sulfureux plus ou moins concentré; elles se mélangent ensuite naturellement dans la chambre collectrice du bas de la tour.

HARPF a en outre analysé les lessives dans une fabrique travaillant d'après le procédé MITSCHERLICH; la dernière série d'expériences a donné les résultats consignés dans le tableau suivant :

DURÉE DE LA CUISSON HEURES	TEMPÉRATURE DEGRÉS	PRESSION EN ATMOSPHÈRES	LA SOLUTION DE BISULFITE TITRE :			SUBSTANCE SÈCHE P. 100	SUBSTANCE ORGANIQUE P. 100	CENDRE P. 100	CaO P. 100	MgO P. 100	SO <sup>1</sup> P. 100	REMARQUES
			SO <sup>1</sup> total	SO <sup>1</sup> libre	SO <sup>1</sup> com- biné							
0 au début	31,5	0	2,275	1,245	1,030	2,5614	0,2639	2,2975	0,983	0,015	0,146	0 = Solution de sulfite.
13 1/2	—	—	1,864	—	—	2,3800	0,4150	1,9650	—	—	0,157	
23 1/2	101	0,85	1,580	0,853	0,727	2,5830	0,7067	1,8763	—	0,016	0,145	
30 1/4	110	1,2	1,533	—	—	3,0705	1,3360	1,7345	—	—	—	
37 1/2	—	—	1,264	0,727	0,535	4,0125	2,4040	1,6085	—	—	—	
40 1/2	—	—	1,185	0,667	0,518	4,4460	2,8300	1,6160	—	—	—	
48	122,5	2,15	1,043	—	—	5,4180	3,9150	1,5030	—	—	0,110	Peu de pression.
5/4	125	2,6	0,822	0,437	0,385	6,6080	5,0831	1,5249	—	0,012	—	Vapeur supprimée.
61 1/2	123	2,6	0,695	0,475	0,220	7,2400	5,8300	1,4100	—	—	—	Chaudière sans va- peur.
72 1/4	118	2,45	0,664	—	—	7,8475	6,2730	1,5745	—	—	—	A 8 heures 1/4 du matin on redonne la vapeur.
76 1/2	118,5	2,4	0,632	0,506	0,126	8,1070	6,5360	1,5710	—	0,015	0,141	Amidi 1/4 on a sup- primé la vapeur.
77 3/4	117	0,9	0,569	0,474	0,095	8,2788	6,6670	1,6118	0,752	0,011	0,118	A 4 heures 1/4 on a vidé la chaudière.

Les réactions chimiques qui ont lieu pendant le traitement du bois par l'acide sulfureux sont les suivantes, d'après MITSCHERLICH : L'acide sulfureux est transformé par une partie de l'oxygène des substances organiques en acide sulfurique, qui dans les conditions normales se combine avec les bases, qui auparavant étaient unies avec l'acide sulfureux. Si l'opération était mal conduite, il se formerait dans la dissolution de l'acide libre, qui exercerait une fâcheuse action sur les fibres. Outre l'acide libre et ses combinaisons, il se produit aux dépens des substances incrustantes des combinaisons avec l'acide tannique. Il est indispensable pour la bonne marche de l'opération que la solution d'acide sulfureux soit exempte des polythionates, qui en empêchent la réussite. En même temps, la température augmente beaucoup et on constate dans les échantillons extraits de la chaudière une diminution de l'acide sulfureux plus rapide qu'à l'ordinaire. La formation des acides polythioniques est

due ordinairement à la présence de vapeurs de soufre libre dans les gaz dégagés pendant le grillage. Pour les éviter, il faut s'arranger de façon à produire un acide sulfureux exempt de ces acides ou de leurs sels.

EKMANN, à la place du sulfite de calcium, emploie une solution de *sulfite de magnésium*, que l'on prépare en exposant dans une tour de la magnésie calcinée à l'action d'acide sulfureux et d'eau.

Les chaudières employées pour le traitement du bois par le sulfite de calcium sont revêtues intérieurement de ciment, de grès, de dalles de pierre, etc., afin de les préserver contre l'attaque de l'acide sulfureux.

Quatre solutions de bisulfite ayant servi au traitement du bois contenaient, d'après WICHELHAUS (1893), les substances suivantes (gr. par litre) :

ASPECT ET ODEUR.....	JAUNE, LÉGÈREMENT TROUBLE, ODEUR D'ACIDE SULFUREUX	JAUNE FONGÉ, CLAIRE ODEUR D'ACIDE SULFUREUX	JAUNE, PRESQUE CLAIRE, ODEUR D'ACIDE SULFUREUX	JAUNE BRUN, CLAIRE, ODEUR PIQUANTE D'ACIDE SULFUREUX
Acide sulfureux libre..... gr.	2,56	2,212	2,940	2,560
Oxygène consommé par les substances oxydables qui se trouvaient à côté de l'acide sulfureux..... gr.	52,200	52,795	50,561	69,106
Substances en suspension. } Cellulose.....	traces	0	0	—
} Mat. minérales.....	traces	0	0	—
Résidu total de l'eau limpide.....	82,835	88,632	85,345	93,852
Dont } Substances combustibles.....	68,344	75,040	69,366	81,272
} Substances minérales.....	14,491	13,592	15,979	12,580
Chlore en combinaison.....	0,024	0,009	0,030	0,005
Acide sulfurique combiné.....	3,434	4,370	4,022	2,259
Acide sulfureux combiné.....	5,840	6,308	5,380	0,960
Acide silicique.....	0,002	0,001	0,010	0,004
Peroxyde de fer et alumine.....	0,010	0,000	0,002	0,005
Chaux.....	7,176	8,432	7,341	6,709
Magnésie.....	0,004	traces	—	0,006
Alcalis.....	0,019	0,021	0,032	0,002

La teneur en acide sulfureux, d'une part, la quantité des substances organiques facilement altérables, d'autre part, sont si grandes que ces solutions ne peuvent pas, sans une épuration préalable, être envoyées dans des cours d'eau publics. L'acide sulfureux s'oxyde et alors le liquide attaque les objets en métal, et les matières organiques provoquent le développement rapide de champignons, qui forment sur les bords des rivières et ruisseaux des masses offrant des colorations variant du jaune au brun rougeâtre; ils s'attachent aux végétaux croissant sur les rives en formant de longues touffes flottantes. Lorsqu'ils restent en contact avec de l'eau putréfiée ou ayant des tendances à la putréfaction, ils se putréfient eux-mêmes en dégageant de l'hydrogène sulfuré, mais d'autres champignons ne tardent pas à les remplacer.

Il a été fait de nombreuses expériences en vue de l'utilisation de ces liquides. D'après GOLZERN (1893), on les neutralise avec un lait de chaux, on met en suspen-

sion dans de l'eau le sulfite de chaux précipité et on le fait repasser à l'état de bisulfite au moyen d'un courant d'acide sulfureux; DREWSEN (1892) avait déjà proposé ce procédé.

On a en outre essayé de préparer des *matières tannantes*, de la *dextrine* ou *dextrone*, de la *colle de papier*, nommée *gela-lignosine*, des agglutinants pour la fabrication du *charbon moulé*; GOLDSCHMIDT veut même précipiter de ces liquides au moyen du chlorure de benzoyle une matière nutritive pour les animaux, mais tout cela n'a conduit à aucun résultat pratique. DORENFELD propose d'évaporer ces solutions et de les brûler.

HARPF (1898) communique le calcul suivant. Dans une fabrique de cellulose de l'Allemagne du Nord travaillant par le procédé MITSCHERLICH, il y avait deux cuiseurs de 120 m<sup>3</sup> de capacité. Ces appareils furent chargés chacun pour une cuite avec 19,5 m<sup>3</sup> de bois et 85 m<sup>3</sup> de solution de bisulfite; 4 m<sup>3</sup> donne en nombre rond 400 kg. de matière séchée à l'air; il faut par conséquent pour 1 kg. de produit fini 10 litres de solution de sulfite; la fabrique produisait par mois environ 100 000 kg. de cellulose, et par suite par jour 30 m<sup>3</sup> en nombre rond d'eau résiduelle. Celle-ci contenait 10 p. 100 de substance sèche, 8 p. 100 de matières combustibles et 2 p. 100 de cendre, c'est-à-dire que, dans 30 m<sup>3</sup> d'eau résiduelle produite par jour, il y avait 3 000 kg. de résidu sec, 2 400 kg. de matière organique et 600 kg. de cendre, et la fabrique en question n'a pas encore une bien grande importance. L'énorme quantité de ces liquides, ainsi que la masse d'eau qu'ils renferment sont donc encore aujourd'hui un obstacle à leur utilisation.

La figure 852 montre les fibres de sapin ordinaire en section longitudinale, la figure 853 en coupe transversale, telles qu'elles paraissent au microscope après le

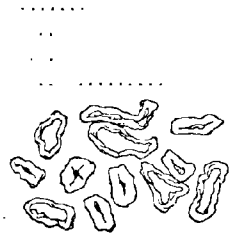
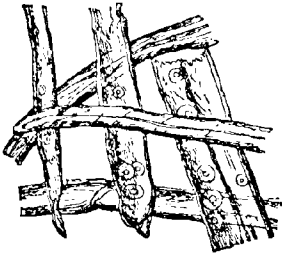


Fig. 852. — Fibres de sapin traitées par le procédé Ekmann (section longitudinale). Fig. 853. — Fibres de sapin traitées par le procédé Ekmann (section transversale).

traitement par le procédé EKMANN. — La figure 854 représente les fibres fortement attaquées de papier de lin (L) et de papier de coton (B); la figure 855 de la pâte mécanique de bois de conifère avec les cellules ponctuées et les rayons médullaires parfaitement reconnaissables, et qui ne peuvent que difficilement être distingués dans la cellulose préparée par voie chimique (fig. 856), tandis que la figure 857 montre de la pâte de paille, dont les cellules épidermiques *o* notamment sont très différentes du sparte.

Pour l'essai du bois et des autres substances fibreuses végétales, H. MÜLLER fait bouillir 5 gr. de l'échantillon avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau, il dessèche et il pèse; il traite ensuite dans un appareil à lixiviation par un mélange d'alcool et de benzène, afin

de dissoudre la matière grasse, la cire, la résine, etc. En faisant bouillir plusieurs fois avec de l'ammoniaque étendue, la matière colorante et les substances pectiques se dissolvent. Pour obtenir la cellulose à l'état de pureté, on arrose l'essai, dans un flacon à large col bouché à l'émeri, avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau et ensuite on ajoute 5 ou 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de brome contenant 2 cm<sup>3</sup> de brome dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau. La couleur jaune du liquide disparaît peu à peu, lorsqu'on traite des fibres du liber pures, comme le lin ou le chanvre, mais au bout de quelques minutes seulement, avec les substances analogues à la paille ou avec les différents bois. Lorsque la couleur a disparu, on ajoute une nouvelle quantité de solution de brome, et on continue ainsi, jusqu'à ce qu'enfin on soit arrivé à un moment où l'absorption est si lente, que le liquide reste encore jaune, même au bout de 12 à 24 heures et que l'on puisse reconnaître la présence de brome libre. La masse séparée du liquide par filtration est maintenant lavée avec de l'eau pure et ensuite chauffée presque jusqu'à l'ébullition avec environ 500 cm<sup>3</sup> d'eau, à laquelle on a ajouté 2 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque liquide. Toutes les fibres végétales brutes et les bois prennent sans exception, dans ce traitement par l'ammoniaque diluée, une couleur brun foncé plus ou moins intense, et il en est de même du liquide, qui dissout une certaine quantité d'un corps noir. La masse séparée par filtration et convenablement lavée est retournée dans le flacon et de nouveau arrosée avec de l'eau, puis encore additionnée de solution de brome. Ordinairement, cette dernière addition est assez facilement absorbée, la couleur foncée de la substance passant à une couleur plus claire. Les fibres du liber pures, auxquelles, lors de ce second traitement, on n'ajoute que des quantités de 5 cm<sup>3</sup>, deviennent bientôt incolores, et de nouvelles quantités de brome ajoutées restent pendant des jours

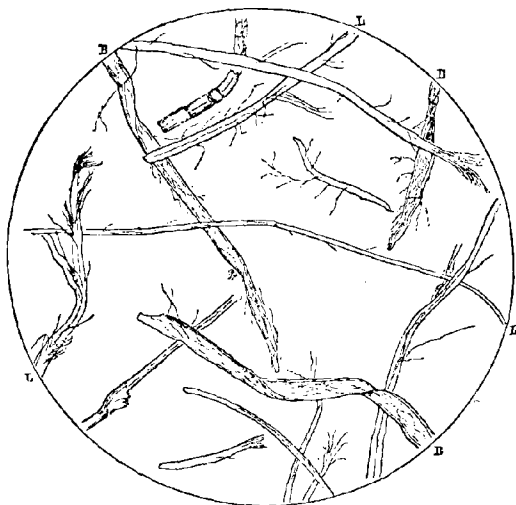


Fig. 854. — Fibres de papier de lin (L) et de coton (B).

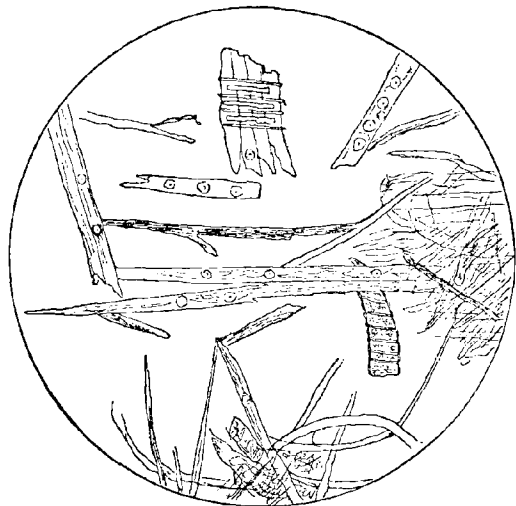


Fig. 855. — Pâte de bois mécanique.

inabsorbées. Au contraire, les tissus lignifiés, après traitement préalable par l'ammoniaque étendue, absorbent le brome avec une nouvelle facilité et on continue à ajouter ainsi des quantités de 10 cm<sup>3</sup> de solution de brome, jusqu'à ce qu'il se produise un nouvel arrêt dans l'absorption. Lorsque ce point est atteint, on traite,

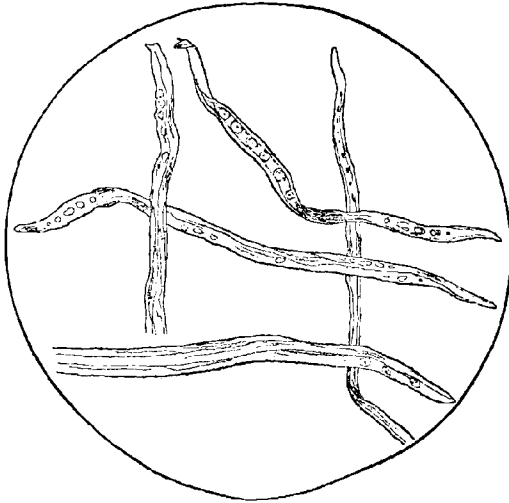


Fig. 856. — Pâte de bois chimique.

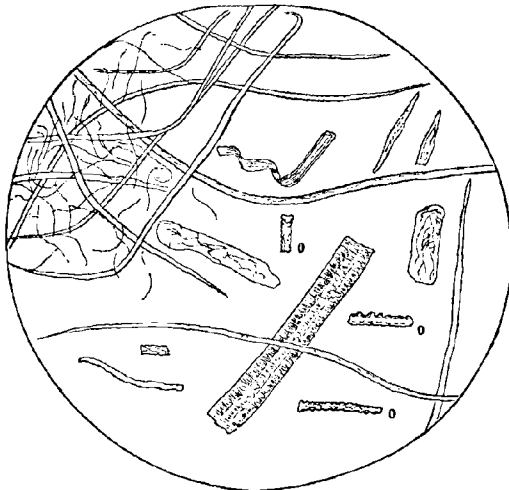


Fig. 857. — Pâte de paille.

comme précédemment, par de l'ammoniaque étendue; avec les fibres du liber pures, ce deuxième traitement suffit généralement; mais les tissus fortement lignifiés exigent un troisième et quelquefois un quatrième traitement avec la solution de brome en quantités de plus en plus petites. Après dessiccation et pesée de la cellulose, on peut ensuite, en faisant bouillir quatre ou cinq fois avec 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de 1 partie de carbonate de soude cristallisé dans 100 parties d'eau, déterminer approximativement combien la cellulose contient de la modification soluble, qui probablement serait perdue dans la plupart des usages techniques de la matière fibreuse.

*Succédanés minéraux des chiffons.* — On emploie comme succédanés minéraux des chiffons l'*argile*, argile ou terre à porcelaine léviguée, *chinaclay*, le gypse cru finement moulu — quelquefois le sulfate de calcium précipité — que l'on rencontre dans le commerce sous les noms d'*annaline*, de *pearl-hardening*, etc. Le sulfate de baryum est employé depuis 1850 dans les fabriques de papier.

**Fabrication du papier blanc.** — La fabrication du papier blanc a lieu par deux

méthodes différentes : dans la première, qui est la plus ancienne, c'est le travail manuel qui prédomine, notamment pour la formation des feuilles avec la pâte, et c'est pour cela que le papier préparé d'après cette méthode est appelé *papier à la main* (*papier à la forme*, *papier à la cuve*); dans la seconde méthode, on se sert de machines, et le papier ainsi obtenu porte le nom de *papier à la mécanique*



et de *papier sans fin*. La première méthode n'est plus que rarement employée.

Un dispositif mécanique — la *pile* ou *moulin à cylindre* — travaille les matières avec de l'eau, de façon à les livrer sous forme d'une bouillie ou *pâte*, qui n'a plus besoin que d'être étendue avec plus d'eau pour être transformée en papier.

La *pile à cylindre hollandaise* (fig. 858 et 859), généralement employée pour le

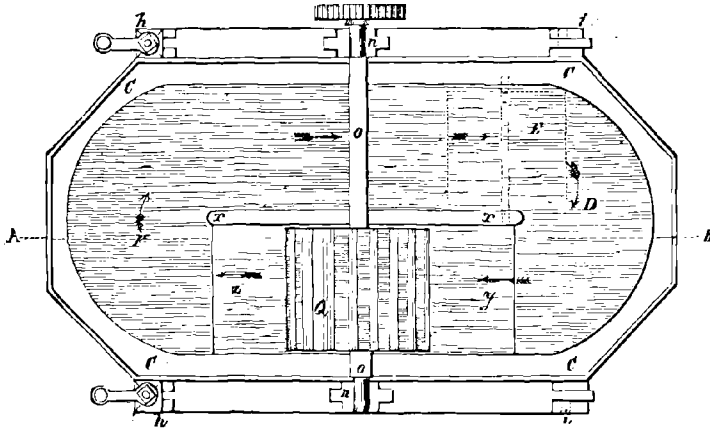


Fig. 858. — Pile à cylindre (plan).

travail de la cellulose des chiffons, du bois, etc., se compose des pièces suivantes : 1° un *cylindre* A muni de lames en acier et tournant rapidement autour de son axe; 2° la *platine* I, formée par des lames semblables aux précédentes et placée sous le cylindre; 3° la *caisse* (auge) c, c, dans laquelle se trouve la platine et où

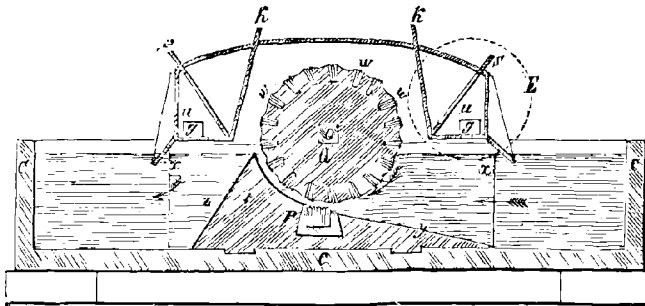


Fig. 859. — Pile à cylindre (section verticale).

tourne le cylindre; 4° le *chapiteau*, qui se trouve au-dessus de l'auge et qui est destiné à empêcher la masse d'être projetée à l'extérieur. La caisse est en bois, en pierre ou en fonte, elle présente une forme rectangulaire, que l'on a rendue ovale intérieurement en garnissant les quatre angles. La caisse est séparée au moyen d'une cloison x, x en deux compartiments; la cloison a la même hauteur que les parois extérieures de la caisse, mais elle n'occupe que la partie moyenne de la longueur, de telle sorte que les deux compartiments sont en communication l'un

avec l'autre aux deux extrémités de la caisse. Au-dessous du cylindre se trouve, sur le fond de la caisse, un bloc de bois de chêne massif  $t$ , la *gorge*, qui embrasse concentriquement par sa partie supérieure concave presque le quart de la circonférence du cylindre  $Q$  et qui des deux côtés se termine par un plan incliné; la pente du plan, qui dans les figures est désignée par  $\mathcal{J}$ , est douce, tandis que celle de  $\mathcal{Z}$  est très escarpée. Les *lames*  $w, w$ , dont le cylindre est muni, sont placées parallèlement à son axe, et à sa surface elles font une saillie de 3 à 5 cm.

Lorsque la caisse a été remplie avec la quantité d'eau nécessaire, les chiffons découpés  $y$  sont versés. Le cylindre est ensuite mis en mouvement avec une vitesse de 100 ou 150 tours à la minute. Les *lames* du cylindre battent l'eau avec une vitesse extrême et elles entraînent les chiffons avec force dans l'espace qui se trouve entre la périphérie du cylindre et la platine, et jouant avec les lames de la platine le rôle de véritables ciseaux, elles déchirent les chiffons qui sont ensuite projetés sur l'angle le plus élevé de la gorge. De là, la masse descend le long de la pente escarpée  $\mathcal{Z}$  de la gorge, elle se heurte contre la portion de paroi de la caisse qui correspond au compartiment du cylindre, et elle produit ainsi un courant lent, qui ramène toujours la pâte du côté  $\mathcal{J}$  du cylindre, en suivant la direction F,E,D indiquée par les flèches. De cette manière, on obtient un double effet : les chiffons contenus dans la masse soumise à un mouvement non interrompu ne peuvent pas se déposer; en outre, toutes les parties de la masse passent un grand nombre de fois sous le cylindre.

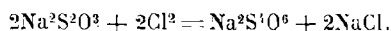
On emploie depuis quelque temps des piles à deux cylindres, qui exigent moins de force, tout en donnant une plus grande production.

*Blanchiment de la demi-pâte.* — Le blanchiment de la masse fournie par la pile à cylindre (*demi-pâte*) s'effectue avec le chlore gazeux ou avec le chlorure de chaux. Relativement à la solidité et à l'altérabilité du papier, le blanchiment au chlore n'est nuisible que lorsque ce gaz a agi trop longtemps sur la pâte, car dans ce cas la fibre devient friable et cassante, ou bien lorsqu'on a négligé d'éliminer le chlore en excès et l'acide chlorhydrique au moyen d'un lavage et du traitement par l'antichlore.

Pour blanchir à l'aide du *chlore gazeux*, on purifie d'abord le gaz en le faisant passer dans des vases laveurs et ensuite on le dirige dans une chambre, où la demi-pâte humide est étendue sur des étagères superposées.

Le blanchiment au *chlorure de chaux* est ordinairement pratiqué dans des piles à cylindre, dites *piles blanchisseuses*, semblables aux précédentes, le sel décolorant étant employé sous la forme d'une solution marquant 2° à 3° B. (25 kg. de chlorure de chaux pour 10 hectolitres d'eau). Pour 100 kg. de pâte supposée sèche, on emploie pour le blanchiment environ 15 hectolitres de solution de chlorure de chaux. L'opération est aussi quelquefois effectuée dans des caisses plates de 5 à 6 m<sup>3</sup> de capacité.

Afin d'éliminer le chlore resté dans la pâte blanchie, on ajoute dans l'eau employée pour le lavage qui suit le blanchiment un peu de soude ou mieux un *antichlore*, parce que les derniers restes de chlore ne peuvent être que difficilement enlevés par un simple lavage. On emploie comme antichlore principalement le *sulfite de sodium*, le *protochlorure d'étain* et l'*hyposulfite de sodium*. Le mode d'action de l'*hyposulfite de sodium* est indiqué par l'équation suivante :



*Blanchiment électrochimique* (voy p. 375). — Ce mode de blanchiment est maintenant employé avec succès par un grand nombre de papeteries.

Dans le procédé de KELLNER, la pile blanchisseuse est divisée en trois compartiments par des cloisons longitudinales (fig. 860 et 861). La pâte à blanchir est refoulée par la pompe *d* dans le compartiment moyen *b*. Elle coule sur le fond incliné et arrive à son extrémité au-dessous de la roue à palettes *f*, qui est animée d'un mouvement continu de rotation.

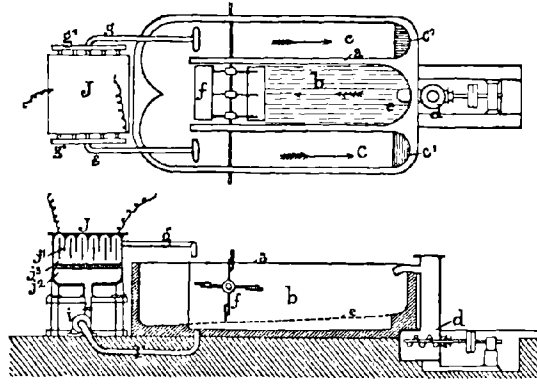


Fig. 860 et 861. — Appareil pour le blanchiment électrochimique.

Elle est saisie par la roue et poussée dans les compartiments *c, c'*. La solution électropositive de l'appareil à composition *J* est déversée par le tube perforé *g* dans

l'un des compartiments sur la masse à blanchir, tandis que coule, dans l'autre compartiment, par un tube analogue *g*, la solution électro-négative. La matière à blanchir descend sur les fonds inclinés des deux compartiments latéraux jusqu'à leur extrémité la plus basse, qui se trouve dans le voisinage du point d'entrée primitif et là, par les ouvertures *c'*, elle pénètre dans un bassin collecteur, duquel elle est de nouveau refoulée par la pompe *d* dans le compartiment moyen. Pendant ce temps, les deux ions se sont recombines; la solution du chlorure ainsi régénérée se

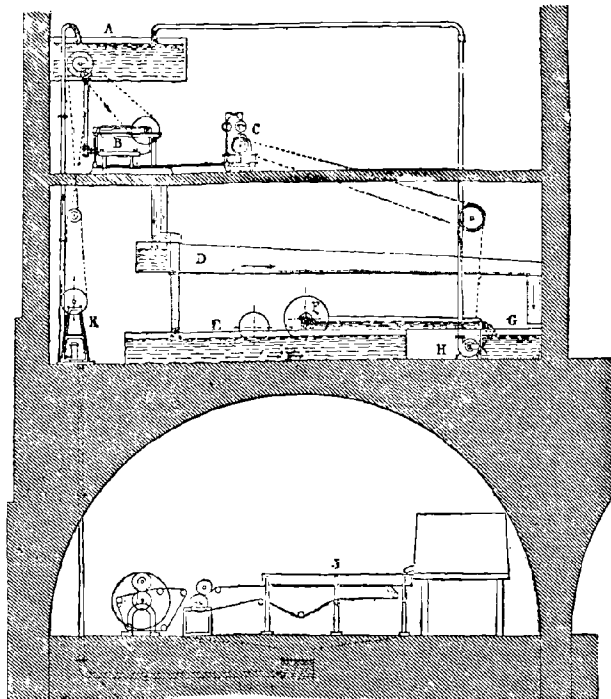


Fig. 862. — Blanchiment électrochimique.

rassemble au-dessous du fond perforé *e* et est, à l'aide de la pompe *i*, et du tube *r*, retournée à l'appareil électrolytique *J*. Là elle passe, avant d'arriver aux électrodes en platine, en charbon ou en zinc, à travers un tamis *j*<sup>2</sup>. Les anodes et les catho-

des  $j^1$ , disposées les unes à côté des autres, sont séparées dans leur partie supérieure par de courtes cloisons  $j^3$ , et les compartiments ouverts inférieurement ainsi formés sont alternativement en communication avec l'un ou l'autre des tubes  $g^1$ , qui sont adaptés le long des deux côtés de l'électrolyseur J.

[Les appareils de blanchiment électrochimique peuvent aussi présenter la disposition suivante : La solution à décomposer contenue dans la cuve A (fig. 862) coule dans l'électrolyseur B, qui reçoit le courant de la dynamo C; en sortant de B, elle se rend par D dans la pile blanchisseuse E, où elle agit sur la pâte à blanchir. Le tambour I' reprend la solution et l'envoie dans la cuve G, d'où elle est remontée en A par la pompe H. Lorsque la pâte a atteint un certain degré de blancheur, on la descend dans la cuve I, d'où elle passe dans le presse-pâte J; le liquide exprimé par ce dernier tombe dans une cuve d'où la pompe K l'envoie en A.

L'électrolyseur employé par CORBIN (1899) pour le blanchiment électrochimique des pâtes à papier est basé sur le principe suivant : Si, dans un voltamètre quelconque en fonction, on place une lame métallique entre les deux électrodes, vis-à-vis de celles-ci et sans les toucher, chacune des deux faces constitue une véritable électrode de nom contraire à celle du voltamètre qu'elle regarde; ce phénomène se répète d'ailleurs, quel que soit le nombre de plaques intercalées, et se traduit par une augmentation de voltage aux bornes à intensité constante, ou par une diminution d'intensité à voltage constant. L'appareil lui-même consiste essentiellement en une cuve isolante remplie d'électrolyte (solution de sel marin pur à 2,5 B.), dans laquelle sont plongées deux électrodes reliées au circuit; entre ces véritables électrodes sont suspendues des plaques métalliques isolées les unes des autres et qui, bien que non reliées directement au circuit, forment des électrodes actives, d'après le principe énoncé ci-dessus. Grâce à ce dispositif, on est maître du voltage de marche, puisqu'il suffit, pour le faire varier, d'augmenter ou de diminuer le nombre des plaques intercalaires. Celles-ci sont formées de feuilles de platine montées sur des cadres isolants, faisant joint parfait contre les parois de la cuve, de sorte que le courant ne peut passer qu'à travers ces plaques, qui alors travaillent toutes uniformément. L'entretien des plaques est nul, si l'on prend la précaution de changer la direction du courant toutes les douze heures. A LANCEY, suivant A. NAVARRE, les électrolyseurs renferment treize plaques de platine; ils marchent à 120 volts sous 150 ampères; chacun d'eux absorbe par conséquent 15 chev. L'effet utile de chaque appareil en 24 heures est le blanchiment poussé jusqu'à l'extra-blanc de 750 kg. de pâte de bois au bisulfite. L'électrolyte sert indéfiniment; on compense simplement par addition de sel dans le circuit les pertes par entraînement mécanique dans les eaux de lavage de la pâte; cette perte peut être évaluée à 20 kg. par 100 kg. de pâte blanchie.]

*Préparation de la pâte ou raffiné.* — Après le lavage, la demi-pâte est apportée dans la *pile raffineuse* pour y être transformée en *pâte* ou *raffiné*. Au sortir de cet appareil, toutes les fibres doivent être triturées convenablement. Malgré le blanchiment chimique le plus soigné, la *pâte* ainsi obtenue possède toujours un aspect légèrement jaunâtre, que l'on s'efforce de détruire aussi complètement que possible, en ajoutant à la pâte contenue dans la pile, peu de temps avant qu'elle soit finement triturée, une petite quantité d'outremer ou d'une autre couleur bleue (*azurage*).

Dans la préparation du papier à la mécanique, la pâte déjà azurée est aussi *collée*

dans la pile. On emploie pour cela un *savon de résine*. D'après DREHER (1901), pour préparer un savon résineux fournissant avec l'eau une émulsion parfaitement homogène et offrant une teneur en résine libre non saponifiée aussi élevée que possible, on emploie le phénol ou ses homologues, dans lesquels les résines sont facilement solubles. ARLETER (1898) dissout sous pression la résine dans le savon.

D'après WURSTER (1878), le collage du papier à la résine repose sur la précipitation de résine libre, parce qu'on peut coller par addition d'acide libre tout aussi bien qu'avec le sulfate d'aluminium. De la résine employée, il ne reste dans le papier qu'une faible quantité. Le papier collé à la résine est fâcheusement influencé par la lumière solaire. La colle animale et comme succédané la viscosse (voy. p. 374) sont moins employées pour le collage du papier.

[VILLOX donne les formules suivantes pour savons de résine destinés au collage du papier :

	I	II	III
Résine.....	100 kg.	100 kg.	100 kg.
Cristaux de soude.....	18-25 —		
Soude Solvay.....		8-15 —	
Eau.....	100-200 —	100-300 —	
Silicate de soude du commerce..			100 —
Lessive de soude à 20°.....			50 —

La résine peut être blanchie à l'hydrosulfite de soude (1/2 litre pour 100 litres de savon de résine chaud). Lorsqu'on emploie le silicate de soude, la silice qui se dépose sert de charge.]

**Confection des feuilles de papier par travail manuel.** — La transformation en feuilles de papier du raffiné délayé en une bouillie claire avec de l'eau s'effectue en étendant la pâte en une couche mince uniforme et en déshydratant cette couche, ce qui entraîne la condensation de la masse solide qui reste. L'élimination de l'eau s'effectue par filtration, puis par pression et enfin par évaporation.

La première opération est le *puisage*, qui consiste à étendre la pâte liquide en une couche mince sur une sorte de tamis en toile de laiton, appelé *forme*, et dans laquelle a lieu par filtration la séparation d'une grande partie de l'eau. Le raffiné en sortant de la pile s'écoule immédiatement dans la *cuve à ouvrir* (ou à *puiser*), dont le service est fait par deux ouvriers, le *puiseur* (ou *ouvreur*), qui prend avec la forme le papier dans la cuve, et le *coucheur*, qui enlève la feuille de papier ainsi produite et la place entre les feutres ou flôtres, opération que l'on désigne sous le nom de *couchage*. Lorsque la cuve a été remplie de raffiné, et celui-ci bien brassé, le puiseur saisit avec ses deux mains une forme vers le milieu de l'un de ses côtés étroits, il la plonge obliquement dans le contenu de la cuve, il l'y place horizontalement, il l'en retire, lui imprime plusieurs secousses, afin de favoriser l'écoulement de l'eau et de faire tomber le raffiné en excès, et enfin il la pousse sur un support. Le puiseur prend ensuite une deuxième forme, et il puise une deuxième feuille. Pendant ce temps, le coucheur place sur le feutre la feuille de la première forme et la forme vide est rendue au puiseur. Le coucheur couvre la première feuille de papier avec un feutre, sur lequel on apporte une deuxième feuille et ainsi de suite. Lorsqu'on a fabriqué un certain nombre de feuilles (200 environ) et qu'elles ont été soumises à l'action de la presse, on les suspend sur des cordes dans un local suffi-

samment aéré (l'étendoir ou le séchoir), afin de les sécher. La fabrication du papier

à la main n'est plus actuellement beaucoup pratiquée.

**Fabrication du papier à la mécanique.** — On a d'abord cherché à préparer des feuilles de la grandeur ordinaire d'après un procédé, qui au fond reposait toujours sur l'ancienne méthode de fabrication, puis on a formé de très longues feuilles de papier (*papier sans fin*), qui n'étaient coupées que plus tard en feuilles isolées. Parmi les machines proposées, les machines à forme droite ou machines à secousses sont celles qui sont le plus généralement employées.

Lorsque le raffiné a atteint le degré de finesse nécessaire, on le délaye avec de l'eau au moyen d'agitateurs de manière à lui donner la consistance convenable. Il passe ensuite dans un épurateur et de là dans la machine à papier, qui le transforme en papier sans fin. Celui-ci est livré au commerce en longues feuilles roulées, notamment lorsqu'il doit être employé pour la fabrication des tapisseries, pour dessiner, etc., ou bien on le coupe en feuilles suivant les dimensions du format.

La *machine à papier* est représentée en coupe verticale dans les deux dessins ci-joints (fig. 863 et 864). Après que le raffiné a traversé l'épurateur *a*, il coule dans l'auge *a'*, et il est amené par le régulateur à la *forme* à papier. La forme *a''*, *a''* est une toile métallique sans fin semblable à la forme vélin ordinaire, dont la partie supérieure est soutenue dans toute sa

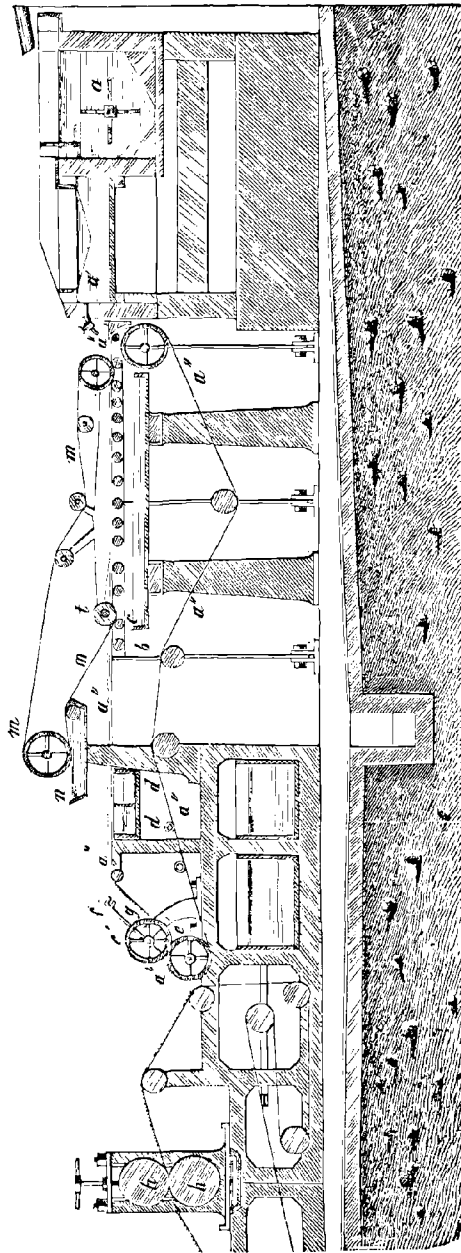


Fig. 863. -- Machine à papier.

largeur par un certain nombre de rouleaux en cuivre creux et ainsi maintenue complètement horizontale. La surface droite de la forme a une longueur de 3 ou 4 m. et une largeur de 1,60 m. La partie inférieure de la forme *a''* est maintenue par quel-

ques rouleaux de manière à former une ligne brisée à angles obtus. Les rouleaux qui avoisinent le régulateur sont très près les uns des autres, dans les autres parties

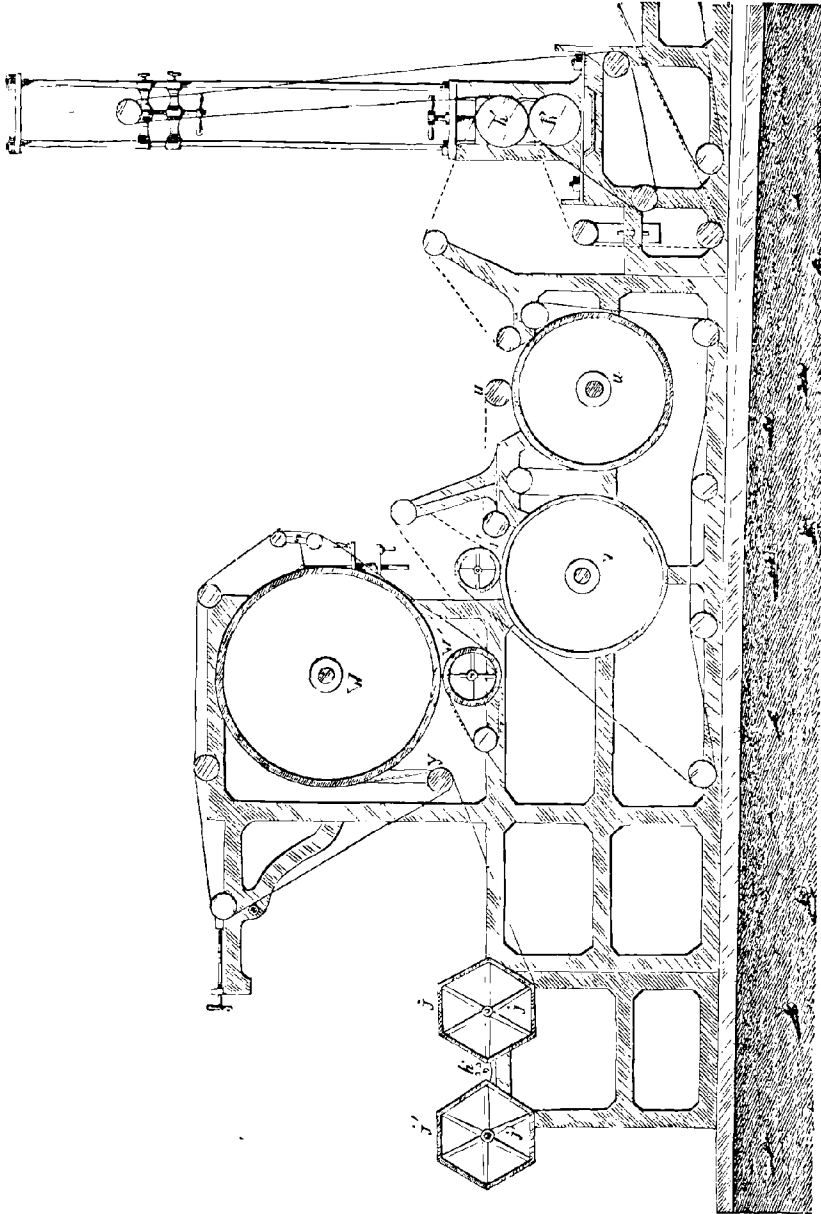


Fig. 864. — Machine à papier.

ils sont plus éloignés. La forme a un double mouvement : d'une part, le mouvement de progression suivant la longueur, qui a pour effet de porter plus loin la feuille de papier formée et d'offrir continuellement de nouvelles parties vides de la toile

métallique au raffiné qui coule dessus; d'autre part, elle reçoit un mouvement latéral de va-et-vient pour faciliter l'écoulement de l'eau de la pâte étendue sur la forme, ainsi que la répartition uniforme de la masse elle-même. Afin de pouvoir préparer, si on le désire, du papier moins large que la largeur qui correspond à la forme, celle-ci est munie supérieurement de deux règles parallèles, à l'aide desquelles on peut limiter un espace, qui ait la largeur du papier à fabriquer. Pour régler l'épaisseur de la feuille de papier, il y a à l'endroit (ou près de celui-ci) où arrive le raffiné sur la forme deux règles de laiton placées transversalement au-dessus de celle-ci et dont les angles inférieurs se trouvent à une faible distance de la surface de la forme. De deux côtés de la forme se trouvent des courroies de cuir *m*, *m* destinées à rendre lisses et droits les bords de la feuille de papier. Ces courroies enlèvent toutes les irrégularités du bord. Elles sont lavées dans le vase *n* contenant de l'eau et ainsi débarrassées de toute la pâte qui y adhère.

Le raffiné, qui du réservoir *a'* s'écoule sur la forme, donne immédiatement naissance, en se déposant sur la toile métallique, à une couche peu cohérente, et l'eau en excès traverse le tissu et tombe dans la cuvette *c* qui se trouve au-dessous. En *t*, la courroie se relève pour retourner en arrière et en même temps détache un peu la feuille de papier de la forme. Bien que la feuille qui avance toujours ait abandonné une grande partie de son eau, il s'en faut de beaucoup qu'elle soit assez solide pour pouvoir se diriger vers le cylindre compresseur après avoir abandonné la forme. C'est pourquoi on a recours à la déshydratation à l'aide de la *pression atmosphérique*, et dans ce but on produit un vide au-dessous de la forme, quelques instants avant que la feuille de papier l'abandonne, au moyen d'un *aspirateur*. Celui-ci se compose de trois vases en forme de cloches, plongeant par leur ouverture inférieure dans un réservoir plein d'eau, et qui en s'élevant l'un après l'autre aspirent de l'air, qui lors de leur abaissement fait ouvrir une soupape, à travers laquelle il s'échappe dans l'atmosphère. La caisse *d*, *d*, au-dessus de laquelle passe, dans toute sa largeur, la feuille de papier encore spongieuse et dont l'intérieur est en communication avec l'aspirateur, est ouverte par en haut et dans ses autres parties parfaitement hermétique; elle a 50-60 cm. de largeur et une longueur égale à celle de la largeur de la forme; ses bords sont recouverts de cuir, afin que la toile métallique la ferme hermétiquement. Lorsque la feuille de papier a dépassé la boîte et à l'endroit où elle abandonne la forme pour pénétrer entre les rouleaux compresseurs, elle est encore condensée et exprimée au moyen d'un cylindre *e'* en toile métallique, auquel correspond un autre cylindre sous-jacent. Ces cylindres, nommés *égoutteurs*, n'ont cependant pas pour objet principal de déshydrater le papier, ils sont plutôt destinés à lui donner l'aspect du papier ouvré et vergé et à y imprimer le filigrane. Une raclette fixée à l'égoutteur sert à le tenir propre. La feuille de papier est maintenant assez déshydratée et condensée pour qu'elle puisse continuer sa route sans la forme, qui retourne à vide. En quittant la forme, elle passe d'abord sur un feutre qui la conduit à la *presse humide* *h*, *h*, composée de deux cylindres en fonte, qui peuvent être rapprochés l'un de l'autre. L'un de ces cylindres agit immédiatement sur le papier, et donne déjà au côté tourné vers lui un certain degré de lissure. Afin que le côté tourné vers le feutre subisse aussi la même action, la feuille de papier portée sur un feutre passe encore entre deux autres cylindres *h'*, *h'*. Les deux paires de cylindres sont munies de raclettes et d'auges pour recevoir l'eau



exprimée. C'est ici que se termine la déshydratation par expression. L'élimination des dernières portions de l'eau s'effectue par dessiccation à la *presse sèche*. Celle-ci se compose de gros cylindres en fonte,  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , dans l'intérieur desquels on introduit de la vapeur d'eau à environ 130°, afin de les chauffer à la température d'ébullition de l'eau. A ces cylindres correspondent les rouleaux compresseurs  $u'$ ,  $v'$ ,  $w'$ ; chaque paire de cylindres est munie d'un feutre, qui a pour fonction de mettre le papier en contact très intime avec le cylindre sécheur. Le papier est desséché dans la presse sèche par la chaleur de la vapeur d'eau et il est aussi lissé, d'abord d'un côté et ensuite de l'autre. Pendant son passage de la deuxième presse sèche à la troisième, le papier est très légèrement humecté par la vapeur d'eau qui s'élève lors du séchage par les cylindres supérieurs, ce qui lui communique ce degré de mollesse qui assure un lissage convenable. Toutefois l'action de la presse  $w$ ,  $w'$  n'est pas aussi marquée que celle de  $v$ ,  $v'$ , qui reçoit la feuille de papier dans un état plus humide et par conséquent plus malléable. C'est dans cette circonstance que l'on doit chercher la raison de ce fait, que généralement le côté du papier qui a été lissé le premier est notablement plus lisse que l'autre. Le papier achevé abandonne le feutre sous le rouleau  $y$  et il passe sur le dévidoir à six pans  $j$ , par la rotation duquel il est enroulé. Lorsque ce dévidoir est chargé, ce qui exige environ soixante rotations, on coupe la feuille de papier, on fait basculer le levier  $k$ ; on fait ainsi passer à la place du premier le second dévidoir  $j'$ , sur lequel on fait enrouler le papier. Lors de son passage de la presse sèche sur le dévidoir, la feuille de papier est divisée par des sections longitudinales, de manière à ce que sa largeur soit décomposée en plusieurs parties, et que par suite elle sorte séparée en feuilles plus étroites que sa largeur totale et qui s'enroulent les unes à côté des autres.

[**Essai du papier.** — Le papier est essayé à l'aide de procédés mécaniques, chimiques et microscopiques, au moyen desquels on détermine successivement la ténacité et l'élasticité, la résistance au frottement, l'épaisseur, la nature et le degré du collage, la teneur en cendre, la présence du chlore ou d'un acide libre et la nature des matières premières.

Pour déterminer la *ténacité*, on soumet un certain nombre de bandes prélevées dans différents sens à la machine GARTYK REISCH; on prend la moyenne des résultats et on exprime la ténacité en fonction de la longueur du papier expertisé qui amènerait la rupture; ce chiffre est facile à déterminer si l'on connaît le poids du papier et le coefficient de rupture. La même machine fait connaître le degré d'*élasticité* du papier. Pour déterminer la *résistance au frottement*, on frotte un échantillon entre les mains pendant un certain temps, et le nombre d'opérations nécessaire pour obtenir une désagrégation complète et proportionnelle à la qualité du papier. On détermine très exactement l'*épaisseur* à l'aide d'un instrument muni d'une vis micrométrique.

Pour reconnaître la *nature du collage*, on fait bouillir dans l'eau un échantillon du papier et on verse dans la décoction une solution de tannin; en présence de gélatine, il se produit un précipité ou un trouble. Pour découvrir la colle végétale, on fait bouillir le papier dans l'alcool, et en versant la décoction dans de l'eau froide, la résine se précipite. Pour déterminer le *degré du collage*, on trace sur l'une des faces du papier des lignes avec une dissolution aqueuse de perchlorure de fer et on fait surnager l'autre face sur une solution de tannin. Le temps qui s'écoule entre la

pose de la feuille et le noircissement des lignes est proportionnel au degré du collage.

La cellulose industrielle ne laisse pas 1 p. 100 de *cen dre*; si le papier en fournit une quantité plus grande, c'est que la pâte a été additionnée de matières minérales, dont il est facile de déterminer les proportions.

Pour reconnaître le *chlore*, on se sert d'empois d'amidon ioduré, qui se colore en bleu dans le cas de la présence de ce corps. La recherche des *acides libres* (qui d'ailleurs, de même que le chlore, n'existent pas généralement dans les papiers de bonne fabrication) est assez délicate. On emploiera de préférence le procédé de HERTZBERG : on épuise avec de l'eau un morceau de papier à essayer et dans le liquide ainsi obtenu on plonge une bande de *papier Congo* (obtenu en teignant du papier à filtrer dans une solution aqueuse bouillante très étendue de rouge de Congo, lavant avec de l'eau et desséchant); si le papier réactif prend une coloration bleue, cela indique la présence d'un acide libre.

La détermination de la nature de la *matière première* est effectuée de la manière suivante : Sur le porte-objet du microscope, on place une petite parcelle de papier, sur laquelle on verse une goutte de solution d'*iode*; si le papier est de *pâte de bois*, les fibres prennent une coloration *jaune*; si la pâte ne contient que du *lin*, du *chanvre* ou du *coton*, les fibres se colorent en *jaune brun*, et enfin si le papier est formé de *cellulose pure*, les fibres *ne se colorent pas*. Pour reconnaître la nature des fibres d'après leurs caractères morphologiques, il faut avoir une très grande habitude de ce genre d'essais, parce que l'apparence des différentes fibres végétales n'est pas la même dans la pâte du papier qu'avant leur mise en œuvre. (Voy. aussi p. 490.)]

**Papier à filtrer.** — La fabrication du papier à filtrer exige l'emploi d'une eau pure. On employait autrefois comme matière première les chiffons de linge blancs les plus mous, les plus fins et les plus propres. Actuellement, on se sert beaucoup de coton non blanchi, parce que cette fibre bien traitée offre le pouvoir absorbant le plus grand. Après élimination des matières grasses et résineuses, les fibres dégraissées sont lavées. L'eau reçoit ensuite une addition de 3 p. 100 d'acide chlorhydrique pur et le tout est brassé pendant six à huit heures, afin de dissoudre à peu près tout ce qui existe de substances minérales (éléments des cendres). Le papier ainsi traité et lavé avec soin ne doit laisser en brûlant qu'un résidu extrêmement faible. La désagrégation des fibres est effectuée à l'aide de couteaux en bronze, le mieux dans des piles en ciment, qui à la suite d'un long usage ne cèdent plus de matières solubles à l'eau et qui sont revêtues d'épaisses plaques de plomb. Les matières minérales provenant de l'eau employée pour la fabrication, qui restent dans le papier après l'évaporation de cette eau, sont éliminées avec de l'acide chlorhydrique à 3 p. 100. Depuis quelque temps, on coupe souvent le papier immédiatement en disques de la grandeur des filtres usuels. Les déchets ainsi produits constituent pour les fabricants une matière précieuse, tandis qu'ils sont sans valeur pour les consommateurs. Dans les fabriques qui procèdent ainsi, les filtres eux-mêmes sont lessivés avec de l'acide chlorhydrique, et pour chaque grandeur de filtre le poids de la cendre est aussi indiqué.

D'après WOLF (1898), la cellulose de bois ou d'autres fibres végétales sont transformées en une bouillie. Celle-ci est étendue uniformément sur un tamis et sans avoir été exprimée, elle est desséchée dans le vide ou à la pression atmosphérique ordinaire.

**Carton.** — Le carton peut être obtenu par puisage de feuilles de l'épaisseur du carton à préparer : *carton de puisage* ou *de moulage*; — en réunissant par pressage des feuilles de papier achevé : *carton de couchage*; — en collant les unes sur les autres des feuilles de papier achevé : *carton de collage*; — à l'aide de machines à carton avec cylindres, analogues aux machines à papier : *carton à la mécanique*.

Le *carton pour toiture* ou *carton bitumé* est du carton (généralement du carton en rouleaux), qui a été imbibé avec du goudron de houille bouillant ou avec un mélange de goudron et de brai, puis poudré avec du sable après l'imbibition et séché à l'air. ANDERNACH (1901) imprègne le carton avec un mélange de 20 parties d'huile de paraffine, 30 parties de résine et 50 parties de brai provenant de la préparation des acides gras (brai de stéarine).

**Papier parchemin.** — Le *papier parchemin* possède dans la plupart de ses propriétés une telle analogie avec une membrane animale, qu'il a été nommé avec raison *parchemin végétal*. Il est produit par l'action de l'acide sulfurique ou d'une solution de chlorure de zinc sur le papier non collé. D'après GIRARD (1876), les fibres du papier sont ainsi transformées superficiellement en *hydrocellulose*. Si, d'après GUIGNET (1891), on imprègne du papier à filtrer avec de l'acide sulfurique à 50° B., il se forme une gélatine transparente; après lavage complet, cette cellulose colloïdale est soluble dans l'eau, mais est reprécipitée par addition de petites quantités d'acides ou de sels. Si elle est desséchée et ensuite plongée dans de l'acide à 60°, elle devient soluble. Cela explique pourquoi du papier parchemin mince cède quelquefois à l'eau bouillante de la cellulose colloïdale, mais non le papier parchemin épais, parce que ce dernier est préparé avec de l'acide plus concentré. Le papier parchemin équivalait à du papier ordinaire dont les pores sont remplis de cellulose colloïdale. Plus le papier est épais ou plus il est dense, plus doit être longue l'action de l'acide. Le temps pendant lequel les espèces de papiers non collés du commerce doivent être soumises à l'action de l'acide pour que leur transformation soit complète varie de 5 à 20 secondes. Lorsque l'acide a agi suffisamment longtemps on met le papier dans l'eau froide, puis dans l'ammoniaque étendue et encore dans l'eau, afin d'éliminer tout l'acide, et enfin on le dessèche.

Dans la machine à parcheminer de FRITSCH, le papier passe, d'abord, du rouleau A (fig. 865), destiné à régler sa tension, sur le cylindre B, dans la cuve K remplie d'acide sulfurique, où il est maintenu par le cylindre en verre C; il arrive ensuite, après avoir passé entre les deux baguettes de verre D, à la première presse E<sup>1</sup>, qui élimine l'acide en excès. Les cylindres de cette presse sont disposés obliquement, afin que l'acide exprimé retombe rapidement dans la cuve K, sans couler pendant longtemps le long du papier. De la presse E<sup>1</sup>, le papier passe dans une caisse K' remplie avec de l'eau et établie dans la grande cuve K<sup>1</sup>, afin d'enlever autant que possible l'acide encore adhérent au papier. On laisse l'eau dans la caisse K, jusqu'à ce qu'elle offre une teneur en acide égale à 20° B. environ; lorsque l'eau a atteint ce degré, on vide la caisse, afin de récupérer l'acide et on y verse de l'eau fraîche, en ayant soin à chaque fois d'arrêter la machine. Le papier est aussitôt dirigé sur une série de cylindres en bois b, et là il est arrosé en dessus et en dessous avec de l'eau fraîche, sortant des tubes s, puis il arrive à la seconde presse E<sup>2</sup>, qui élimine l'acide étendu ou l'enduit gélatineux qui a pu se former. La papier traverse ensuite la caisse

K<sup>1</sup> contenant un bain alcalin destiné à neutraliser l'acide encore adhérent, et pour subir le second et le troisième lavage, il est conduit successivement dans les cuves K<sup>2</sup> et K<sup>3</sup>, où il est arrosé par les tubes *t* et *u*. Après son passage dans la troisième presse F<sup>3</sup>, le papier est conduit sur le cylindre sécheur F, chauffé par la vapeur, autour duquel il est appliqué par un feutre sans fin *d*. Au-dessus du cylindre exsiccateur sont établis les cylindres lisseurs H, H<sup>1</sup>, dont le supérieur H<sup>1</sup> est chauffé. Le papier parchemin achevé est ensuite mis en rouleaux.

Plongé dans l'eau, le papier parchemin devient mou et flasque, mais sans perdre de sa solidité. Il ne se laisse traverser par les liquides que par dialyse et ne se putréfie

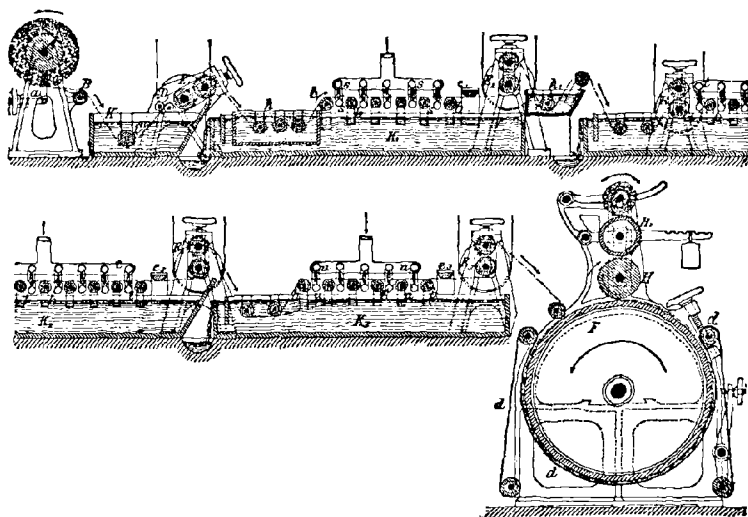


Fig. 855. — Machine à parcheminer le papier.

pas. Ces propriétés rendent le papier parchemin propre à différents usages; ainsi, on l'emploie pour les diplômes, les documents, les papiers de valeur et en général pour toutes les pièces qu'il importe de conserver. Comparé au parchemin ordinaire, le papier parchemin possède cet autre avantage qu'il est beaucoup moins exposé que le premier à être attaqué par les insectes. En outre, le papier parchemin peut être employé pour la reliure des livres, la confection de cartonages, comme succédané du cuir (par exemple pour garnir l'intérieur des chapeaux et des bonnets afin de les préserver contre l'action de la sueur). A la place des vessies, il convient pour fermer les vases contenant des fruits confits, des extraits, des sirops, etc., pour unir les pièces des appareils distillatoires et autres, pour faire des boyaux à saucisses artificiels (pour coller le papier parchemin, on se sert d'une solution de cellulose dans l'ammonium de cuivre). LÜBCKE a trouvé que dans la transformation du papier en papier parchemin par l'acide sulfurique, l'épaisseur du papier diminue de 35 à 37 p. 100, et que la densité augmente de 32 à 42 p. 100; la solidité est devenue 4,5 à 3,8 fois plus grande.

Lorsqu'on traite la cellulose pendant longtemps d'une façon ininterrompue dans des moulins à cylindre avec des couteaux mousses, on obtient une masse mucilagi-

neuse, qui fournit un papier contenant encore des restes de fibres et se rapprochant du papier parchemin relativement à sa transparence et son imperméabilité à l'eau et aux matières grasses. On pense que pendant le traitement dans la pile une partie de la cellulose broyée se transforme en hydrocellulose, qui constitue le papier parchemin véritable. Mais le produit est moitié moins cher que ce dernier, de sorte qu'il l'a presque complètement remplacée pour l'enveloppement de certains comestibles. Sous le nom de *pergamine*, on rencontre dans le commerce des sortes très minces, transparentes comme le verre, qui, sous les colorations les plus variées, servent pour l'enveloppement de marchandises fines.

**Papiers colorés.** — Les papiers colorés dans toute leur masse sont préparés de deux manières, ou bien on emploie des chiffons de couleurs (*papiers colorés naturellement*), comme le papier brun d'emballage) ou bien on colore dans la cuve le raffiné préparé avec des chiffons demi-blancs (*papiers colorés dans la pâte*), comme le papier à sucre et le papier à épingles). Pour la fabrication de ces derniers, on prend pour 50 kg. de pâte sèche les quantités suivantes des matières destinées à produire la coloration désirée :

Jaune : 2,5 kg. d'acétate de plomb et 0,45 kg. de bichromate de potassium;

Bleu : 2,5 kg. de sulfate ferreux et 1,5 kg. de ferrocyanure de potassium ou outremer;

Vert : 3 kg. de bleu et 1,05 kg. de jaune.

Les couleurs minérales encore les plus employées sont l'ocre, le jaune et le rouge de chrome, le bleu de Prusse, l'outremer, le graphite et le noir de fumée. Elles doivent être ajoutées en poudre extrêmement fine à la masse de raffiné contenue dans la pile ou dans une cuve munie d'un agitateur.

*Laques d'aniline pour la coloration des pâtes à papier.* — La pâte est mélangée avec la solution de la matière colorante et le précipitant est ensuite ajouté. Parmi les couleurs d'aniline les plus connues, le *tanin* précipite : la fuchsine, la cérésine, le géranium, le violet de méthyle, le vert brillant, le vert solide, et de ces colorants les violets de méthyle sont ceux qui prennent les modifications de tons les plus variés. Comme les solutions de tanin moisissent promptement au contact de l'air, il ne faut pas les préparer trop longtemps avant de s'en servir. Afin de rendre la précipitation complète, on ajoute une petite quantité d'acétate de sodium, que l'on dissout avec le tanin. En se servant de ce liquide, on peut préparer, par exemple, un vert de même intensité de coloration avec un tiers de moins de couleur que sans acétate. — L'*acétate neutre de plomb* précipite le ponceau, la tropéoline et la plupart des autres couleurs d'aniline jaunes, que l'on rencontre sous les dénominations les plus variées; mais il précipite surtout complètement le bleu à l'eau. L'*acétate de plomb basique* précipite l'éosine, l'érythrosine, l'orange, le vert de naphтол, ainsi que les couleurs jaunes et brunes d'aniline, qui sont séparées complètement par l'acétate neutre.

Pour colorer des papiers achevés, on passe sur leur surface, s'ils ne doivent être colorés que d'un côté, une éponge ou une brosse imprégnées des solutions des matières colorantes (couleurs solubles dans l'eau), ou de couleurs minérales mélangées avec une solution de dextrine, avec de la colle additionnée d'alun, etc.; si les deux côtés doivent être colorés, on passe tout simplement le papier dans le bain colorant. Pour les papiers de couleur avec dessins, les tapisseries, etc., on procède

comme dans l'impression des tissus et l'on emploie aussi des machines à imprimer appropriées à cet usage.

Depuis quelque temps, on emploie surtout des couleurs d'aniline. Les marques suivantes sont les couleurs d'aniline colorant directement en bain alcalin (bain de savon) : Congo ; Congo RG ; Congo 4R ; Congo brillant ; benzopurpurine ; rosazurine ; deltapurpurine ; pourpre de Hesse ; azorseille ; chrysamine ; jaune Congo ; jaune brillant ; chrysophénine ; jaune de Hesse ; azobléu ; azoviolet ; héliotrope ; rosazurine BB ; Congo Corinthe ; benzobrun ; noir-violet ; benzobléu-noir. — On peut employer sur tanin et combinaisons d'antimoine : fuchsine ; cerise ; grenadine ; safranine ; rhodamine ; chrysoïdine ; auramine ; phosphine ; vert malachite ; vert d'éthyle ; vert brillant ; vert Victoria ; bleu Victoria ; bleu nouveau ; bleu de méthylène ; muscarine ; bleu neutre ; bleu de Bâle ; bleu à l'eau ; violet de méthyle B ; violet cristal ; violet Hofmann, brun Bismarck. — On peut employer sur mordants d'alumine et d'étain : éosines ; érythrosines ; phloxine ; rose Bengale ; alizarines ; bleu Victoria.

La *solidité à la lumière* des couleurs sur papier est en général inférieure à celle des colorations produites avec les mêmes matières colorantes sur fibre de coton ou de laine. Cela dépend de la facilité avec laquelle la masse du papier se décompose. LAST (1896) a donné à ce sujet les indications suivantes :

*Rouge* : La fuchsine est, comme dans la teinture des textiles, très peu solide à la lumière, elle passe complètement au bout de peu de temps. La safranine se montre un peu plus résistante à la lumière. L'écarlate de diamine et les colorants substantifs analogues sont moins solides. Les crocéines donnent des colorations rouges et roses bien solides à la lumière.

*Jaune* : Le jaune de métanile, la tropéoline OO résistent assez mal à la lumière, le jaune direct est beaucoup plus solide.

*Orangé* : La chrysoïdine est peu solide à la lumière ; les oranges Mikado et les oranges de diamine résistent mieux.

*Bleu* : Pour les bleus vifs, il faut avant tout mentionner le bleu de méthylène, le bleu de méthylène nouveau et le bleu Meldola, qui sont très solides et dépassent beaucoup sous ce rapport le bleu de Prusse. Le bleu à l'eau n'est pas du tout solide, le bleu alcalin l'est un peu plus. Le bleu Victoria est très mauvais à la lumière. Pour le bleu foncé, le bleu solide, l'indoïne et le méthylindon sont surtout convenables.

*Violet* : Sont très solides à la lumière : violet neutre et violet de diamine, surtout ce dernier ; les rhodulines et l'héliotrope au tanin le sont moins.

*Noir* : Le noir de naphtylamine et le noir brillant sont tous les deux très solides ; on peut aussi produire des colorations résistant bien à la lumière avec des matières colorantes directes 3. 6. noir diamine foncé OO, noir oxydiamine N.

On prépare des **laques** pour fabriques de papier surtout avec des matières colorantes dérivées du goudron. Suivant sa solubilité, la matière colorante est dissoute dans l'eau bouillante, l'acide acétique ou une lessive de soude ; on y ajoute ensuite une quantité déterminée d'hydrate d'alumine, on mélange avec soin et avec le précipitant approprié on fixe sur du kaolin, du spath pesant, etc. Pour obtenir un pigment saturé, on recommande d'employer 5 à 25 p. 100 de couleur d'aniline suivant la richesse de la matière colorante. On obtient des laques très belles et même assez solides à la lumière avec les colorants azoïques rouges, comme le ponceau, l'écarlate de crocéine, etc., tandis que pour les autres pigments on doit donner la préférence

aux couleurs basiques du goudron. Les couleurs d'aniline basiques peuvent être précipitées complètement sur le corps destiné à les recevoir (kaolin, sulfate de baryum) et même fixées très solides à la lumière à l'aide du tanin et de l'émétique.

**Statistique de la production du papier.** — La production du papier dans le monde entier en 1896 a atteint 1,3 million de tonnes, dont plus de la moitié a été employée pour l'impression des journaux et des livres. D'après les statistiques les plus récentes, l'Angleterre consomme par an et par tête d'habitant 6,5 kg. de papier, l'Amérique 5,7 kg., l'Allemagne 4,4 kg., la France 4,2 kg. — L'Allemagne a produit, en 1899, 270 000 tonnes de pâte de bois chimique et environ 300 000 tonnes de pâte de bois mécanique; comme environ 40 000 tonnes de ces matières ont été exportées, elle en a travaillé à peu près 330 000 tonnes, qui ont fourni approximativement 500 000 tonnes de papier. Sur les 800 000 tonnes environ de papier et de carton que l'Empire d'Allemagne a produites en 1899, plus de 60 p. 100 ont été fabriqués avec le bois. Dans ces vingt dernières années, la production de la pâte à papier a pris un grand développement en Suède, en Norvège et en Finlande, qui en fourniraient à peu près autant que l'Allemagne. On peut admettre que l'Autriche-Hongrie, la Russie, la France, l'Angleterre et les autres pays européens arrivent ensemble à une production analogue en pâte de bois mécanique ou chimique.

**Encre.** — L'encre à écrire noire ordinaire se compose essentiellement de tannate et de gallate de fer, maintenus en suspension dans l'eau avec de la gomme arabique ou une substance analogue.

Suivant DIETERICH (1889), les encres de sesquioxyle de fer sont meilleures que les encres au protoxyde. On dissout 60 gr. de tanin dans 540 cm<sup>3</sup> d'eau; on ajoute ensuite 40 gr. de solution de perchlorure de fer (= 4 gr. de fer) mélangés avec 1 gr. d'acide sulfurique et 400 cm<sup>3</sup> d'eau. Le mélange est bouilli pendant 10 à 15 minutes, puis additionné de 30 gr. de sucre et de 10 gr. de bleu d'aniline à l'eau 1 B. — L'encre gallique bleue donne une écriture bleu foncé, qui sèche très rapidement et prend une coloration bleu-noir intense. Les copies sont nettes; d'abord bleues, elles deviennent noires.

Le Ministère d'État prussien donne les indications suivantes relativement à l'*essai officiel des encres*.

Classe I : Encre à la noix de galle et au fer; liquide fournissant une écriture noire après dessiccation, contenant par litre au moins 30 gr. de tanin et d'acide gallique provenant uniquement de noix de galle, et 4 gr. de fer métallique.

Classe II : Encre fournissant des traits noirs, qui après huit jours de dessiccation ne peuvent pas être enlevés par l'alcool et l'eau.

Toute encre doit couler facilement et ne pas être collante immédiatement après la dessiccation.

Relativement à la *classification des encres*, SCHLUTTIG et NEUMANN (1890) s'expriment de la manière suivante :

Classe I : Encre à la noix de galle et au fer, qui demeure complètement inaltérée pendant 14 jours au moins, lorsqu'elle est conservée par quantités de 25 cm<sup>3</sup>, qui renferme par litre au moins 6 gr. de fer métallique, qui fournit une écriture noir-cissant rapidement et avec intensité et résistant à la lumière, à l'air, à l'eau et à l'alcool, de la même façon qu'une encre de même couleur (type des encres de noix

de galle et de fer) contenant par litre : tania (pur et sec) 23,4 gr., acide gallique cristallisé 7,7 gr., sulfate ferreux 30 gr., gomme arabique 10 gr., quantité d'acide chlorhydrique correspondant à 2,5 gr. HCl et acide carbolique 1 gr.

Classe II : Encre donnant des traits intenses, qui ne peuvent pas être enlevés après 8 jours de dessiccation par l'eau et l'alcool, et qui conservée pendant 3 jours au moins par quantités de 25 cm<sup>3</sup> demeure inaltérée.

Indépendamment de ce que toute encre doit, comme on l'a déjà dit, couler facilement et ne pas être collante même aussitôt après sa dessiccation, elle ne doit pas aussi traverser le bon papier.

La plupart des *encres colorées* sont préparées avec des couleurs d'aniline.

Les matières convenables pour les *encriers* sont le verre, la porcelaine ou le grès muni d'une bonne glaçure; mais le grès non vernissé, l'argile, la serpentine ou un métal non précieux ne conviennent pas. Il faut que le verre soit pauvre en alcali. La porcelaine doit peut-être lui être préférée, à cause de son opacité et de sa plus grande résistance. Car il est plus que probable que, sous l'influence prolongée de l'action de la lumière, la matière colorante d'un grand nombre d'encres s'altère aussi bien à l'état liquide qu'après sa dessiccation sur le papier, et que dans certaines circonstances la lumière agisse aussi à la longue défavorablement sur les autres éléments de nombreuses encres. La serpentine doit être rejetée, parce qu'elle ne reste pas indifférente vis-à-vis de la plupart des encres et des liquides acides, bien qu'elle ne soit que lentement attaquée. La même chose s'applique aux métaux non précieux. L'encrier doit avoir une forme telle que l'accès de l'air y soit aussi restreint que possible, la surface de l'encre exposée à l'air libre doit par suite être aussi petite que possible.

Les *encres sympathiques* contiennent du protochlorure de cobalt, ainsi que du vanadium.



## CHAPITRE IX

### HYDRATES DE CARBONE, SUBSTANCES ALIMENTAIRES

#### AMIDON ET FÉCULE

**Généralités.** — La composition élémentaire de la matière amyliacée correspond à la formule  $C^6H^{10}O^5$  ou, d'après MYLIUS,  $C^{22}H^{40}O^{20}$ , ou d'après NÄGELI,  $C^{36}H^{62}O^{31}$ . Suivant DAFERT (1886), l'amidon est à peu près entièrement formé de corps amyliacés, qui, en quelques points du moins, sont différents les uns des autres (cellulose amyliacée, granulose, dextrine), d'un peu de sucre, de substances protéiques, d'amides, de matières grasses, de cendre. Il admet, par suite, que, l'amidon étant un mélange, n'a pas de formule chimique. — L'amidon du commerce contient 14-18 p. 100 d'eau.

Le grain d'amidon a des couches nombreuses superposées, entourant une cavité centrale, remplie d'air. — Au microscope, les limites des couches paraissent sous forme de lignes plus ou moins nettement dessinées. Le poids spécifique de l'amidon est égal à 1,53. L'amidon est tout à fait insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses et essentielles; avec l'eau bouillante, il forme de l'empois. D'après SYMONS (1883) et LINTNER (1889), les températures nécessaires pour gonfler les différents grains d'amidon sont les suivantes :

	Peu gonflé	Complètement gonflé	Empois
Fécule de pommes de terre.....	50°	60°	65°
Amidon de froment.....	50	60	80
Amidon d'avoine.....	50	60	85
Amidon de riz.....	65	70	80
Amidon de maïs.....	55	65	75

Les matières premières actuellement employées pour la fabrication de la féculé et de l'amidon sont les pommes de terre, le froment, le riz et le maïs; ces matières renferment les quantités suivantes de féculé et d'amidon :

Pommes de terre.....	16-24 p. 100
Froment.....	56-75 —
Maïs.....	53-70 —
Riz.....	70-75 —

**Fécule de pommes de terre.** — Pour extraire la fécule des pommes, les tubercules sont d'abord lavés et ensuite râpés. La râpe généralement employée dans les fabriques de fécule de pommes de terre est une *râpe extérieure*, qui se compose d'un tambour cylindrique tournant rapidement, dont l'enveloppe externe porte des lames dentées en scie disposées parallèlement à l'axe; ces lames travaillent contre une plaque d'approche fixe, mais dont l'écartement peut être réglé à volonté, et réduisent ainsi en pulpe les pommes de terre arrivant entre les deux surfaces. La *râpe intérieure*, aussi nommée râpe de CHAMPONNOIS, constitue un cylindre creux fixe, sur la face interne duquel sont fixées des lames dentées et dans lequel un arbre muni d'ailettes tourne avec une grande rapidité, de sorte que le tambour ne râpe pas, mais ce sont les tubercules qui sont râpés par suite de leur projection contre la face interne du cylindre par les ailettes animées d'un mouvement de rotation rapide.

[Pour *séparer par lavage* la fécule de la pulpe des pommes de terre, on employait autrefois un tamis cylindrique horizontal et fixe, dans lequel tournait une paire de brosses, qui broyaient au milieu d'un courant d'eau continu la pulpe contenue dans le tamis, jusqu'à ce que l'eau s'écoulât parfaitement claire. Les appareils actuellement employés sont formés d'une batterie de trois ou quatre tamis rotatifs en toile métallique et ordinairement de forme cylindrique; ces tamis tournent dans une auge sur un axe horizontal. La pulpe à traiter est d'abord introduite dans le premier tamis, duquel sort la fécule par la force centrifuge, pour tomber dans l'auge, tandis que le résidu passe dans le deuxième tamis, puis dans le troisième et le quatrième. La pulpe sortant de ce dernier tamis est délayée dans de l'eau et envoyée dans une deuxième série de tamis.

Le liquide laiteux obtenu à l'aide des appareils dont il vient d'être question et rassemblé dans des bassins, disposés sur le sol, laisse déposer au bout de quelques heures toute la fécule qu'il tenait en suspension. Après avoir fait écouler le liquide surnageant, on brasse l'amidon avec de nouvelle eau et on laisse reposer un instant, afin que les corps lourds, comme les pierres, la terre, etc. puissent se déposer, et l'on fait passer la fécule léviguée à travers un tamis fin. Suivant l'espèce de fécule que l'on veut préparer, on répète une ou même deux fois la lévigation, et l'on se sert alors de tamis à mailles plus étroites que précédemment. Après le dernier lavage, la fécule se dépose au fond des bassins et forme une masse suffisamment dure pour pouvoir être facilement coupée en morceaux. On dispose ces morceaux sur une claie recouverte d'une toile et en secouant la claie on étend la fécule. On peut aussi, comme on le fait depuis quelque temps, éliminer l'eau à l'aide de turbines.]

Au lieu de recueillir le liquide laiteux sortant des tamis dans des bassins de dépôt, HUNDHAUSEN le reçoit dans des rigoles ou gouttières, munies à une certaine distance au-dessus de leur fond d'un fond filtrant et il aspire l'air entre les deux fonds, et par conséquent la masse qui se trouve dessus. L'écoulement du liquide laiteux est de cette façon rendu uniforme, et le dépôt surtout est beaucoup accru. Il faut en outre une force mécanique beaucoup moins grande que pour le travail avec les appareils centrifuges et la main-d'œuvre si coûteuse qu'exigent ces derniers appareils se trouve ainsi supprimée; de plus, on peut effectuer sur la gouttière une séparation exacte, suivant que l'on prend la marchandise à la partie supérieure, à la

partie moyenne ou à la partie inférieure. On peut également combiner immédiatement la déshydratation avec le raffinage et continuer à aspirer l'eau de la masse léviguée pure, ce qui peut avoir lieu en quelques minutes, parce que l'aspiration précédente a déjà agi dans ce sens. La masse peut être immédiatement séchée.

Une partie de la fécule ainsi obtenue, dite *fécule verte*, qui contient encore environ 35 p. 100 d'eau est employée immédiatement pour la préparation de la dextrine ou du glucose; le reste est soumis à la dessiccation. Celle-ci est effectuée sur une toile sans fin ou sur des claies; la température de l'étuve où a lieu la dessiccation ne doit pas dépasser 30° à 33°. HUNDHAUSEN recommande une machine rotative : Autour de cylindres rotatifs chauffés sont tendues des bandes de tissu qui permettent d'amener uniformément en une couche mince la matière à sécher au-dessus des surfaces chauffées et en même temps de faire passer de l'air au-dessus et à travers la matière. Plusieurs cylindres semblables sont établis les uns au-dessus des autres, des deux côtés se trouve un système de tubes de chauffage, et le tout est monté dans une caisse isolée. La fécule à sécher pénètre par en haut, elle passe spontanément d'un cylindre à l'autre et sort inférieurement à l'état sec, pour être ensuite transportée mécaniquement dans le local où elle doit être déposée.

[Lorsque la fécule est sèche, on écrase les morceaux légèrement agglomérés au moyen d'un rouleau de fonte ou bien en les faisant passer entre des rouleaux de bronze, et on les livre au commerce en fragments (sous le nom de *fécule en aiguilles*) ou bien en poudre après les avoir blutés. Pour obtenir la fécule en aiguilles, on pétrit en une pâte épaisse la fécule humide avec de l'empois et l'on fait passer cette pâte à travers des entonnoirs munis d'un grand nombre d'ouvertures étroites et qui, à l'aide de machines, sont promenés à une distance constante au-dessus d'une claie. La fécule est desséchée sur cette claie et expédiée dans de petits tonneaux tapissés intérieurement avec du papier de paille.]

Pour désodoriser la fécule et la séparer de l'albumine, HELLEFRISCH (1896) recommande de la traiter par de l'eau contenant du chlore. D'après SIEMENS et HALSKE (1898), la fécule de pommes de terre commerciale brute ou même blanchie à l'acide sulfureux, préparée d'après les procédés actuellement en usage dans l'industrie, possède une odeur particulière d'huile étherée, qui se développe lors de la transformation de la fécule en *glucose* et qui est aussi la cause de la saveur et de l'odeur repoussantes des *dextrines* qui sont fabriquées avec de pareilles fécules. On parvient à débarrasser complètement la fécule de cette saveur et de cette odeur désagréables au moyen du chlore employé à chaud. Dans ce but, la fécule sous forme de lait est traitée par le chlore ou l'eau de chlore, à la température de 45°, dans des vases munis d'un agitateur; sous l'influence de ce traitement, la fécule éprouve une modification très rapide et persistante même à la suite d'une courte action, de sorte que des échantillons bouillis avec de l'acide sulfurique ou un autre acide ne dégagent plus aucune odeur étherée repoussante. — En outre, pour préparer de la *fécule de pommes de terre soluble* inodore, on mélange la fécule lavée et transformée en un lait avec une solution étendue d'acide azotique contenant du chlore libre (la solution est choisie de façon qu'après le turbinage il y ait pour 1000 kg. de fécule commerciale sèche, 1,5 kg. d'acide azotique à 64 p. 100 et 300 gr. de chlore libre), on laisse agir en agitant pendant 1 heure à 1 heure 1/2, on turbine, on dessèche et continue la dessiccation à 75-80°, jusqu'à ce que les échantillons

prélevés et lavés se dissolvent dans l'eau bouillante en donnant un liquide limpide et inodore. — D'autres acides peuvent aussi être employés (voy. p. 519).

Parmi les déchets de la fabrication de la fécule de pommes de terre, la *pulpe* est employée avec avantage pour la nourriture des bestiaux; les eaux résiduelles, qui sont riches en azote, en potasse et en acide phosphorique peuvent servir pour l'irrigation des terres.

**Amidon du froment.** — Pour extraire l'amidon du froment d'après le *procédé par fermentation* (procédé de HALLE), on arrose le grain avec de l'eau dans une cuve mouilloire, on le laisse se ramollir, après quoi on l'écrase entre des rouleaux; on étend ensuite la bouillie obtenue avec de l'eau, on sépare le liquide laiteux des enveloppes du grain et on lave celles-ci jusqu'à ce que l'eau s'écoule claire. On abandonne le liquide laiteux à lui-même dans une cuve collectrice. Il se forme un dépôt d'amidon assez pur et par-dessus une couche d'amidon contenant du gluten. Au bout de quelques jours, l'eau qui surnage est devenue acide et une partie du gluten a été dissoute par les acides qui se sont formés; on la remplace par de l'eau fraîche, qu'on laisse devenir acide, et l'on répète l'opération plusieurs fois. L'amidon est ensuite brassé avec de l'eau fraîche, on le laisse déposer et on le dessèche.

Si l'on se sert du *froment égrugé* pour la séparation de l'amidon, on en fait une bouillie claire avec de l'eau *sure*, c'est-à-dire avec de l'eau devenue acide et provenant d'une opération précédente, et on laisse fermenter la masse dans des cuves. Le gluten est dissous par les acides ainsi formés, tandis que l'amidon et les enveloppes demeurent intacts. Suivant la température, il faut de 12 à 30 jours pour dissoudre tout le gluten. L'amidon est séparé par lavage et le liquide laiteux tenant l'amidon en suspension est envoyé dans des cuves de dépôt.

[Le *procédé sans fermentation*, imaginé par E. MARTIN, est beaucoup plus convenable : Avec de l'eau, on transforme la farine de froment en une pâte ferme et l'on divise celle-ci en pâtons du poids de 1 kg. environ, que l'on soumet au lavage. On se sert à cet effet d'un cylindre en toile de laiton à mailles très étroites, dans lequel est adapté un appareil agitateur, et le tout est établi dans une cuve en bois munie à 28 cm. au-dessus de son fond d'un orifice d'écoulement; au-dessus de l'appareil se trouve un tube, duquel coule sans interruption un filet d'eau dans le vase intérieur. Cette cuve en bois, et avec elle le vase en toile métallique, est remplie d'eau jusqu'à une hauteur de 25 cm. environ, l'agitateur reçoit un mouvement lent et les pâtons sont projetés dans le cylindre intérieur; sous l'influence du mouvement de l'agitateur, ceux-ci sont désagrégés et l'amidon est entraîné par l'eau. L'eau devient très promptement laiteuse et par suite de l'afflux continu de nouvelle eau, le liquide s'écoule par l'orifice dont est munie la cuve en bois. On ajoute peu à peu les pâtons tant que la masse devenant de plus en plus visqueuse ne gêne pas trop la marche de l'agitateur et après l'introduction du dernier pâton, on continue l'agitation en faisant arriver de l'eau sans interruption, jusqu'à ce que le liquide commence à perdre sa couleur blanche et à devenir bleuâtre. Cette dernière coloration indique que presque tout l'amidon a été séparé de la pâte, et il faut maintenant supprimer l'afflux de l'eau et arrêter l'agitateur.

Le liquide laiteux qui s'écoule de la cuve en bois est d'abord reçu sur un tamis en crin qui retient les particules d'amidon, et il est ensuite dirigé dans de longues gouttières, où se dépose la majeure partie de l'amidon brut. Comme le liquide qui

s'écoule des gouttières est encore troublé par de l'amidon, on le recueille dans une citerne, dans laquelle il se clarifie en laissant déposer l'amidon qu'il tenait en suspension, et finalement on le décante pour le séparer de ce dernier. Tout l'amidon extrait de la pâte est de nouveau purifié par lévigation. Afin de donner à l'amidon la forme d'aiguilles que l'on préfère dans le commerce, on enveloppe dans du papier les pains d'amidon humides et on lie fortement le paquet avec une corde avant de le dessécher; pendant la dessiccation la masse se rétracte et se divise en prismes ou aiguilles assez semblables.

D'après la méthode MARTIN, on obtient avec 100 parties de farine de froment environ 25 p. 100 de *gluten* avec 38 p. 100 d'eau. Ce gluten est employé pour la fabrication du macaroni, du vermicelle, etc., et dans ce but il est transformé en une pâte avec de la farine ordinaire et de l'eau; on s'en sert en outre, à la place de l'albumine et de la caséine, dans l'impression des tissus, et à l'état putréfié comme colle végétale (colle de Vienne, colle de cordonnier). Le gluten frais peut aussi être granulé et ensuite desséché. A cet effet, il est pétri avec le double de son poids de farine, la pâte est transformée en longues bandes et celles-ci converties en granules, que l'on dessèche à 30° ou 40°. En saupoudrant ces dernières avec de la farine, on les empêche d'adhérer ensemble. Après la dessiccation les grains sont triés par tamisage. Le *gluten granulé* est un aliment qui contient beaucoup plus de principes nutritifs qu'une égale quantité de farine ou de biscuit d'embarquement.

[L'amidon du froment peut aussi être extrait sans fermentation et avec le grain lui-même à l'aide de la méthode suivante, qui est employée dans un grand nombre d'établissements : On fait d'abord macérer le grain de blé dans l'eau à une température moyenne pendant deux ou trois jours, afin de le ramollir de façon à ce qu'il puisse s'écraser avec les doigts; le grain, préalablement lavé pour le débarrasser des matières étrangères, est ensuite écrasé en pulpe entre des cylindres cannelés et l'amidon est séparé par trituration sur un tamis, sur lequel coule continuellement de l'eau. Celle-ci entraîne la matière amylacée et tombe avec elle sur un autre tamis plus fin, où s'opère une élimination plus complète des particules de son. Le produit est enfin recueilli dans des cuves de dépôt ou sur de longues tables inclinées, où s'effectue la séparation des différentes sortes d'amidon.]

D'après KEIL (1899), on délaye la farine avec de l'eau contenant 0,2 p. 100 d'hydrate de calcium et l'on introduit le mélange dans l'appareil représenté par les figures 866 et 867. Cet appareil consiste en une cuve K, émaillée ou fortement étamée, dans laquelle est établi un agitateur-malaxeur. Ce dernier se compose de palettes *s* en forme d'S, qui sont reliées à d'autres palettes agitatrices *r*, reliées elles-mêmes inférieurement à l'arbre sur lequel sont fixées les palettes *s*. A l'extrémité

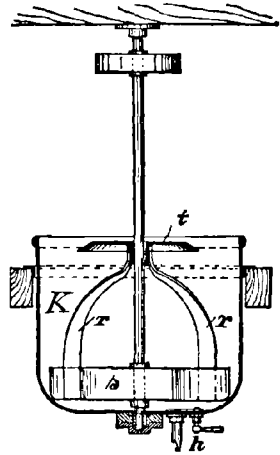


Fig. 866. — Appareil de Keil pour la fabrication de l'amidon de froment; coupe verticale.

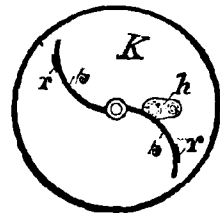


Fig. 867. — Appareil de Keil; coupe horizontale.

des palettes *r* se trouve un plateau *t*, destiné à empêcher la masse devenue finalement pâteuse de s'élever au-dessus de ce niveau. Dans cet appareil, dont l'agitateur-malaxeur tourne avec une vitesse croissante, la charge (de 25 à 50 kg.) est travaillée en 30-45 minutes et elle forme au bout de ce temps un mélange visqueux ayant la consistance d'une pommade; la masse est alors envoyée par le robinet et le tube *h* dans la turbine, où commence immédiatement la séparation complète de l'amidon, projeté sur la paroi du tambour à l'état pur et solide. Le gluten qui reste est à l'état pâteux et contient les principes nutritifs de la farine. Pour l'empâtage préalable de 25 kg. de farine, par exemple, on emploie 25 litres d'eau contenant complètement dissous 0,2 p. 100 d'hydrate d'oxyde de calcium. Cette minime quantité de chaux permet d'employer immédiatement en toute assurance le gluten obtenu comme addition à toutes les pâtes alimentaires ou pains de toutes sortes. D'après BAUMERT, le procédé donnerait de bons résultats.

**Amidon de riz.** — L'amidon est extrait du riz de la manière suivante : Sur 1000 kg. de riz, on verse environ 2 m<sup>3</sup> de lessive de soude étendue, contenant une quantité d'hydrate de soude égale à 1-1,25 p. 100 du poids du riz. Le riz ainsi ramolli est moulu avec addition de lessive de soude, de même force que celle qui est employée pour la trempé, contenant par conséquent 3-5 gr. de soude caustique par litre. D'un réservoir établi à une certaine hauteur, on fait couler, lors de la mouture, la lessive en un filet mince dans la trémie à secousses dans laquelle tombe le riz; pour 100 kg. de riz, on emploie 2 hectolitres de lessive. Celle-ci dissout la protéine, qui dans le procédé usité jusqu'ici n'est que mal éliminée par la trempé. La farine est envoyée par des pompes dans un bac établi à un niveau plus élevé, d'où elle passe aux tamis ou aux appareils centrifuges.

On emploie des tamis à secousses ou des cylindres horizontaux; les parois sont garnies d'une toile métallique et mieux de gaze de soie très fine; les tamis à secousses ne sont plus guère usités; dans tous les cas, les tamis cylindriques sont préférables. Le liquide à tamiser est amené à l'extrémité du cylindre la plus élevée; la filtratum, qui traverse la paroi du cylindre, se rassemble dans une caisse en bois entourant ce dernier. L'extrémité ouverte du cylindre déborde au-dessus de la caisse dans un autre récipient, où tombent les particules grossières. L'arbre du cylindre est creux et muni de nombreux petits trous, et il est en communication avec une conduite d'eau sous pression. Si pendant le travail on ouvre le robinet de la conduite, de l'eau est lancée en nombreux petits jets contre la paroi interne du cylindre, qui est de cette façon maintenue toujours propre. L'eau favorise aussi le mouvement des particules grossières vers l'ouverture de sortie. Le déchet ainsi produit est employé pour la nourriture des bestiaux.

Les fines particules de protéine qui ont aussi traversé le tamis, ainsi que l'amidon attaqué par la soude devenu spécifiquement plus léger, sont séparés de l'amidon pur par traitement ultérieur à la *turbine*. L'amidon se dépose d'abord sur la paroi du tambour, vient ensuite le gluten et en même temps que ce dernier l'amidon qui pour une cause quelconque s'est altéré en devenant spécifiquement plus léger. La couche de gluten reposant sur l'amidon est raclée avec un instrument approprié, et l'amidon est ensuite enlevé. Sur la paroi du tambour, il y a environ 6 à 8 lames de tôle de 12 à 14 cm. de largeur placées radialement et qui partagent l'intérieur du tambour en 6 ou 8 parties, ce qui facilite beaucoup l'enlèvement de l'amidon.

L'amidon turbiné une fois contient encore beaucoup de protéine et le gluten enlevé par raclage renferme lui-même encore beaucoup d'amidon. Ces deux produits sont délayés dans de l'eau et turbinés de nouveau, afin de retirer encore de l'amidon du gluten et de purifier l'amidon du gluten qu'il renferme. Les bassins de dépôt agissent d'une manière analogue aux turbines. L'amidon se dépose au fond, pendant que le gluten reste encore suspendu, et il est ensuite enlevé avec le liquide. Le traitement de l'amidon par l'eau, suivi du repos, doit être répété plusieurs fois. Pour le *moulage* de l'amidon on procède ordinairement comme il suit : L'amidon pur venant des turbines ou des filtres-presses est délayé avec de l'eau ou avec de la soude caustique diluée (0°,1 à 0°,3 B.) et la masse est introduite dans un appareil à filtration où elle est dépouillée de l'eau en excès. Les pains humides sortant des appareils à mouler sont soumis à une première dessiccation dans des chambres chauffées à 50-60°, où on les laisse jusqu'à ce que leur teneur en humidité ne s'élève plus qu'à 25-28 p. 100. Il s'est alors formé une croûte de 10 mm. environ d'épaisseur, que l'on peut enlever facilement à l'aide d'un couteau. La dessiccation du pain qui reste peut maintenant être achevée; l'eau qui se trouve encore dans le pain se dégage de l'intérieur sous forme de vapeur, ce qui donne lieu à la formation de rayons ou aiguilles. — La quantité de l'amidon enlevé à la surface des pains s'élève, suivant le travail, à 22-30 p. 100 de la totalité de l'amidon. Cet amidon est délayé avec de l'eau et turbiné, ou envoyé dans des filtres-presses. Il peut ensuite être mélangé directement avec l'amidon pur allant au moulage.

Comme l'amidon offre ordinairement une légère nuance jaune, que le travail même le plus soigné ne peut pas faire disparaître, on y ajoute un peu d'outremer. Le bleu de Prusse ne peut pas être employé, du moins lorsque, dans la plupart des cas, l'amidon contient de la soude libre. On prend quelquefois aussi des couleurs d'aniline, qui naturellement doivent être solides vis-à-vis des alcalis. Les pains restent dans l'étuve 2 à 3 semaines, suivant la température qui y règne, laquelle doit osciller entre 30° et 50°; au bout de ce temps, la formation des aiguilles est achevée jusque dans l'intérieur de la masse. La teneur en humidité des aiguilles achevées est de 12 p. 100 en moyenne; l'intérieur peut renfermer 14 p. 100 d'humidité tandis que les extrémités extérieures des aiguilles n'en contiennent que 8 à 9 p. 100. Lorsque de l'amidon en aiguilles est resté longtemps exposé à l'air, on y trouve, dans les conditions normales, environ 15 p. 100 d'humidité, teneur qui est aussi celle admise par le commerce.

Les *déchets* contenant du gluten qui proviennent de la fabrication de l'amidon de riz ne sont utilisés jusqu'à présent que pour l'alimentation des bestiaux et comme engrais. Le *gluten*, qui est séparé de la solution alcaline, peut être obtenu à l'état presque pur, et il offre alors une teneur en azote de 15 à 16 p. 100, calculée pour la substance sèche. Les déchets du turbinage sont beaucoup moins riches avec 6 à 7 p. 100 environ d'azote, les résidus des tamis en renferment 3 à 4 p. 100.

*Caractères microscopiques des grains d'amidon de riz.* — Comme dans l'amidon de riz l'endosperme farineux manque presque complètement, les grains sont presque toujours à arêtes vives, ils affectent presque la forme de cristaux et offrent souvent des angles aigus. Les cellules de l'albumen étant dans le fruit du riz très remplies d'amidon, la forme à arêtes vives n'est pas surprenante. Mais dans la masse des grains d'amidon, on trouve aussi, unis solidement avec eux de tous côtés,

de volumineux conglomérats, qui apparaissent nettement sur une coupe à travers l'albumen. Dans la farine de riz on les rencontre encore, mais rarement

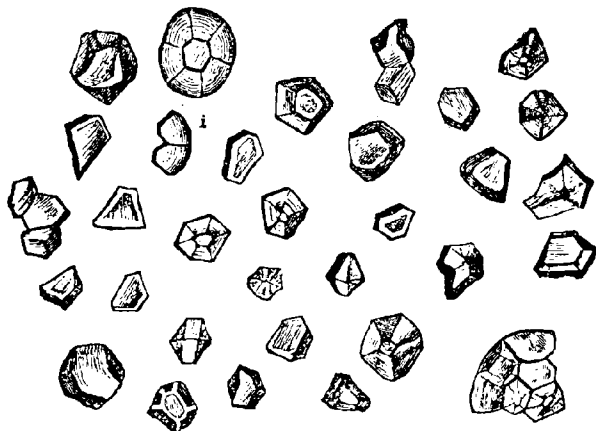


Fig. 868. — Amidon de riz; *i*, fragments de grains d'amidon.

d'amidon de riz. Tschirch a trouvé que les grains les plus gros ne dépassent pas 8,5  $\mu$ , la plupart ont de 4,5 à 6  $\mu$ .

La fabrication de l'amidon de riz est pratiquée principalement en Allemagne, en Belgique et en Angleterre.

**Amidon de maïs.** — Le maïs américain offre en moyenne la composition suivante :

Humidité.....	10,8	p. 100
Substances protéiques.....	10,0	—
Huile.....	4,3	—
Cellulose.....	1,7	—
Cendre.....	1,5	—
Hydrates de carbone (excepté la cellulose) dont 60 à 65 p. 100 d'amidon.	71,7	—

L'huile du grain de maïs se trouve en majeure partie dans son germe. Lors de la fabrication de l'amidon et du glucose, ainsi que lors de celle de certaines sortes de farine de maïs, le germe est séparé et de celui-ci on extrait une huile jaune d'or à l'état brut, mais qui offre d'une façon plus ou moins prononcée l'odeur propre au maïs.

D'après le procédé usité en Amérique, l'amidon du maïs est extrait de la manière suivante : Le grain est ramolli pendant 3 jours dans de l'eau à 60-65°, celle-ci étant remplacée chaque jour par de l'eau plus froide (jusqu'à 35°), puis le maïs est moulu et l'amidon séparé par lavage. Pour éliminer les matières albuminoïdes, on laissait autrefois fermenter l'amidon brut, tandis que maintenant on le traite généralement avec une lessive de soude (à 0,1 p. 100) ou avec de l'acide sulfureux, on lave et on sèche. — Suivant Bröslér (1895), le maïs nettoyé est ramolli dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique, il est ensuite moulu entre des cylindres, puis tamisé afin de séparer les germes, encore ramolli dans de l'eau chargée d'acide sulfurique et le lait d'amidon brut est passé au tamis. On laisse déposer l'amidon avec le gluten



qu'il renferme encore, puis on délaye de nouveau avec de l'eau et au bout de 15 à 20 minutes on fait écouler le liquide contenant l'amidon en suspension, en ouvrant l'orifice supérieur de la cuve de dépôt, puis le second, etc. ; le gluten s'est maintenant déposé. Ce traitement est répété trois fois, et il fournit trois sortes différentes d'amidon, qui contiennent, d'après ARCHBOLD (1887) :

	I	II	III
Amidon .....	98,5	92,88	90,33
Gluten et cellulose.....	—	2,38	4,25
Cendre.....	0,3	0,60	0,65
Eau.....	1,2	4,14	4,77

L'amidon de maïs est employé comme aliment ; on le trouve dans le commerce sous les noms de *maismon*, de *panin*, de *sirona*, de *maispuder*, de *maizena*, de *mondamine* ; les deux dernières sortes proviennent d'Amérique et ont généralement une réaction alcaline, tandis que celle des sortes allemandes est acide.

La fabrication de l'amidon de maïs, comme celle de l'amidon de riz, est surtout pratiquée en Allemagne, en Angleterre et en Belgique.

VULKAN (1901) propose, pour séparer l'albumine, de traiter l'amidon par de l'alcool légèrement alcalin. Pour obtenir l'amidon en fragments solides, on doit conduire la dessiccation lentement et à une température graduellement croissante. On commencera donc à 20-25° et on élèvera peu à peu la température à 35-40°.

*Caractères microscopiques des grains d'amidon de maïs.* — La farine de maïs contient des grains d'amidon de deux formes différentes, suivant qu'ils proviennent

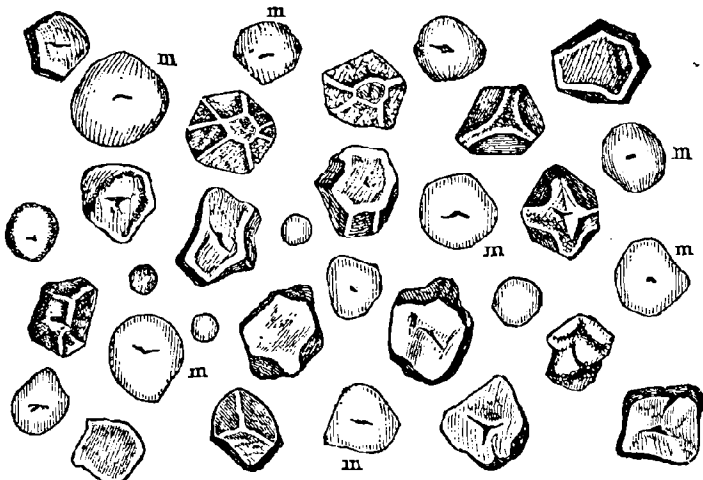


Fig. 869. — Amidon de maïs ; m, grains de l'endosperme farineux.

de l'endosperme corné ou de l'endosperme farineux. Cette différence tient à ce que dans l'endosperme corné les grains d'amidon se trouvent si rapprochés les uns des autres qu'ils remplissent les cellules sans laisser pour ainsi dire de lacunes entre eux, ou s'il y en a, elles sont toujours très petites et remplies de plasma, tandis que dans l'endosperme farineux les grains sont beaucoup moins serrés dans les cellules.

Par suite de la pression mutuelle qu'ils exercent les uns sur les autres, les grains de l'endosperme corné sont nettement polyédriques, tandis que dans l'endosperme farineux ils affectent une forme arrondie. Cette particularité de l'amidon du maïs est la raison pour laquelle nous trouvons toujours dans la farine de maïs deux formes de grains l'une à côté de l'autre : 1<sup>o</sup> grains polyédriques à peu près de même grosseur, à angles plus ou moins aigus, à diamètres presque égaux, généralement munis d'une fente centrale, jamais avec couches concentriques et souvent encore adhérents ensemble en nombre plus ou moins grand (fig. 869), et 2<sup>o</sup> grains arrondis, sans couches concentriques, complètement isolés (ou formant des groupes serrés), souvent dépourvus de fente (bien que pas très fréquemment), mais présentant des dimensions extrêmement variables (fig. 869, *m*).

**Usages de l'amidon.** — L'amidon est employé pour empeser le linge, pour coller le papier, dans les industries linière et cotonnière pour l'encollage et l'apprêt, pour préparer la dextrine, le sucre et le sirop de fécule, pour fabriquer le vermicelle, le sagou artificiel, etc. Il est en outre l'aliment le plus usité; nous le prenons sous forme de pain et il fait partie des aliments dits farineux. Pour l'empesage du linge et pour la préparation de la colle des relieurs, on donne la préférence à l'amidon de froment. L'empois d'amidon de froment exposé à l'air reste pendant longtemps sans s'altérer, tandis que celui de fécule de pommes de terre laisse séparer au bout de quelques jours une masse gélatineuse, sur laquelle flotte un liquide aqueux et acide; l'amidon de froment doit, pour cette raison, être préféré à la fécule de pommes de terre.

**Amidons de marrons d'Inde et de manioc, arrow-root, etc.** — La fabrication de l'amidon avec les marrons d'Inde n'a pris jusqu'à présent aucune importance industrielle, bien que les frais d'extraction soient moins élevés et le rendement plus grand qu'avec les pommes de terre; l'amidon des marrons d'Inde est en outre aussi beau que celui des céréales. 100 parties de marrons frais donnent 19 à 20 parties d'amidon sec, qui malheureusement offre un goût amer très prononcé.

L'*arrow-root* est l'amidon du *Maranta arundinacea* et du *Maranta indica*, canacées croissant aux Indes occidentales, des racines desquelles on extrait, de la même manière que des pommes de terre, 7 à 20 pour 100 d'amidon.

La *fécule de cassave* ou de *manioc* provient des tubercules radicaux du *Jatropha manihot* ou *Manihot utilisima* ou cassave amère et du *Manihot aipin* ou cassave douce, plantes de la famille des ricinées, qui sont cultivées aux Indes occidentales et dans l'Amérique du Sud, au Brésil notamment. Les tubercules eux-mêmes portent le nom de *manioc* ou de *cassave*, et à l'état brut ils contiennent de l'acide cyanhydrique. Mais la pâte que l'on prépare avec ces tubercules peut être mangée par l'homme et les animaux, lorsqu'elle a été bouillie ou grillée. La transformation du manioc en substance alimentaire s'effectue de la manière suivante : Les tubercules sont râpés grossièrement; pendant cette opération une partie du suc s'écoule; la pâte dépouillée par égouttage d'une grande partie du liquide est chauffée dans des vases de terre, jusqu'à ce que les parties en contact avec les parois du vase soient légèrement grillées; le produit ainsi obtenu constitue la *cassave*, qui chez les indigènes du pays remplace le pain. La petite quantité d'amidon, qui se dépose dans le suc, est ordinairement granulée (*cassava-sago* ou *mandioka*), et dans ce but on

chauffe la masse humide sur des plaques, probablement afin de volatiliser l'acide cyanhydrique. Le *tapioka* n'est autre chose que le cassava-sago.

Aux Moluques et aux Philippines, on prépare avec la moelle du *sagoutier* (*Sagus Rumphii*) la substance amylacée désignée sous le nom de *sagou*. Le sagou de la Guadeloupe provient (d'après WIESNER) du *Rafia farinifera*, certaines espèces des Indes occidentales du *Caryota urens*. Pour préparer le sagou, les tiges sont fendues, la moelle qui s'y trouve en est retirée, puis pétrie avec de l'eau et l'amidon est entraîné par lavage sur un tamis de fibres de cocotier. Lorsque la fécule s'est déposée dans l'eau, on la lave, on la met égoutter sur des draps et lorsqu'elle est encore humide, on la granule en la faisant passer à travers un tamis de toile métallique. On fait tomber les grains sur une plaque de cuivre chaude, ce qui transforme la majeure partie de la fécule en empois et après la dessiccation, on obtient les grains réguliers et durs que l'on connaît et qui, lorsqu'on les fait cuire dans l'eau, deviennent gélatineux, mais conservent en partie leur forme. Une grande partie du sagou que l'on rencontre maintenant dans le commerce, est préparée avec la fécule de pommes de terre et colorée avec de l'oxyde de fer ou du sucre brûlé.

Pour préparer de l'*amidon soluble*, d'après FOL (1901), on expose à l'action d'acides inorganiques ou organiques solides, comme les acides oxalique, tartrique, borique, de l'amidon sec dans le sens usité dans le commerce, ou de la farine de pommes de terre dans les mêmes conditions; on opère à la température de 80°, en laissant agir les acides, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse donne avec l'eau bouillante une solution limpide, après quoi on élimine de la masse refroidie l'acide et la dextrine par extraction avec de l'eau froide et on dessèche ensuite le résidu d'amidon à basse température (voy. p. 512).

## DEXTRINE

**Propriétés de la dextrine.** — La *dextrine* (*gommeline*, *amidin*, *gomme d'Alsace* ou *léiocomme*) est une substance qui se rapproche de la gomme arabique aussi bien par sa composition (elles ont toutes deux pour formule  $C^5H^{10}O^5$ ) que par ses autres propriétés, et qui se forme lorsqu'on fait agir pendant peu de temps des acides étendus ou une infusion de malt (diastase) sur l'amidon, ainsi que lorsqu'on grille ce dernier. A l'état pur, elle est tout à fait incolore et semblable à la gomme arabique, mais elle est ordinairement colorée en jaunâtre; elle se dissout facilement et complètement dans l'eau en donnant une dissolution limpide, épaisse et collante, elle est insoluble dans l'alcool absolu et un peu soluble dans l'alcool faible. Son nom, qui lui a été donné en 1833 par Bior et Pensoz, vient de la propriété qu'elle possède de dévier à droite (*dexter*) le plan de polarisation des rayons lumineux plus fortement qu'aucune autre substance organique connue :  $(\alpha) = + 138^{\circ},5$ . L'iode ne la colore pas en bleu comme l'amidon, mais en rouge-amarante faible. La dextrine est transformée en *dextrose* par les acides étendus et en *maltose* par l'extrait de malt. L'acétate de cuivre neutre n'est pas réduit à la température ordinaire par la dextrine pure (c'est-à-dire exempte de sucre). La composition de la dextrine du commerce est extrêmement variable, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

	Dextrine prima.	Amidon grillé foncé.	Dextrine brune.	Gomme- line.	Dextrine vieille.	Amidon grillé clair.
Dextrine .....	72,45	70,43	63,60	59,71	49,78	5,34
Sucre.....	8,77	1,92	7,67	5,76	1,42	0,24
Substances insolubles.	13,14	19,97	14,51	20,64	30,80	86,47
Eau.....	5,64	1,68	14,22	13,89	18,00	7,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

**Préparation de la dextrine.** — On emploie presque partout pour la préparation de la dextrine, la fécule de pommes de terre, plus rarement l'amidon et dans ce but la matière amylacée est grillée ou soumise à l'action d'acides étendus.

La préparation de la dextrine par *grillage lent* (*amidon grillé* et *fécule torrifiée* ou *lëocomme*) est une opération très simple; la fécule (ou l'amidon) est chauffée dans un appareil approprié jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur brun-jaune. Si l'on emploie de l'*amidon de céréales*, on effectue le grillage dans de grands cylindres en cuivre ou en tôle, traversés, comme un tambour à torrifier le café, par un axe en fer, muni d'une manivelle et dont les tourillons se trouvent dans la maçonnerie du fourneau. L'amidon est chauffé dans ce tambour tenu en rotation continue, jusqu'à ce qu'il se gonfle et dégage des vapeurs odorantes comme un pain bien cuit. — La *fécule de pommes de terre* ne pouvant pas être traitée de la même manière, on se sert pour la transformer en dextrine d'une chaudière plate munie de deux fonds, entre lesquels se trouve de l'huile, dont la température peut être exactement déterminée au moyen d'un thermomètre. En chauffant avec précaution, on peut obtenir une température constante. Un agitateur continuellement en activité met peu à peu toute la fécule en contact avec les parois de la chaudière et l'expose ainsi à la température nécessaire (225-260°). La couleur jaune ou brunâtre de la dextrine obtenue par grillage exclut complètement la fécule grillée de certains usages, comme, par exemple, pour l'impression des tissus avec des couleurs claires.

C'est pourquoi on a dû penser à un meilleur mode de préparation. Le procédé généralement usité maintenant est celui de Heuzé. D'après ce dernier, on étend 2 kg. d'acide azotique du poids spécifique de 1,4 avec 300 litres d'eau, et l'on mélange avec cet acide étendu 1000 kg. de fécule, puis on met la masse sous forme de gâteaux, qu'on laisse sécher à l'air libre. Après la dessiccation, on chauffe les gâteaux dans une étuve à air chaud à une température graduellement élevée à environ 80°. La masse est ensuite finement pulvérisée, tamisée et de nouveau introduite dans l'étuve, où maintenant on élève la température jusqu'à 100 ou 110°. Au bout de 1 heure 1/2 tout au plus, toute la fécule est transformée en dextrine. La dextrine ainsi préparée ne peut pas être distinguée extérieurement de la fécule, elle est tout à fait blanche et soluble dans l'eau. [On la désigne dans le commerce sous le nom de *dextrine blanche*, de *fécule soluble* ou *gommeuse*, de *dextrine Heuzé*.]

Suivant KRIEGER (1894), on pulvérise sur 120 kg. d'amidon de maïs un mélange de 400 cm<sup>3</sup> d'acide azotique concentré avec 2 litres d'eau, on mélange ensuite avec soin et on chauffe à 150° pendant 4 à 14 heures suivant la couleur désirée.

D'après SCHUMANN (1888), l'amidon est bouilli sous pression avec un acide dilué, et le liquide est ensuite évaporé. Ou bien la fécule est mélangée avec de l'eau et 1 p. 100 d'acide, puis le mélange est abandonné à lui-même pendant 24 heures, il est ensuite lavé et enfin chauffé à 160-170°. — BERGÉ (1891) chauffe l'amidon

sec sous pression dans une atmosphère d'oxyde sulfuré à une température de 120° à 190°, suivant que la dextrine doit être soluble seulement dans l'eau bouillante ou aussi dans l'eau froide.

La préparation de la dextrine au moyen de l'ozone n'a que peu d'avenir.

Relativement à la chimie de la dextrine, les opinions sont encore très divergentes. Il nous suffira de dire ici que HÖNIG et SCHUBERT (1886) ont obtenu en traitant l'amidon par l'acide sulfurique 16 dextrines différentes; mais on peut se demander si celles-ci sont réellement des combinaisons différentes. On ne sait pas encore au juste si l'*amylo-dextrine*, l'*érythro-dextrine* et l'*achroo-dextrine* sont des combinaisons bien déterminées.

**Usages de la dextrine.** — La dextrine est employée, à la place de la gomme arabique, dans l'impression des tissus et des tapisseries, pour apprêter et empeser les tissus, pour l'encollage des chaînes dans le tissage, pour vernir les cartes et le papier, pour coller à froid, dans la fabrication des pains de luxe, etc. — D'après LIESEGANG (1900), un mélange de 800 gr. de dextrine et de 200 gr. d'azotate de chaux délayé avec 1 litre d'eau froide donne immédiatement une masse très collante. La facile solubilité dans l'eau froide de la dextrine mélangée avec des sels de chaux la rend très convenable pour la préparation des couleurs pour l'aquarelle. En augmentant l'addition du sel calcaire, on obtient finalement une masse qui ne sèche pas, même en couches minces.

DEXTROSE

La *dextrose*, C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>5</sup> — sucre de fécule, sucre de raisins, *glucose* ou *glycose* — se rencontre dans le miel, à côté du sucre de canne, et dans un grand nombre de fruits, à côté de la lévulose.

**Préparation de la dextrose.** — La dextrose est fabriquée en Allemagne et en France avec la fécule de pommes de terre, en Amérique avec l'amidon de maïs (pour la préparation du miel artificiel).

Pour préparer la dextrose avec la *fécule de pommes de terre*, on délaye d'abord celle-ci avec de l'eau, puis on la fait couler en un jet continu dans une chaudière contenant de l'acide sulfurique dilué en ébullition et en même temps on fait arriver dans ce dernier de la vapeur d'eau en tension. La solution acide est ensuite neutralisée avec de la craie et filtrée, puis on évapore dans un appareil à vide à 40° B. et on laisse la masse se solidifier. On obtient de cette façon un sucre de fécule assez dur et d'un aspect assez blanc, d'une saveur sucrée particulière rappelant en même temps celle du sucre et de la fécule. Il offre, d'après VIRNEISEL (1890), la composition moyenne suivante :

Dextrose .....	56,5	p. 100
Dextrine.....	26,0	—
Eau .....	17,5	—
Cendre.....	0,2	—

ALLIEN recommande d'employer de l'acide sulfurique à 1 p. 100 à la température de 108°, qui en quatre heures transforme environ 90 p. 100 de la fécule en sucre,

transformation qui se produit en trois heures à la température de 114°. En opérant d'après ces indications et évaporant le produit de la réaction assez loin pour qu'il se solidifie après le refroidissement, on obtiendrait un sucre renfermant pour 10 parties de glucose pur 1 partie de substance non saccharifiée (dextrine).

Le sucre de fécule obtenu comme il vient d'être dit contient, outre l'eau, 20 à 30 p. 100 de substances de nature gommeuse, incristallisables et non fermentescibles. Pour obtenir avec ce produit un *sucre de fécule pur* à structure cristalline, SOXULET recommande de dissoudre et d'éliminer les substances étrangères, au moyen des alcools éthylique et méthylique, et de faire cristalliser le glucose en préparant un sirop purifié convenablement concentré, qu'on laisse se solidifier à une température supérieure à 30°. On fond le sucre solide au bain-marie ou au bain de vapeur et on mélange le sirop obtenu avec 70 ou 80 p. 100 d'alcool à 80° Tralles, ou avec de l'esprit de bois pur non dilué. Cette masse sirupeuse peu épaisse est mélangée avec du sucre de fécule en poudre et abandonnée à solidification pendant 8 jours dans un lieu pas trop froid, et pendant ce temps on a soin de la brasser fréquemment; on peut faire la même chose avec le sirop non solidifié qui a été préparé pour l'obtention de sucre de fécule solide et on peut aussi laisser solidifier l'un ou l'autre sirop, jusqu'à ce qu'on puisse encore le filtrer, et ensuite le mélanger intimement, à l'aide de dispositifs convenables, avec les quantités indiquées d'alcool ou d'esprit de bois. La teneur en eau du liquide doit être assez grande pour qu'à la température ordinaire, il ne se sépare aucune partie liquide. Pour un sirop fortement concentré, on peut employer un alcool plus étendu et pour un sirop plus clair un alcool plus concentré. La bouillie cristalline obtenue comme il vient d'être dit est fortement comprimée à l'aide d'un filtre-pressé énergique ou d'une presse hydraulique, et ensuite turbinée. Un autre clairçage avec les liquides employés pour la dilution est tout à fait convenable. Toutes ces opérations sont autant que possible effectuées en vases clos, afin d'éviter les pertes d'alcool par évaporation. L'alcool est séparé des tourteaux secs et pulvérulents ou des masses turbinées par distillation dans le vide et recueilli dans des récipients refroidis. Le sirop débarrassé d'alcool est mélangé avec de l'eau, décoloré par le noir animal et évaporé dans le vide à une température ne dépassant pas 60°.

D'après KRIEGER (1894), on chauffe sous pression de 3 atmosphères, pendant une demi-heure, un lait de fécule à 16,5 p. 100 avec 1,5 partie d'acide sulfurique pour 100 parties d'amidon, on filtre ensuite sur du noir animal, on évapore à 40°,5 B., on mélange avec quelques cristaux de dextrose anhydre et on turbine après cristallisation. — Suivant NAGEL (1896), on accélère la saccharification en introduisant de l'air comprimé. MALINSKY propose l'acide fluorhydrique pour obtenir le même effet.

D'après des indications plus récentes, le chauffage sous pression est nécessaire pour l'obtention d'un glucose pur. La température de cristallisation la plus favorable est entre 30° et 40°; à une plus basse température, la séparation des cristaux est bien plus rapide, mais ceux-ci sont petits, mal formés et se laissent par suite difficilement turbiner. A une plus haute température, les cristaux sont, il est vrai, plus gros et bien formés, mais ils sont notablement colorés, il reste ainsi beaucoup de sucre en dissolution dans l'eau mère, mais qui est perdu pour le premier jet. Il est important de n'employer, pour provoquer la cristallisation, que des

cristaux purs et bien formés, parce que, sans cela, la cristallisation ne se fait pas uniformément. Il ne faut incorporer dans la masse d'empli que des cristaux d'anhydride s'il s'agit de produire l'anhydride, de même si l'on veut obtenir l'hydrate ce sont des cristaux d'hydrate qu'il faut employer. Il n'y a encore que peu de temps que l'anhydride seul pouvait être bien turbiné; mais dans ces derniers temps, on a aussi obtenu et livré au commerce l'hydrate pur à l'état cristallisé; il faut cependant pour ce dernier faire attention à ce que la masse d'empli ne se refroidisse pas pendant le turbinage, parce qu'autrement elle se solidifie. Il est à remarquer que des sirops très purs, que l'on ne peut obtenir que par voie de raffinage, peuvent être cuits *en grains*. La masse d'empli est évaporée à 38-42° B., et abandonnée à cristallisation dans des vases appropriés à la température indiquée, après qu'on y a incorporé une petite quantité de cristaux purs. La cristallisation du premier jet dure, suivant la pureté du sirop, de 3 à 10 jours, et l'anhydride cristallise plus rapidement que l'hydrate. De la masse d'empli, on peut retirer comme premier produit 60 à 70 p. 100 du poids de la fécule employé. L'eau mère, après une nouvelle évaporation, suivie de cristallisation, donne encore un second produit et même un troisième; mais ces produits sont généralement colorés en jaune et moins purs.

[En France, la plus grande partie de la fécule de pommes de terre dont on se sert pour la fabrication de la dextrose est ordinairement préparée dans les glucoseries mêmes et saccharifiée à l'état *vert* par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. La saccharification est effectuée dans des autoclaves contenant environ 1500 kg. de fécule verte ou 1000 kg. de fécule sèche. De 5 heures du matin à 7 heures du soir, on fait 12 opérations, qui par conséquent exigent chacune 70 minutes. Tandis que pour obtenir le *sucre massé*, les sirops ne sont évaporés qu'à 40-41° B., le *sirop cristal* marque 45° B., mesurés à 15°. Le rendement s'élève pour 100 kg. de fécule sèche (du commerce) à 106 kg. de sucre massé ou à 96,5 kg. de sirop cristal. Le sucre massé est livré au commerce en boîtes, ou, ce qui est le cas le plus fréquent, en pains réguliers; il offre une couleur assez blanche et est très dur (pas du tout gras au toucher). — L'*œnoglucose* est un sucre de fécule qui fermente avec une facilité toute particulière et qui est employé dans la fabrication du vin.]

Pour *préparer la dextrose avec le maïs*, le grain est d'abord concassé à l'aide de rouleaux, puis il est délayé dans une auge avec de l'eau et les germes qui surnagent sont enlevés, après quoi on le fait gonfler pendant 24 heures dans des cuves-mouilloires, en renouvelant l'eau deux ou trois fois. Les cuves-mouilloires ont un double fond et sous le fond supérieur se trouve un serpentin en plomb pour introduire de l'acide sulfureux. Pour 1800 kg. de maïs, il faut trois cuves de chacune 20 hectolitres de capacité établies l'une au-dessus de l'autre : ces cuves reçoivent chacune dans l'espace de 24 heures une charge de 600 kg. Pour 1800 kg. de maïs, il faut la quantité d'acide sulfureux fournie par la combustion de 12 à 15 kg. de soufre (dans une plus grande fabrication il en faut moins). -- Le maïs gonflé est lavé à l'eau pure afin d'éliminer l'acide sulfureux en excès et il est ensuite introduit dans un cylindre en fer horizontal avec agitateur et 12 à 14 entrées de vapeur. Ce cylindre est en communication avec une pompe centrifuge, qui en aspire la masse par en bas et l'y refoule ensuite par en haut. La bouillie formée de 600 kg. de maïs et 8 hectolitres d'eau est introduite dans l'appareil à cuire et bien brassée pendant 15 minutes, on la soumet ensuite à une pression de 3 atmosphères, en faisant arriver de la

vapeur, on met la pompe à mélanger en activité et on maintient pendant 2 heures 1/2 la pression de 3 atmosphères. L'amidon est maintenant transformé en amidon soluble, dans lequel flottent les particules fibreuses.

La masse passe maintenant, en vue de la formation de la dextrine, dans le premier appareil à saccharifier, qui est construit à peu près comme un cuiseur HENZE (voy. *Alcool*), mais est revêtu de cuivre intérieurement. On remplit cet appareil avec les deux tiers de la masse (de 600 kg. de maïs), on ajoute 6 kg. d'acide chlorhydrique (1 p. 100 du maïs), puis le dernier tiers et à l'aide de la vapeur on élève peu à peu la pression jusqu'à 2,5 atmosphères, en maintenant celle-ci pendant 45 minutes. Le sirop de dextrine obtenu est neutralisé avec du carbonate de calcium dans des cuves en bois, il est ensuite passé chaud (pas au-dessous de 80°) dans des filtres-presses garnis de toile grossière et dans des cuves en bois il est saturé d'acide sulfureux. Maintenant il est filtré, et l'on obtient alors un sirop limpide à 5° B., composé de 7 p. 100 de dextrine, 0,8 p. 100 de dextrose, 2,2 p. 100 de substances indéterminées et 90 p. 100 d'eau.

Par une deuxième saccharification, ce sirop est transformé en glucose, et dans ce but on ajoute de nouveau 1 p. 100 d'acide chlorhydrique et l'on cuit pendant 3 heures dans un appareil semblable au précédent et à une pression de 2,5 à 3 atmosphères. On neutralise, on filtre sur le noir animal, on concentre dans un appareil à triple effet à 20° B., on filtre de nouveau sur le noir et on cuit dans le vide à 42° B. Les différents sirops offrent la composition suivante :

	5° B.	20° B.	42° B.
Dextrose.....	9,00	33,50	83,00
Dextrine.....	1,00	1,03	3,05
Cendre.....	0,50	1,20	3,25
Substance organique.....	1,50	0,70	1,21
Eau.....	88,00	63,57	9,49

100 kg. de maïs donnent 60 kg. de sucre solide.

En Amérique, les *glucoses* comprennent les produits dans la préparation desquels l'hydrolyse est moins complète; ils se composent en majeure partie de dextrine, de dextrose, de petites quantités de maltose et d'eau. On les transforme en un sirop blanc, épais et visqueux, qui est très employé comme sirop de table, pour la fabrication de la *mélasse* et du *miel* et pour la préparation des confitures. On désigne sous le nom de *sucre de raisin*, pour le distinguer du glucose, le produit solide, dans la préparation duquel l'hydrolyse a atteint un plus haut degré. Il se compose principalement de dextrose et est surtout employé dans la fabrication de la bière et de l'ale comme succédané du malt.

D'après CALMETTE (1901), les grains grossièrement concassés (lorsqu'il s'agit du maïs) ou décortiqués (lorsqu'il s'agit du riz) sont chargés dans un appareil à cuire avec leur double poids d'eau acidifiée d'acide chlorhydrique (1 partie d'acide pour 200 parties de grains); ils sont ensuite chauffés à la vapeur pendant une heure à 100°, puis pendant une autre heure à 110° et enfin pendant une troisième heure à 120°. Le mélange obtenu est complètement saccharifié à l'aide de *mucédinées* (voy. *Alcool*).

BONDONNEAU (1895) propose de laver les *pommes de terre* réduites en une pulpe fine avec de l'eau chargée d'acide sulfurique, puis de les saccharifier comme à l'or-



dinaire et finalement de faire cristalliser le glucose produit. — Pour la fabrication de la dextrose avec le bois, voyez *Alcool*.

**Usages de la dextrose.** — La dextrose est employée pour la préparation du *vin* (d'après les procédés de GALL et de PETIOT), ainsi que de la *bière*, mais plus rarement. On l'emploie aussi maintenant en très grande quantité à la place du miel dans la confiserie et la fabrication du pain d'épice, et aussi pour falsifier la cassonade et le miel; on s'en sert en outre dans la préparation des bonbons, et enfin pour la préparation de la *couleur de sucre*, qui est employée pour colorer en brun les liqueurs et le vinaigre, le rhum, l'arac et le cognac et quelquefois la bière et le vin, le bouillon et les sauces; à cause de la dextrine qu'elle renferme, elle n'est qu'en partie soluble dans l'alcool. On prépare la couleur de sucre en chauffant du glucose dans une chaudière, jusqu'à formation d'une masse fondue brun foncé, que l'on dissout ensuite dans l'eau, de manière à former un liquide brun foncé. Fréquemment, on fait fondre le sucre en y ajoutant du carbonate de sodium ou d'ammonium ou de la soude caustique.

Le **sucre interverti** est beaucoup plus employé depuis quelque temps dans la fabrication des vins mousseux, pour le gallsage du vin, pour la préparation des pâtisseries. On le prépare en intervertissant des solutions de sucre de canne par l'acide carbonique. Le sucre interverti doit être considéré comme un mélange (ou une combinaison?) de dextrose et de lévulose.

## MALTOSE

La maltose produite par l'action de l'extrait de malt sur l'empois d'amidon forme une masse cristalline composée de fines aiguilles solubles dans l'eau, d'une saveur sucrée faible et qui par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique se transforme en dextrose. La maltose est directement et complètement fermentescible, sans transformation préalable en dextrose.

**Préparation de la maltose.** — Pour préparer la *maltose pure*, on transforme en empois, d'après SOXHLET, 2 kg. de fécule de pommes de terre en chauffant celle-ci au bain-marie avec 9 litres d'eau; lorsque l'empois s'est refroidi à 60-65°, on y délaye l'infusion, préparée à 40°, de 120 à 140 gr. de malt séché à l'air et l'on maintient pendant une heure la température indiquée; on élève ensuite celle-ci jusqu'à l'ébullition, on filtre le mélange bouillant et on évapore à consistance de sirop. On fait bouillir plusieurs fois ce sirop par portions avec de l'alcool à 90 p. 100. Lorsqu'on a fait bouillir une ou deux fois une portion avec de l'alcool à 90 p. 100, on l'épuise par l'alcool absolu, afin d'obtenir un petit échantillon d'un extrait pur et cristallisant rapidement. L'extrait ainsi obtenu est évaporé jusqu'à consistance d'un sirop peu épais et abandonné à cristallisation en couches minces. Le sirop cristallise ordinairement au bout de quelques jours. La masse cristalline brune ainsi obtenue sert pour produire la solidification des sirops qui seront préparés ultérieurement. Les extraits alcooliques obtenus avec l'alcool à 90 p. 100 sont, après avoir été débarrassés en majeure partie de l'alcool par distillation, évaporés à consistance de sirop épais et, dans ce dernier, préalablement refroidi, on introduit une petite quantité de maltose déjà cristallisée. Au bout de trois à cinq jours, le sirop brun foncé

s'est pris en une masse cristalline solide. L'élimination du sirop brun adhérent aux cristaux ne peut pas être obtenue par expression, mais par lavage avec de l'alcool méthylique. Le sirop non encore cristallisé se dissout en toutes proportions dans l'alcool méthylique, de même que la maltose pure sous forme sirupeuse, mais la maltose cristallisée s'y dissout très difficilement.

[La SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DE MALTOSE (1889) saccharifie l'amidon de la manière suivante : On mélange du malt égrugé avec deux à trois volumes d'eau, puis on ajoute par hectolitre 15 à 20 gr. d'acide fluorhydrique du commerce à 20 p. 100 et l'on abandonne le tout au repos pendant quelque temps; l'action des ferments butyrique et lactique est alors complètement annihilée et dans l'extrait de malt ainsi préparé il n'y a plus que le ferment diastasique saccharificateur avec toute son activité. On peut employer cet extrait de malt tel qu'il est pour la saccharification des substances amylacées, mais si on doit le conserver plus de huit à dix jours, il faut le séparer de la drèche et de l'amidon par filtration ou turbinage. — Pour préparer la *diastase solide*, on évapore à siccité cet extrait limpide dans le vide à une température ne dépassant pas 65° à 70°, et la diastase reste sous forme d'une poudre brunâtre, possédant un très grand pouvoir saccharificateur. — La haute température autrefois employée pour la saccharification des substances amylacées n'est plus nécessaire avec cette méthode, la transformation s'opérant d'une manière complète entre 20° et 30°.

Le maïs ramolli ou brut, moulu ou non moulu, est cuit avec trois ou quatre fois son volume d'eau pendant une à deux heures sous une pression de trois à quatre atmosphères (voy. *Fabrication de l'alcool*); à la trempé refroidie à 40° ou 30°, on ajoute l'extrait de malt préalablement traité par l'acide fluorhydrique, ou la diastase préparée avec cet extrait, après quoi on refroidit encore jusqu'à 25° ou 20° et on laisse la saccharification se produire. Suivant la matière que l'on prépare et la teneur en dextrine qu'on veut lui laisser, la transformation peut exiger jusqu'à 48 heures. Si, comme c'est le cas ordinaire avec des céréales, la trempé contient la drèche, on sépare celle-ci après la première action de la diastase ou du malt, c'est-à-dire après deux heures environ. Dans la trempé débarrassée de la drèche, la saccharification a lieu à 20° avec une grande énergie. Suivant que l'on veut préparer du sirop ou une masse solide, on interrompt la saccharification plus tôt ou plus tard par les moyens connus et en outre on neutralise l'acide fluorhydrique en ajoutant un peu de chaux.]

#### SUCRE DE BETTERAVES

[**Historique.** — Ce fut vers l'année 1705 que l'agronome français OLIVIER DE SERRES signala le premier la présence du sucre dans la betterave; en 1747, MARGRAF, de Berlin, reprit et continua les expériences d'OLIVIER DE SERRES et parvint à extraire 6,2 p. 100 de sucre de la betterave blanche et 4,5 p. 100 de la variété rouge. Cette découverte ne passa pas immédiatement dans la pratique. Après la conclusion de la paix d'Aix-la-Chapelle (1748), les Anglais inondèrent de leur sucre colonial, peu cher, les marchés européens et empêchèrent le sucre de betteraves, produit à grands frais, de faire concurrence au sucre colonial. La fabrication du sucre avec les betteraves, délaissée pendant longtemps, ne fut reprise qu'à la fin

du XVIII<sup>e</sup> siècle. Dans un mémoire publié en 1795, un chimiste de Berlin, ACHARD, appela de nouveau l'attention sur les avantages que l'on peut retirer de la culture de la betterave, tant au point de vue agricole que sous le rapport industriel, et en 1799, il présenta au roi de Prusse des échantillons de sucre indigène. En l'an VIII de la République, parvint en France la nouvelle des résultats obtenus par le chimiste allemand, et la question fut soumise par l'Institut à l'examen d'une commission composée des plus grands chimistes de l'époque. Mais le prix du sucre colonial était encore trop bas pour permettre à l'industrie nouvelle de s'établir dans des conditions avantageuses. ACHARD avait néanmoins fait faire un grand progrès à la fabrication du sucre de betteraves, et à ce titre il mérite un large tribut d'éloges, mais son caractère et son honneur sont encore plus dignes d'admiration : d'après le PRINCE LOUIS-NAPOLÉON, les Anglais offrirent à ACHARD, sous le voile de l'anonyme, une somme de 150 000 francs, pour étouffer à ses débuts et presque à sa naissance l'industrie du sucre indigène; le chimiste allemand repoussa cette proposition, ainsi que celle que lui fut faite ultérieurement également par les Anglais. Mais, plus tard, ces derniers finirent par décider HUMPHREY DAVY à écrire une brochure, dans laquelle il affirmait que le sucre de betteraves était trop amer pour la consommation. Cette affirmation n'empêcha pas les habitants de la France, de l'Allemagne et de la Russie d'apprécier le sucre nouveau. Les essais, encore une fois interrompus jusqu'en 1810, furent repris vers cette époque. Le moment ne pouvait, du reste, être plus favorable, la guerre avec l'Angleterre et le blocus continental empêchant le sucre colonial de pénétrer sur le continent; l'attention des gouvernements fut par suite impérieusement poussée vers la production du sucre indigène, et la jeune industrie trouva près des souverains une puissante protection. Le 29 mai 1811, sur l'ordre de l'EMPEREUR NAPOLÉON, 32 000 hectares furent livrés à la culture de la betterave et un million de francs distribué à titre d'encouragement. A la même époque, le roi de Prusse soutenait pécuniairement le fondateur de la sucrerie indigène. En Russie, le général BLANKENAGEL recevait de l'Empereur un don de 50 000 roubles. L'Allemagne avait été le berceau de l'industrie sucrière; elle avait vu s'établir sur son sol les premières fabriques. Cependant, dans les années qui suivirent, les Allemands semblèrent négliger cette branche de production. C'est à la France que revient l'honneur d'avoir repris la voie qu'on abandonnait et de l'avoir poursuivie avec le plus brillant succès. Protégée par le gouvernement impérial, la fabrication du sucre commença à prendre un essor puissant. Des encouragements de toute nature soutenaient les recherches des savants français et des prix nombreux comme des faveurs de toutes sortes entretenaient l'élan de l'industrie. Depuis ce temps, c'est-à-dire depuis près d'un siècle l'extraction du sucre de betteraves n'a cessé de grandir, et la production, qui en France n'était que de 4000 tonnes en 1829, s'est élevée en 1901 au chiffre énorme de 900 000 environ.]

**Betterave à sucre.** — La betterave est une plante bisannuelle qui appartient à la famille des chénopodées; on cultive en France pour la fabrication du sucre la variété à collet rose et celle à collet vert de la betterave de Silésie; la betterave de Silésie rend moins en racines que les autres espèces, mais elle est plus riche en sucre. La betterave à sucre se compose d'un agrégat de cellules, et si l'on fait abstraction des faisceaux vasculaires, à l'aide desquels la plante se nourrit et s'accroît, le parenchyme est le plus important des éléments figurés de la betterave; il forme la

majeure partie de celle-ci et il a pour fonction d'emmagasiner l'excès des principes nutritifs produits dans la première année et de les conserver pour la seconde. Les cellules épidermiques forment l'écorce de la betterave. Les cellules constituant le parenchyme sont fermées de toutes parts, entourées de la membrane cellulaire solide et si petites que 1 cm<sup>3</sup> de la chair de la betterave peut renfermer 60 000 de ces cellules. Sur la paroi cellulaire interne s'applique une mince couche du protoplasma demi-liquide. La cellule elle-même est remplie du suc cellulaire. Les cellules du parenchyme sont soudées entre elles dans tous leurs points de contact par la substance intercellulaire. Si l'on déchire les cellules de la betterave et si l'on traite par l'eau la pulpe ainsi obtenue, on peut la décomposer en deux parties, l'une insoluble dans l'eau et l'autre soluble dans ce liquide. La première, consistant en un mélange de membranes du protoplasma, de substances intercellulaires et de cellules épidermiques, porte le nom de *marc* (pulpe épuisée), et la partie soluble dans l'eau est le *jus* de la betterave. Celle-ci contient en moyenne 4 p. 100 de pulpe et 96 p. 100 de jus. La substance intercellulaire mélangée à la pulpe a la propriété de se gonfler dans les liquides à réaction alcaline et de se transformer en acide arabique. Au contact de l'eau, le protoplasma se gonfle également et dans cet état il passe facilement dans le jus, où dans certaines circonstances il forme une masse gélatineuse, que dans les fabriques de sucre on désigne sous le nom de *frai de grenouilles*.

Le jus de betteraves contient environ 80 p. 100 d'eau et 20 p. 100 de substance sèche. Le *sucré* est le principal élément de cette dernière. On trouve en outre dans le jus une *matière colorante*, des *matières albuminoïdes*, de l'*asparagine*, de la *bétaine* (glycocolle triméthylé C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>[CH<sup>3</sup>]<sup>3</sup>AzO<sup>2</sup>, qui se rassemble dans la mélasse et donne lieu, lors de l'emploi de celle-ci pour la fabrication de l'alcool et de la potasse, à la formation de triméthylamine), de la *glutamine*, C<sup>3</sup>H<sup>10</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, de la *coniférine*, des *acides organiques* (acides citrique, tartrique, malique, tannique) et des *éléments inorganiques* (potasse, soude, chaux, magnésie combinées aux acides azotique, sulfurique, phosphorique, au chlore et à des traces d'iode) qui empêchent la cristallisation d'une partie du sucre et agissent comme mélassigènes. On a coutume de désigner sous le nom collectif de *non-sucre* les éléments du jus qui dans ce dernier accompagnent le sucre.

#### FABRICATION DU SUCRE AVEC LES BETTERAVES

La *fabrication du sucre avec les betteraves* comprend les opérations suivantes : le lavage des betteraves, l'extraction du jus des betteraves lavées, l'épuration du jus, la filtration du jus épuré, l'évaporation du jus filtré et la filtration du sirop, la cuite à cristallisation du sirop filtré et la séparation du sucre du sirop.

**Lavage des betteraves.** — Avant d'être employées, les betteraves sont débarassées, au moyen d'un lavage, de la terre adhérente et dépouillées des parties inutiles (tête ou collet, portions altérées). Le déchet ainsi produit est rarement au-dessous de 10 p. 100 et souvent il s'élève jusqu'à environ 20 p. 100 du poids des betteraves.

Le dispositif habituellement employé pour le lavage des betteraves se compose

d'un débourbeur et d'un rinceur. Les racines tombent d'abord dans le débourbeur, où tourne assez rapidement un arbre en fonte armé de bras en bois; les betteraves passent ensuite dans le rinceur, qui est établi en contre-bas du débourbeur; à la sortie de ce dernier, des bras en fonte placés en croix empêchent les pierres de suivre le même chemin que les betteraves. L'eau nécessaire pour le lavage est ordinairement amenée, par des tuyaux munis de robinets, d'abord dans le laveur-rinceur et de celui-ci elle est remontée dans le débourbeur, au moyen d'une pompe; mais lorsqu'on a à sa disposition de grandes quantités d'eau, il vaut mieux alimenter le débourbeur avec de l'eau propre; on économise ainsi une pompe et les réparations qu'elle entraîne. Dans quelques fabriques, un troisième appareil, dit épierreur, comme celui de LOZE et HELAERS, est établi à la suite du rinceur.

La perte en sucre éprouvée par les betteraves pendant le lavage, perte qui dépend principalement de l'état physique de la racine au moment où elle est mise en contact avec l'eau (betteraves cassées, meurtries, etc.), varie, suivant PELLET, de 0,1 à 0,2 p. 100 de la racine; lorsqu'on emploie de l'eau chaude et des betteraves gelées, la perte peut s'élever à 0,5-0,7 p. 100. PELLET a également déterminé la perte en poids subie par les betteraves elles-mêmes pendant le lavage par suite de la chute des radicelles et il l'évalue à 1,50 p. 100 pour celles qui sont très racineuses et à 0,12-0,50 p. 100 pour les betteraves n'ayant que peu de radicelles.]

**Extraction du jus des betteraves.** — L'extraction du jus était autrefois généralement effectuée par râpage des betteraves lavées et expression du jus au moyen de presses. L'extraction du jus au moyen de turbines a été également abandonnée par les usines allemandes qui la pratiquaient autrefois, et il en est de même du procédé par macération. A ces procédés on a presque partout substitué la méthode par diffusion, imaginée par ROBERT, de Seelowitz (1863), méthode qui consiste à lessiver avec de l'eau les betteraves coupées en minces fragments. Le jus de la betterave diffuse à travers la paroi des cellules et se mêle à l'eau, tandis que les substances non sucrées de nature colloïdale restent dans les cellules.

[Les betteraves lavées sont, à l'aide de machines spéciales (*coupe-racines*), découpées en lamelles minces et étroites désignées sous le nom de *cossettes*. Les coupe-racines actuellement employés sont munis de couteaux dits *faitières*, qui fournissent des cossettes en forme de V. Un coupe-racine se compose essentiellement d'un plateau animé d'un mouvement de rotation horizontal rapide (800 à 1000 tours par minute) et présentant selon son rayon un certain nombre de lumières par où s'engagent, maintenus par une glissière, les couteaux dont il vient d'être question. Ce plateau est entouré d'une enveloppe en fonte, dont le couvercle porte deux trémies pour l'introduction des betteraves; celles-ci tombent sur le plateau, contre lequel elles sont pressées par leur propre poids, et elles sont alors tranchées par les couteaux; les cossettes ainsi produites tombent par une trémie dans les diffuseurs ou y sont chargées au moyen d'un transporteur quelconque.]

Les vases employés pour la diffusion sont généralement des cylindres en tôle verticaux, fermés inférieurement par un fond plat et supérieurement par un fond bombé; ce dernier est muni d'une large ouverture, que l'on peut fermer hermétiquement et qui sert pour l'introduction des cossettes. Plusieurs de ces diffuseurs réunis entre eux par des tuyaux constituent une *batterie*. Pour maintenir le contenu de ces vases à la température convenable, chacun d'eux est pourvu d'un serpentín en

cuivre reposant sur son fond et que l'on chauffe à la vapeur, ou bien on place entre deux diffuseurs consécutifs des réchauffeurs de jus ou *calorisateurs*. Les vases sont réunis entre eux, de façon que le jus s'écoulant par un tuyau adapté au bas de

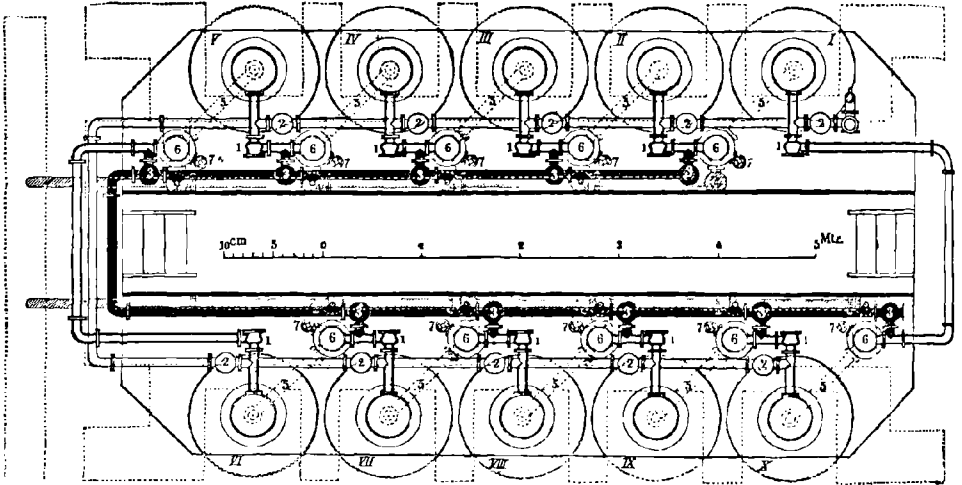


Fig. 870. — Batterie de diffusion; plan.

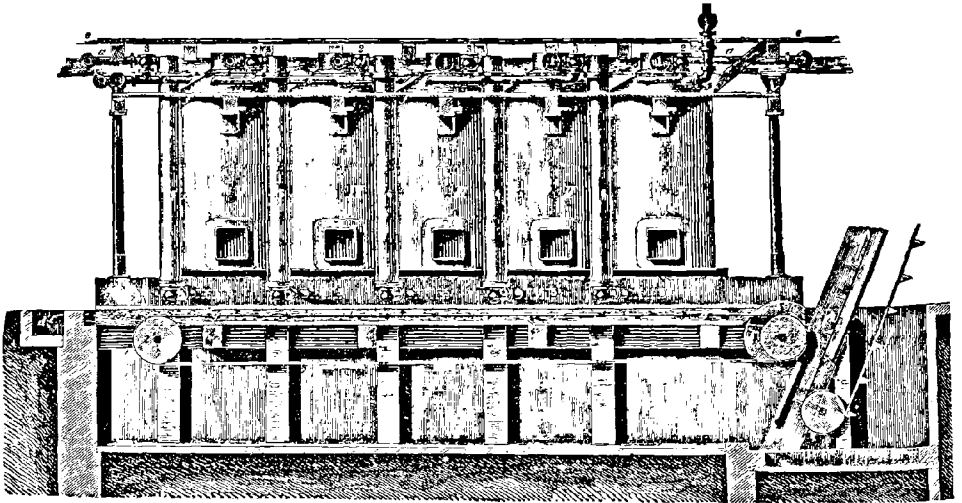


Fig. 871. — Batterie de diffusion; section longitudinale.

chacun d'eux puisse pénétrer dans le vase suivant par sa partie supérieure, et que le même liquide puisse ainsi parcourir successivement toute la batterie.

Une *batterie de diffusion* avec 10 vases ou diffuseurs et réchauffeurs de jus est représentée en plan par la figure 870, en section longitudinale par la figure 871 et en section transversale par la figure 872. Du fond de chaque diffuseur I à X, part le tube d'écoulement, qui vient déboucher à la partie inférieure du calorisateur, où il se divise en six branches. A la partie supérieure de chaque réchauffeur de jus est

un tube recourbé à angle droit *a* (fig. 870 et 872), qui met le calorisateur en communication avec le diffuseur le plus voisin, communication que l'on peut interrompre et rétablir à volonté au moyen de la soupape 11, qui se trouve sur la courbure du tube *a*.

La communication des vases V et VI placés vis-à-vis l'un de l'autre, ainsi que celle des vases X et I sont établies de la manière suivante : le calorisateur se trouve à la droite du vase V, le tube *a* partant de ce dernier est beaucoup plus long et présente trois courbures avant de pénétrer dans le vase VI placé vis-à-vis; la soupape 1 du tube *a* se trouve juste

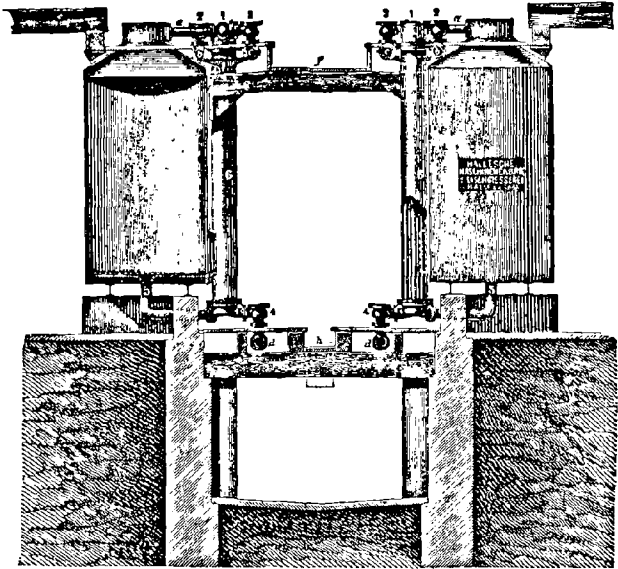


Fig. 872. — Batterie de diffusion; section transversale.

devant le vase VI. Le vase X est mis en communication avec I exactement de la même manière. Le calorisateur est à droite à côté de X; le tube *a* présente trois courbures avant de déboucher dans le col de I; la soupape de *a* est juste devant le col de I. Immédiatement au-dessous de *a*, se trouvent le tube à eau *b* et la conduite *e* amenant le jus dans les chaudières à défécation; ils sont tous deux dans le même plan, et pour les rendre tous les deux visibles dans la figure 868, on a supprimé en certains points sur le dessin la conduite *c*, qui couvre le tube à eau. Ce dernier se trouve tout près des vases à diffusion, il commence près du vase I et vient d'un réservoir établi à un niveau supérieur. Il court le long des vases I à V, puis après s'être recourbé, il longe les vases VI à X, et se termine à ce dernier. La conduite amenant le jus aux chaudières à défécation commence à côté du calorisateur du vase I, elle longe I à V, puis se courbe, va du vase VI au vase X et là se prolonge jusqu'à la chaudière à défécation en un tube qui n'est pas visible sur le dessin. Le tube à eau est pourvu devant chaque diffuseur d'une soupape 2, qui permet d'établir ou de supprimer la communication avec chacun des diffuseurs, et dans ce même but un court ajutage se détachant du tube principal débouche dans la branche recourbée du tube *a*, qui pénètre dans le vase à diffusion.

La conduite amenant le jus dans la chaudière à défécation est mise en communication d'une manière analogue avec chaque diffuseur, mais avec cette différence qu'elle communique avec la partie inférieure des vases, tandis que le tube à eau est en communication avec leur partie supérieure, parce que le mouvement du jus doit être tel que l'eau entre par la partie supérieure et déplace le jus par en bas, et qu'elle le fasse monter dans le calorisateur le plus voisin, pour qu'il se rende ensuite

par le tube *a* dans le vase suivant ou dans la chaudière à défécation. Pour que ce but soit atteint, le tube *a*, immédiatement à sa sortie du calorisateur, est pourvu d'un court ajutage, qui est en communication avec la conduite amenant le jus dans la chaudière à défécation et qui dans la figure 870 est teinté en noir. Cet ajutage est ouvert ou fermé à l'aide de la soupape S.

Les deux conduites *d* (ponctuées dans la figure 870), qui sont établies au-dessous et au-devant du calorisateur, servent pour évacuer les dernières eaux; l'une de ces conduites se trouve devant les vases I à V, commençant à I et se terminant à côté de V dans une gouttière ouverte *d'*; la seconde commence devant le vase X et aboutit à côté de VI dans la même gouttière (fig. 871 et 872); au moyen de courts ajutages, que l'on peut fermer hermétiquement à l'aide des soupapes 4, les conduites pour les dernières eaux sont en communication avec la partie inférieure des calorisateurs. Ceux-ci sont chauffés au moyen de vapeur pénétrant par 7 entre leur paroi et les tubes qu'ils renferment.

Les trous d'homme supérieurs des diffuseurs sont facilement accessibles par la plate-forme *e*, établie devant les deux séries. Une seconde plate-forme *f* supportée par des traverses se trouve également entre les deux séries de vases, à un niveau un peu plus bas que *e*; elle sert pour la manœuvre des soupapes 1, 2 et 3. Enfin, une troisième plate-forme *g* est établie au-dessous des soupapes 4. C'est de là qu'au moyen d'un dispositif particulier on enlève les cossettes épuisées. A cet effet, on a ménagé dans le milieu un canal *h*, au fond duquel, en le couvrant dans toute son étendue, une toile sans fin se meut dans la direction des deux flèches. Cette toile est supportée par les rouleaux tendeurs *i* et *i'*, *i* étant mis en mouvement par une poulie à courroie placée latéralement. Les cossettes retirées des trous d'homme tombent d'abord sur la plate-forme *g* et sont versées dans le canal *h*, d'où elles sont entraînées par la toile sans fin, et, arrivées sur le rouleau *i*, elles tombent sur une chaîne à godets *l*, animée d'un mouvement ascendant suivant la direction des flèches; enfin, elles sont prises par les godets de la chaîne et ainsi transportées plus loin.

Pour mettre en marche une batterie munie de bacs réchauffeurs, on remplit le diffuseur n° 1 en y introduisant la charge convenable de cossettes par le large orifice supérieur, puis par en bas de l'eau chaude à 66°, fournie par le bac réchauffeur. Pour chaque capacité de 1 m<sup>3</sup>, on compte 450 kg. de cossettes et 500 kg. d'eau. Le tout, dont la température est maintenant abaissée à environ 45°, est abandonné au repos pendant 20 minutes, afin que la diffusion s'opère. Maintenant, on ouvre le tube conduisant au bac réchauffeur, et, en même temps, la communication avec la conduite d'eau, et on refoule ainsi le jus par pression hydrostatique dans le bac réchauffeur, tandis que le diffuseur se remplit avec de l'eau froide de la conduite, qui, cependant, s'échauffe un peu par son contact avec les cossettes chaudes. Pendant que le jus s'échauffe de nouveau à 66° dans le bac réchauffeur, on remplit le diffuseur n° 2 avec des cossettes. On y fait arriver le jus du bac réchauffeur, et on laisse digérer pendant 20 minutes. On ouvre de nouveau la conduite d'eau vers le n° 1, et l'on refoule ainsi le jus renfermé dans le n° 2 dans le bac réchauffeur, tandis que le n° 2 se remplit avec le jus du n° 1, et celui-ci avec de l'eau froide. Vient maintenant le tour du n° 3, qui, chargé de cossettes fraîches, est rempli avec le jus chaud du bac réchauffeur et abandonné pendant 20 minutes à la diffusion.



Le jus enrichi par trois contacts successifs avec des cossettes fraîches possède une concentration suffisante pour être retiré de la batterie et ensuite soumis au travail de l'épuration. Dans ce but, on ouvre le tube conduisant du n° 3 à la chaudière à déféquer, ainsi que le tube montant de 2 vers 3 et de 1 vers 2, et la conduite d'eau allant vers 1; la pression hydrostatique ainsi produite refoule le jus de 2 dans la chaudière à déféquer, le jus de 2 vers 3 et celui de 1 vers 2, tandis que 1 est de nouveau rempli avec de l'eau fraîche. Ce changement opéré, on interrompt la communication de 3 avec la chaudière à défécation, puis on établit celle avec le bac à réchauffer, on pousse par conséquent le contenu de 3 dans ce bac pour le porter à 66°, celui de 2 vers 3, celui de 1 vers 2, et l'on remplit le n° 1 avec de l'eau fraîche. Lorsque l'échauffement est suffisant, le jus est envoyé du bac à réchauffer dans le diffuseur 4 rempli de cossettes, après quoi un repos de 20 minutes a lieu dans tous les vases. En ouvrant la conduite d'eau, on envoie dans la chaudière à déféquer le jus formé dans le n° 4, et en même temps le jus de 3 est refoulé dans 4, celui de 2 dans 3 et celui de 1 dans 2; cela fait, le jus qui se trouve maintenant dans le n° 4 est poussé dans le bac réchauffeur, celui de 3 dans 4, celui de 2 dans 3 et celui de 1 dans 2, et le n° 1 se remplit encore avec de l'eau fraîche. A ce moment, le diffuseur 5 est mis en activité et l'on continue ainsi jusqu'à l'extrémité droite de la batterie, de façon, par conséquent, qu'à chaque fois le jus qui se trouvait le dernier en diffusion avec des cossettes fraîches soit refoulé dans la chaudière à déféquer, et qu'en même temps le jus de tous les diffuseurs avance d'un numéro. Si maintenant, au bout de 20 minutes, on ouvre encore la conduite du côté de 1, le contenu de tous les diffuseurs avance de nouveau d'un numéro. Il résulte de là qu'à chaque fois qu'un nouveau diffuseur entre en activité il se produit un *double* avancement dans tous les précédents, que par conséquent, lorsque l'avant-dernier, le n° 9, a abandonné son jus à la chaudière à déféquer, et ensuite son jus faible au bac réchauffeur, les cossettes contenues dans le n° 1 ont été mises en contact 18 fois avec de l'eau fraîche et ont été 10 fois pendant 20 minutes en diffusion avec elle. Si l'on admet que chaque échauffement du jus dans le bac dure cinq minutes, et qu'il en soit de même pour le remplissage et la vidange de ce vase, chaque diffuseur que l'on met nouvellement en activité exige 20 + 10 minutes, par conséquent une demi-heure; toute la batterie exige donc 4 heures et demie, temps pendant lequel les cossettes sont mises dans le n° 1 en contact avec de l'eau qui est changée vingt fois, ce qui est suffisant pour que leur diffusion ou osmose soit complète, c'est-à-dire pour qu'elles abandonnent leur sucre.

Lorsque les neuf premiers diffuseurs de la batterie ont été mis en marche comme il vient d'être dit, on interrompt, en fermant le robinet, la communication du n° 1 avec la batterie, afin de vider son contenu épuisé, après avoir évacué l'eau qu'il renfermait, et de le remplir ensuite avec des cossettes fraîches, tandis qu'en même temps on met la conduite d'eau en communication avec le n° 2. Cette vidange et ce remplissage à nouveau du n° 1 ont lieu par conséquent pendant que le n° 10 est en activité, et l'on voit par suite que des dix diffuseurs il n'y en a jamais que neuf qui travaillent en même temps, pendant que dans le dixième on procède à la vidange et au remplissage. Lorsque le jus du n° 10 a été envoyé dans la chaudière à déféquer, et que le jus non encore tout à fait concentré qui se trouve maintenant dans ce diffuseur a été refoulé dans le bac réchauffeur et échauffé, on le fait couler sur la charge

fraîche du n° 1, pour le laisser en diffusion avec celle-ci pendant 20 minutes. Pendant ce temps, le n° 2 est séparé de la conduite d'eau, vidé et rempli avec de nouvelles cossettes, tandis que la conduite d'eau est mise en communication avec le n° 3. De cette façon, la marche des opérations se poursuit régulièrement. Lorsque le jus est passé à travers neuf vases et qu'il s'est concentré de plus en plus, il arrive enfin dans le bac réchauffeur, où il est échauffé à 66°, puis dans le diffuseur suivant fraîchement chargé, y reste en contact pendant 20 minutes avec des cossettes fraîches, et est envoyé sous forme de jus concentré dans la chaudière à défécation à l'aide du jus refoulé du diffuseur précédent, après quoi le contenu encore chaud de ce même diffuseur se rend, après échauffement préalable, dans le diffuseur suivant, etc.

Le travail avec les *calorisateurs* (p. 530) est naturellement beaucoup plus simple et plus sûr qu'avec les bacs réchauffeurs.

[Les vases de toutes les batteries de diffusion qui se construisent actuellement en France, au lieu d'être placés en ligne, sont disposés *circulairement*. Le chargement des diffuseurs se trouve ainsi beaucoup simplifié, car il suffit d'établir au-dessous des coupe-racines une nochière inclinée qui reçoit les cossettes et peut tourner dans l'axe de l'instrument; l'extrémité de la nochière est alors dirigée successivement au-dessus de chaque diffuseur pour l'emplir. Grâce à cette disposition le travail est bien plus rapide et la main-d'œuvre notablement diminuée.]

KÖHLER (1896) a trouvé, dans une opération ayant duré deux heures, l'augmentation suivante de la teneur en sucre du jus diffusé :

Sur 100 tonnes travaillées par jour, 8,3 sont constamment sous pression.

Température des vases : 80°, 75°, 70°, 65°, 60°, 55°, 50°.

Cossettes fraîches : 16,6 Brix, 14,2 sucre, 85,5 quotient, polarisation 13,6.

NUMÉROS DES DIFFUSEURS	BRUX P. 100	SUCRE P. 100	QUOTIENT
1.....	0,4	0,14	35,0
2.....	0,6	0,39	65,0
3.....	1,4	0,86	61,4
4.....	1,9	1,62	85,3
5.....	3,8	3,17	83,5
6.....	6,0	4,87	81,2
7.....	7,9	6,60	83,4
8.....	10,3	9,11	88,4
9.....	13,3	11,43	83,7
10.....	14,8	12,80	86,5

Cossettes épuisées = 0,31 p. 100 de sucre.

On a récemment (1900) recommandé de travailler avec de l'eau bouillante sous pression; une température initiale de 62° augmente la valeur nutritive des cossettes. JELINEK (1901) remplit le diffuseur chargé de cossettes fraîches avec du jus bouillant.

Les *cossettes épuisées* telles qu'elles sortent des diffuseurs renferment 95 p. 100 d'eau; afin de réduire cette grande teneur eau à 86 p. 100 environ, on soumet les cossettes à l'action de presses spéciales, parmi lesquelles celle de KLESEMANN notamment est la plus employée. [Cet appareil consiste en un cylindre vertical muni de

deux parois concentriques, l'extérieure étant pleine et l'intérieure perforée et placée à une faible distance de la première; dans ce cylindre se trouve un cône à base inférieure muni de bras disposés en hélice et qui est mis en mouvement au moyen de roues dentées. Les cossettes déversées à la partie supérieure de l'appareil tombent dans l'espace qui se trouve entre la paroi perforée et le cône où elles sont pressées et débarrassées de leur excès d'eau. L'eau exprimée s'écoule entre la paroi perforée et la paroi pleine et passe dans un tube qui la conduit au dehors, tandis que les cossettes, contraintes par les bras du cône et le mouvement de rotation de celui-ci, sont entraînées vers la partie inférieure du cylindre, d'où elles sortent par petits paquets.]

Dans le dispositif plus récent de SELWIG et LANGE (1901), la paroi perforée est prolongée sous la forme d'un tronc de cône, afin d'agrandir la surface perméable à l'eau et de permettre l'écoulement de celle-ci jusqu'à la sortie des cossettes. Dans la figure 873, S est le cône presseur, D la paroi intérieure perforée et B son prolongement conique également perforé; A est un cône intérieur avec revêtement perforé et dont on peut régler la hauteur. Ce cône A et le cône extérieur B limitent l'orifice de sortie de la presse, dans lequel les cossettes subissent la compression la plus forte. En prolongeant les deux cônes par en bas, on peut augmenter beaucoup la surface perméable à l'eau et accroître ainsi le rendement de la presse. Les proportions sont choisies telles que la section annulaire des cossettes qui se trouvent en  $n$  au moment de leur sortie de la presse soit égale aux  $2/3$  ou  $3/4$  de la section supérieure  $m$ .

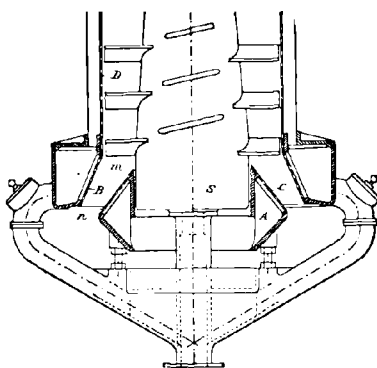


Fig. 873. — Presse à cossettes.

Les cossettes pressées sont employées pour l'alimentation du bétail. Afin de pouvoir les conserver pendant quelque temps, on les met dans des silos et on en fait des tas que l'on recouvre de terre; mais les cossettes ainsi conservées ne tardent pas à perdre de leur valeur nutritive, par suite de la décomposition d'une partie de l'albumine et de la formation d'une grande quantité d'acide lactique. C'est pour cela que depuis quelque temps on *dessèche* les cossettes dans un grand nombre de fabriques. C'est ce que l'on fait, par exemple, à l'aide du procédé de BÜTTNER et MEYER, d'après lequel les cossettes tout à fait humides sont amenées dans des tambours où elles sont mises en contact direct avec les gaz de combustion d'un foyer, qui pénètrent dans ces tambours avec une température de 400° environ. Les gaz chauds et les cossettes, en suivant la même direction, traversent peu à peu trois tambours et sont finalement aspirés par un dispositif particulier. En réglant ce dernier, on est à même de porter les cossettes au degré de dessiccation que l'on désire. On s'arrête ordinairement lorsque la teneur en matière sèche est de 88 p. 100. Pendant la dessiccation, les cossettes sont remuées méthodiquement au moyen d'un appareil agitateur. D'autres appareils exsiccateurs sont chauffés à la vapeur. Des analyses de cossettes fraîches et sèches ont donné les résultats suivants :

	COSSETTES	
	Fraîches.	Desséchées.
Eau.....	92,32 p. 100	5,34 p. 100
Albumine.....	0,75 —	7,34 —
Substances azotées non albuminoïdes (calculées comme protéine).....	0,06 —	1,04 —
Matière grasse.....	0,11 —	0,90 —
Amidon et autres hydrates de carbone transformables en sucre.....	2,90 —	56,62 —
Substances extractives non azotées (par différence).....	0,82 —	2,65 —
Cellulose.....	2,69 —	20,67 —
Cendre pure.....	0,32 —	5,10 —
Sable.....	0,03 —	0,34 —
Dans 100 gr. de substance azotée totale sont digestibles.....	—	52,26 —

[*Transport souterrain des jus.* — Afin d'étendre le rayon d'approvisionnement des fabriques, tout en diminuant les frais de transport, on extrait le jus des betteraves dans un ou plusieurs établissements (râperies), plus ou moins éloignés des usines centrales, et on l'envoie ensuite à ces dernières, en le refoulant au moyen d'une pompe, dans des conduits en fonte enfouis dans la terre. Afin d'empêcher le jus de s'altérer pendant son transport souterrain, on le mélange avec 1 pour 100 de chaux, en y ajoutant par hectolitre 5 litres d'un lait de chaux à 20 p. 100.]

**Épuration du jus.** — Le jus extrait des betteraves renferme non seulement du sucre, mais encore toutes les substances solubles de la betterave, parmi lesquelles les substances azotées et les éléments minéraux sont les plus nuisibles. Jusqu'à présent, on n'a pu encore parvenir à débarrasser le sucre dissous dans le jus de toutes ces impuretés et c'est pour cela que l'on cherche à éliminer au moins celles qui apportent le plus d'obstacles à la préparation du sucre pur ou qui empêchent celui-ci de prendre la forme cristalline. Le jus doit aussi et avant tout être débarrassé de fragments de pulpe ou autre matière qu'il peut tenir en suspension, et c'est pour cela qu'il est tout d'abord soumis à une filtration dans des appareils désignés sous le nom de *dépulpeurs*.

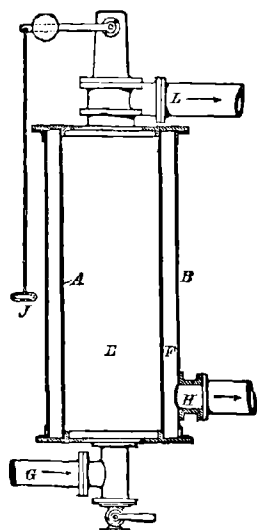


Fig. 874. — Dépulpeur.

Dans le dépulpeur de Mick, par exemple, le jus de diffusion pénètre par le tube G (fig. 874) dans la partie inférieure d'un tamis cylindrique clos A, qui est entouré de l'enveloppe B. Le jus dépulpé s'écoule par le tube H. Les fragments de cossettes recueillies, qui se rassemblent dans la partie supérieure du cylindre A (parce qu'elles sont sous pression) peuvent (après ouverture d'une soupape manœuvrée à l'aide de la poignée J) être envoyés au diffuseur qui reçoit une charge nouvelle.

[La séparation des substances nuisibles dissoutes dans le jus, l'*épuration du jus*, est pratiquée à l'aide de différents agents, dont les plus usités actuellement sont la chaux et l'acide carbonique, l'acide sulfureux et la baryte, cette dernière étant

employée pour compléter l'action de la chaux.] Avant le traitement par ces agents, on chauffe quelquefois le jus à 80-90° au moyen de serpentins de vapeur; les matières albuminoïdes sont ainsi coagulées et ensuite, mais seulement dans un petit nombre de fabriques, séparées par filtration. STUTZER (1899) recommande la précipitation de l'albumine par l'acide sulfureux. Dans la plupart des usines, le jus est immédiatement soumis à l'action des agents d'épuration, sans coagulation préalable des matières albumineuses.

[Le procédé dans lequel la *chaux* et l'*acide carbonique* constituent les agents d'épuration est désigné sous le nom de *carbonatation*; il comprend trois opérations successives : la *défécation par la chaux*, la *première carbonatation* ou *traitement du jus par l'acide carbonique* et la *seconde carbonatation*.

La *préparation de la chaux* et de l'*acide carbonique* nécessaires pour le traitement des jus est effectuée dans la sucrerie même, dans des fours continus

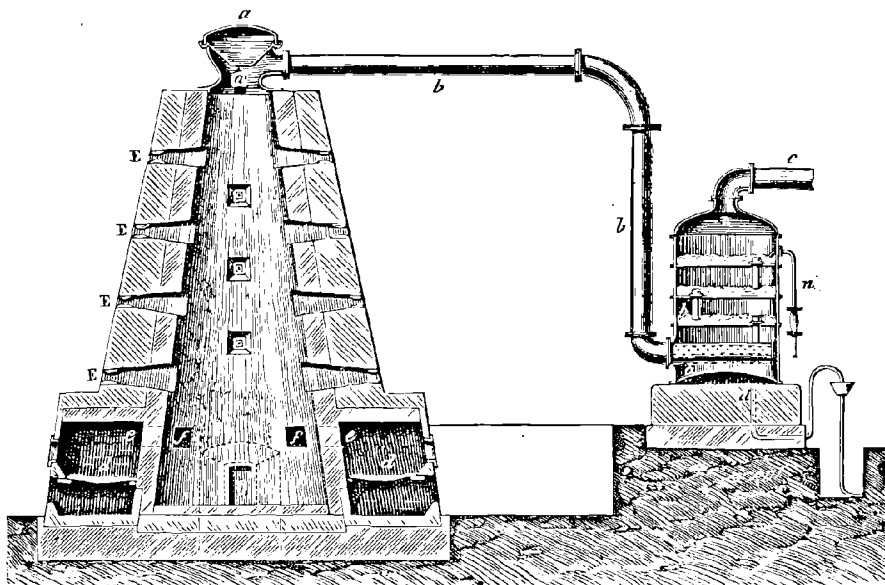


Fig. 875. — Four pour la préparation de la chaux et de l'acide carbonique.

comme celui qui est représenté par la figure 875. Ce four A est muni inférieurement de plusieurs foyers extérieurs *d* et d'un certain nombre d'ouvertures *i*, par lesquelles on extrait de temps en temps le produit de la calcination. Sa partie supérieure est rétrécie et fermée par un couvercle *a*, au-dessous duquel s'adapte un large tuyau en fonte *b, b*, par lequel s'échappent les gaz résultant de la calcination. Dans les parois du four sont ménagées des ouvertures *E, E*, fermées par des bouchons en fonte, et par lesquelles on peut surveiller la marche de l'opération. Pour mettre le four en activité, on commence par l'emplir complètement de calcaire, après avoir enlevé le couvercle *a*, qui ferme l'ouverture supérieure *a'*, on allume du coke dans les foyers *d*, et on ferme hermétiquement tous les orifices, afin d'éviter autant que possible les entrées d'air. La flamme et les gaz résultant de la combustion

du coke pénètrent par les carneaux *e, f* dans l'intérieur du four, et, sous l'influence de la haute température ainsi produite, le calcaire abandonne son acide carbonique et se transforme en chaux vive, que l'on retire de temps en temps par les portes *i*. Lorsque le four est en activité, et que l'on a commencé à en extraire de la chaux vive, on ajoute, par portions et toutes les heures, une certaine quantité de calcaire et de coke, que l'on introduit par un orifice circulaire pratiqué dans le couvercle du four et que l'on ferme immédiatement après, au moyen d'un dispositif particulier. Le calcaire, cassé en morceaux de la grosseur d'un décimètre cube environ, doit être aussi pur que possible. De même, il est indispensable de se servir de coke de four lavé ne contenant ni soufre ni sulfures.

L'acide carbonique dégagé par le calcaire et mélangé avec les produits gazeux de la combustion du coke est extrait du four au moyen d'une pompe aspirante et foulante, qui l'envoie dans les chaudières à défécation; mais avant de pénétrer dans la pompe, il traverse un *laveur R* (fig. 875), où il s'épure en même temps qu'il se refroidit. Ce laveur consiste en un cylindre de fonte partagé en compartiments au

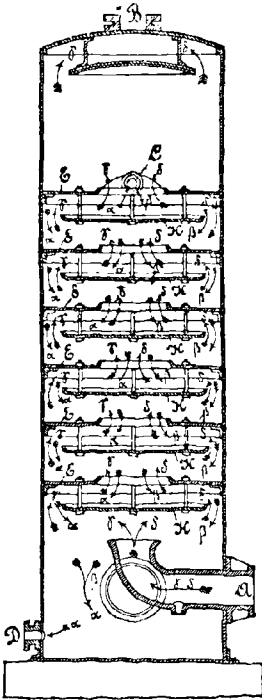


Fig. 876. — Laveur à acide carbonique.

moyen de cloisons transversales trouées et reliées entre elles par des trop-pleins. Un tube *n* amène de l'eau fraîche dans le compartiment supérieur; de là l'eau descend dans le second compartiment, lorsqu'elle a atteint la hauteur du trop-plein *h*, puis dans le troisième et enfin dans le quatrième, d'où elle s'écoule au dehors, par un tuyau recourbé *d*, de façon qu'il y ait toujours, sur le fond du laveur, une couche d'eau d'une certaine hauteur. Le tuyau *b*, par lequel le gaz sort du four, pénètre dans le compartiment inférieur, et est muni, dans la portion *o* qui se trouve dans ce compartiment, de petits trous par lesquels il laisse échapper l'acide carbonique; le gaz se répand dans le compartiment inférieur, se rend dans celui qui lui est immédiatement supérieur et arrive finalement, après s'être épuré et refroidi en traversant les différentes couches d'eau, dans un tuyau *c*, qui le conduit à la pompe.]

La figure 876 représente une autre disposition de *laveur*. L'acide carbonique monte dans la direction des flèches *d, f*, pour se dégager en B; l'eau pénètre par *c*, coule dans la direction des flèches  $\alpha, \beta$  sur les anneaux E et les plateaux K et sort par D.

[Le four de KHERN, appelé aussi four belge ou allemand, est de forme presque cylindrique; il est très élevé (12 m. au moins) et monté sur des piliers en fonte comme les hauts fourneaux. La colonne de pierre à calciner, qui dans ce four est mélangée avec le combustible (coke), étant très haute, grâce à cette disposition, la chaleur est mieux utilisée et la dépense en coke est moins élevée que dans le dispositif précédent (7 à 8 p. 100 du calcaire, au lieu de 10 à 12 p. 100 en moyenne).

Lorsque la marche du four à chaux s'effectue dans de bonnes conditions, la teneur

en acide carbonique des gaz qui se dégagent oscille généralement entre 30 et 40 p. 100.

Dans quelques sucreries, on se sert pour la préparation de la chaux et de l'acide carbonique de *fours à gazogènes* comme, par exemple, celui de NEUMANN (voy. p. 140), qui est employé depuis quelque temps dans les sucreries autrichiennes et allemandes. La chaux fournie par ces fours est plus régulièrement cuite et elle ne contient pas les impuretés que renferment les cendres du coke; en outre, le gaz obtenu offre une richesse en acide carbonique (36 p. 100) un peu plus grande que celui des fours ordinaires.

*Défécation.* — La défécation peut être effectuée au moyen de la chaux transformée en lait ou bien à l'aide de la chaux sèche; ce dernier procédé, plus économique que le premier, est actuellement le plus employé, et lorsqu'on se sert de lait de chaux la défécation se fait dans la chaudière même où a lieu la première carbonatation, tandis que lorsqu'elle est pratiquée par traitement du jus au moyen de la chaux sèche elle est faite dans des vases particuliers ou chaumeurs.

Les vases employés pour la défécation au moyen du lait de chaux (et dans lesquels a également lieu le premier traitement par l'acide carbonique) sont de grandes

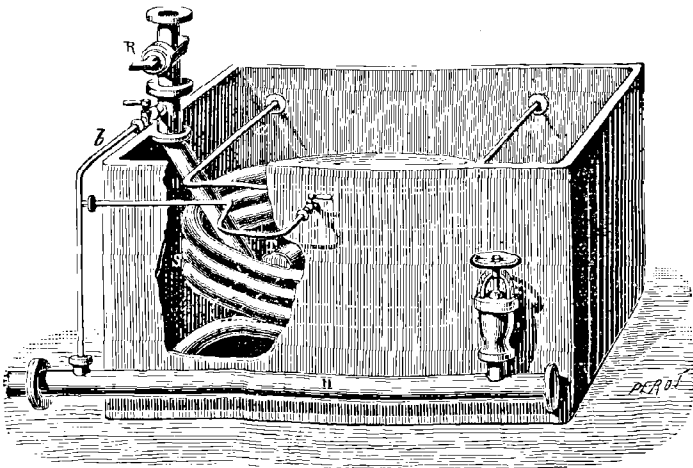


Fig. 877. — Chaudière à carbonatation.

chaudières en tôle forte (fig. 877) à section carrée, d'une capacité totale de 80 à 90 hectolitres et dont le fond est un peu incliné ou en forme d'entonnoir pour faciliter la vidange et le nettoyage. Afin d'éviter la projection du liquide pendant le travail, ces chaudières sont couvertes d'une sorte de toit, également en tôle, dans lequel on a ménagé en avant une ouverture, afin que l'ouvrier puisse se rendre compte de la marche de l'opération; le toit est en outre surmonté d'une cheminée en bois par laquelle s'échappent les vapeurs et les gaz résultant du traitement du jus. Sur le fond de la chaudière est disposé en forme de carré un tuyau T, troué latéralement de chaque côté; ce tuyau reçoit, par un tube vertical à robinet R, le gaz acide carbonique refoulé au moyen d'une machine soufflante et le laisse barboter dans le liquide par toutes ses ouvertures. Le tuyau à acide carbonique est

entouré d'un serpentin S à trois circonvolutions superposées, dans lesquelles circule de la vapeur amenée par le tube H et destinée au chauffage du contenu de la chaudière. Celle-ci est vidée, une fois l'opération terminée, à l'aide d'un large orifice pratiqué dans son fond et fermé par une bonde munie d'une tige verticale.

Au-dessus de la chaudière est établi un réservoir demi-cylindrique, contenant le *lait de chaux* nécessaire pour l'épuration du jus. Pour préparer ce lait de chaux, on commence par mesurer ou peser une quantité de chaux suffisante pour obtenir un lait marquant 23° à 25° B. (= 24 à 26 kg. de chaux par hectolitre). Cela fait, on introduit la chaux dans un grand bac circulaire (*malaxeur*), au centre duquel se meut un agitateur consistant en un axe vertical muni de bras horizontaux, puis on ajoute une quantité d'eau juste suffisante pour obtenir une bouillie épaisse, et l'on met l'agitateur en mouvement. Une fois la chaux éteinte, on achève de la délayer avec de l'eau ou du jus limpide, ayant déjà subi une première carbonatation. Le lait de chaux ainsi obtenu est, après tamisage, rassemblé dans une citerne, d'où il est envoyé dans le réservoir indiqué plus haut.

Dans ces derniers temps, quelques usines ont remplacé la chaudière dont il vient d'être question par des vases dans lesquels on peut donner au jus une hauteur plus grande. Ces nouvelles chaudières sont rondes et leur hauteur est égale à trois fois et demie leur diamètre; elles offrent, pour un travail journalier de 250 tonnes de betteraves 4,50 m. de diamètre, 5 m. de hauteur et le jus y occupe une hauteur de 2 m.; elles sont closes et munies d'un indicateur de niveau et d'une cheminée pour le dégagement des gaz.

*Première carbonatation.* Le jus froid ou préalablement réchauffé est amené dans la chaudière à carbonater par un tuyau muni d'un robinet, que l'on ferme lorsque le niveau du liquide s'est élevé à une certaine hauteur. Cela fait, on ouvre le robinet que porte un tuyau communiquant avec le réservoir à lait de chaux et on laisse écouler ce dernier. Les proportions de chaux que l'on doit employer dans la première carbonatation sont en raison de la quantité et de la nature des impuretés renfermées dans le jus, elles varient entre 2,5 et 3 p. 100; le lait de chaux étant préparé avec une richesse en chaux parfaitement déterminée, il est d'ailleurs facile, en mesurant le liquide, d'arriver à effectuer le mélange suivant les proportions voulues<sup>1</sup>. Lorsque la chaudière est chargée, on élève la température du jus chaulé à 25° ou 30° seulement, en faisant arriver de la vapeur dans le serpentin S (fig. 877) et à cet effet on ouvre légèrement le robinet V qui établit la communication entre la conduite H et le serpentin, puis on introduit aussitôt dans le liquide l'acide carbonique, qui le traverse en s'échappant par les nombreux trous du tuyau T. Les bulles de gaz commencent alors à soulever la masse liquide et à produire une mousse volumineuse, que l'on fait disparaître à l'aide d'un jet de vapeur lancé par le tube  $\alpha$ , percé de petits trous, ou mieux au moyen d'un émousseur mécanique consistant en un arbre muni de palettes, actionné par une transmission; lorsque ces moyens sont insuffisants, on ajoute un peu de beurre de coco. Au bout de quelque temps, on élève peu à peu la température à 70° ou 80°, et lorsqu'on est arrivé à ce point on cesse l'introduction de la vapeur dans le serpentin, mais on laisse l'acide

1. Ce mélange du jus avec le lait de chaux est inutile lorsque le jus arrive dans la chaudière de carbonatation après avoir été traité dans un chauffe-par de la chaux sèche.



carbonique se dégager, jusqu'au moment où un échantillon du liquide, versé dans un verre, laisse précipiter rapidement les corps solides qu'il tient en suspension, ou mieux encore jusqu'à ce que le liquide ne contienne plus que 1 à 2 millièmes de chaux. Pour reconnaître si l'on est arrivé à ce point, on prend dans la chaudière 1 centilitre de jus éclairci et on y ajoute suivant la proportion de chaux libre que l'on doit laisser dans le jus, 1, 2 ou 3 centilitres d'une dissolution titrée de protochlorure de fer; à l'aide d'une baguette de verre, on dépose sur un morceau de papier blanc collé une goutte de ce mélange, préalablement filtré, puis une autre goutte de solution très étendue de prussiate rouge de potasse, et si en mélangeant les deux gouttes il se produit une coloration *verte*, on supprime l'arrivée de l'acide carbonique. On fait alors bouillir le jus pendant quelques minutes, et l'on ferme le robinet de vapeur. Le liquide résultant de ce traitement donne promptement un dépôt grenu, dans lequel se trouve la majeure partie des matières étrangères mélangées avec la chaux combinée à l'acide carbonique. Dès que la première carbonatation est achevée, on enlève la bonde qui bouche l'orifice du fond de la chaudière et l'on fait écouler tout le liquide trouble dans un bac, offrant au moins la même capacité que la chaudière et placé au-dessous d'elle. Ce bac, d'où le jus est envoyé aux filtres-presses à l'aide d'une pompe, est muni d'un malaxeur qui sert pour mélanger et incorporer au jus trouble les écumes provenant de la filtration du jus de deuxième carbonatation.

La première carbonatation dure 20 à 45 minutes, suivant la teneur du gaz en acide carbonique.

*Deuxième carbonatation.* Les chaudières destinées à la *deuxième carbonatation* offrent des dispositions semblables à celles décrites précédemment. Le jus de la première carbonatation arrive dans ces chaudières avec une température de 60° à 70°, et il est immédiatement mélangé avec une quantité de chaux variant entre 3 et 10 millièmes. Le robinet à acide carbonique est alors ouvert et le gaz injecté, jusqu'à ce que la chaux soit entièrement précipitée à l'état de carbonate, ce que l'on constate en plongeant de temps en temps dans le liquide un morceau de papier de curcuma, dont la couleur jaune ne doit être brunie que faiblement, ou pas du tout, si l'on veut employer, comme c'est le cas ordinaire, de l'acide carbonique en excès; on est alors certain que toute la chaux est bien précipitée. Mais le plus souvent on ne se borne pas aux indications fournies par le papier de curcuma, on fait suivre cet essai d'une preuve par le protochlorure de fer et le prussiate rouge de potasse. On procède alors de la manière suivante : on mélange 1 centilitre de jus avec 2 ou 3 centilitres de solution ferrugineuse, et on arrête l'injection de l'acide carbonique, dès qu'une goutte de prussiate produit une tache *bleue* au contact d'une goutte du mélange. La disparition presque complète de l'écume fournit également un signe permettant d'apprécier la fin de l'opération. Lorsqu'on est arrivé à ce point, on ouvre le robinet du serpentia à vapeur et l'on porte le jus à l'ébullition, afin d'en chasser l'excès d'acide carbonique; cela fait, on laisse aussitôt écouler tout le liquide trouble dans des bacs d'attente, desquels il est envoyé aux filtres-presses de deuxième carbonatation. La durée de la deuxième carbonatation est de 15 à 20 minutes environ.

*Traitement du jus par la chaux sèche.* — Dans le procédé de *défécation au moyen de la chaux sèche*, qui tend de plus en plus à remplacer le traitement par le lait de chaux, on emploie la chaux en morceaux telle qu'elle sort du four. On place

ceux-ci dans un panier cylindrique en tôle perforée et de forme annulaire et on introduit le panier dans le chaaleur, consistant ordinairement en une cuve en tôle cylindro-conique. Après avoir communiqué au panier chargé de chaux un mouvement de rotation à l'aide d'un mécanisme particulier, on fait arriver dans la cuve le jus chauffé à 75-80° (cette dernière température ne doit pas être dépassée); celui-ci, pénétrant alors dans le panier par sa partie inférieure, dissout la chaux et au bout de 15 à 20 minutes l'opération est terminée. On met généralement dans le jus 2,5 p. 100 de chaux réelle par hectolitre. Dans certains dispositifs le panier chargé de chaux est immobile, tandis que le jus tourne. Dans l'appareil imaginé par DUFAY, la boîte de forme rectangulaire, chargée de la quantité de chaux nécessaire pour la défécation, se meut avec un mouvement de va-et-vient, dans une caisse également rectangulaire contenant le jus.] — RÖHRIG (1900) emploie le dispositif représenté par la figure 878; dans le récipient *a* se trouve un arbre vertical *b* qui porte à son

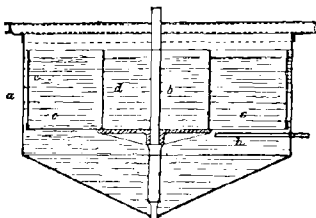


Fig. 878. — Chaaleur de Röhrig.

extrémité inférieure des palettes agitatrices (non figurées dans le dessin), afin de communiquer un vif mouvement au jus introduit par en bas; à la partie supérieure de l'arbre *b*, est fixé un plateau perforé *c* en forme d'anneau, qui porte sur ses périphéries interne et externe les parois cylindriques *d* et *e* également perforées, de façon que ces trois pièces forment un tamis annulaire, dans lequel la chaux est déversée. Sur le récipient *a* est fixé à demeure un dispositif de brassage dont le bras, consistant en une plaque métallique un peu inclinée, descend à une faible distance au-dessus du plateau perforé, et qui est destiné, pendant la rotation de ce dernier, à disséminer uniformément la chaux déposée dans le tamis. Au-dessous du plateau *e* se trouve un tube à vapeur *h*, qui est fermé à son extrémité, mais est percé supérieurement d'une série de trous par lesquels s'échappe la vapeur; celle-ci passe à travers les trous du tamis et les rend libres. — Du chaaleur le jus est envoyé dans les chaudières de première carbonatation.

La turbine mélangeuse pour vases à saturation, imaginée par MÜLLER (1898), se compose d'un disque rotatif *D* (fig. 879), qui est armé d'ailes ou de palettes radiales

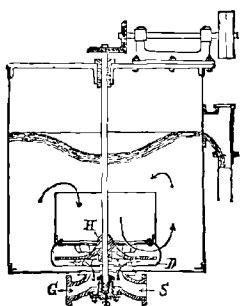


Fig. 879. — Turbine mélangeuse.

et muni d'une plaque de propulsion mi-rotative *H*. Le jus brut chaulé dans un réchauffeur et le gaz de saturation entrent au-dessous de la turbine par les ajutages *S* et *G*, ils sont divisés à l'état de particules extrêmement fines par la plaque de propulsion *H*, tandis qu'en même temps les palettes ou les ailes supérieures maintiennent le jus en mouvement circulaire ininterrompu. Il se forme une grande quantité d'écume, qui est entraînée par un tube de trop-plein en même temps que le jus dans un second vase à saturation, où l'écume tombe promptement, par suite de la faible alcalinité à laquelle le jus est maintenu.

[Le traitement du jus par la chaux et l'acide carbonique doit être fait avec le plus grand soin, de sa bonne exécution dépend la réussite des opérations subséquentes. La chaux sature les acides contenus dans le jus, elle sépare les matières azotées ou les décompose avec dégagement

d'ammoniaque.] — D'après les expériences de WEISBERG (1899), la teneur en sucre du jus de diffusion ne subit aucun changement sous l'influence du traitement par la chaux sous forme de lait, et elle n'est diminuée que dans une très faible mesure lorsque la chaux est employée sous forme de poudre sèche. Suivant ANDRLIK (1900), la chaux et la saturation subséquente éliminent surtout les éléments qui sont précipitables par la chaux ou qui forment avec elle des sels insolubles. Dans les jus épurés il reste toujours les éléments qui n'éprouvent plus aucun changement sous l'influence de la chaux, notamment les acides organiques, dont les sels de calcium sont solubles; si ces acides se trouvent en grande quantité dans le jus de diffusion, un pareil jus ne peut pas être épuré par la chaux et l'acide carbonique plus que ne le permet sa composition chimique. L'épuration des jus par saturation calcaire agit principalement, pour ce qui concerne les éléments inorganiques, sur la magnésie, l'acide phosphorique, l'oxyde de calcium, le peroxyde de fer et l'alumine, l'acide silicique et aussi dans une certaine mesure sur l'acide sulfurique. ANDRLIK a trouvé dans ses expériences que, des combinaisons azotées, il était éliminé en moyenne 47 p. 100 de l'azote total et que c'était surtout celui des corps albuminoïdes (qui forme 87 p. 100 de l'azote total) qui était séparé; en outre, il remarqua que lors de l'évaporation il se dégageait de l'azote ammoniacal (67 p. 100 de l'azote total ammoniacal) et que les autres formes de l'azote, autant que l'analyse permit de le constater, restaient à peu près complètement inaltérées au point de vue quantitatif. L'acide oxalique, la matière colorante de la betterave et la matière grasse étaient presque complètement éliminés. Le sucre interverti et les autres éléments réduisant la liqueur de FENLING étaient détruits de façon à ne plus exercer d'action réductrice.

[*Carbonatation continue.* — On a cherché dans ces derniers temps à faire de la carbonatation une opération continue, en employant ce mode de travail comme opération complète ou simplement comme opération préparatoire à la première carbonatation.

Dans le procédé de REBOUX, par exemple, le jus circule dans un tuyau en fonte incliné, formé de quatre éléments disposés dans un même plan l'un au-dessus de l'autre; à chaque extrémité des éléments tubulaires se trouvent un regard pour le nettoyage et un ajutage avec robinet pour l'introduction de l'acide carbonique. Le jus préalablement chaulé est envoyé par une pompe à la partie inférieure de l'appareil, en même temps que l'on y souffle le gaz carbonique, et le jus carbonaté s'écoule de la branche supérieure du tuyau dans une rigole, par laquelle il se rend dans la chaudière à carbonatation, où s'achève la saturation. — Les dispositifs établis par MAGNIN et par VIVIEN préparent également le jus pour la première carbonatation.

D'après le système de CAMUSET, LAMBOI et SÉE, le jus chaulé est pulvérisé dans une enveloppe, où arrive continuellement l'acide carbonique. Ce procédé est appliqué à la sucrerie d'Escandœuvres (Nord), où il remplace complètement l'ancienne méthode. Avec quatre carbonateurs continus, dont deux pour la première carbonatation et deux pour la seconde, cette usine traite par jour, d'après E. LÉGIER, les 35 000 hectolitres de jus qu'elle produit.

Avec le dispositif de BRANCOURT et DESMET, on peut utiliser les anciennes chaudières à carbonatation. Le jus arrive dans le fond de la première chaudière et lorsqu'il est parvenu à une certaine hauteur, il s'écoule par un trop-plein dans la

seconde chaudière, puis de celle-ci dans la troisième, où se règle l'alcalinité du jus par une admission plus ou moins abondante de gaz carbonique<sup>1</sup>.

*Emploi de la baryte.* — La baryte qui constitue un très puissant agent d'épuration est quelquefois employée lors de la première ou même de la deuxième carbonatation concurremment avec la chaux, dont elle permet de supprimer une certaine quantité; on n'emploie alors que 0,5 kg. de chaux par tonne de betterave et l'on ajoute à la deuxième carbonatation 1 kg. environ de baryte pour la même quantité de racines; les matières organiques sur lesquelles la chaux n'a pas fait sentir son action sont ainsi précipitées. — On emploie quelquefois la soude caustique ou carbonate, mais la baryte doit être préférée (E. LÉGIER).

*Traitement du jus par l'acide sulfureux.* — L'acide sulfureux, produit par combustion de soufre dans des dispositifs extrêmement variés<sup>2</sup>, est employé sur les jus de deuxième carbonatation, dans lesquels on fait arriver le gaz au moyen d'un barboteur, établi le plus souvent dans la chaudière de carbonatation. D'après STAMMER, cité par E. LÉGIER, l'opération est conduite de la manière suivante : Les jus de première carbonatation sont chaulés avec 2,5 à 3 p. 100 de chaux à la température de 70° et ensuite traités par l'acide carbonique, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 1,2 gr. de chaux par litre. On procède ensuite à la deuxième carbonatation, en employant 0,25 p. 100 de chaux, puis on carbonate jusqu'à 0,80 de chaux par litre et on porte le liquide à l'ébullition. On fait, enfin, une troisième saturation avec l'acide sulfureux, la température du jus étant descendue à 72-75° et en laissant une alcalinité de 0,30 gr. par litre, puis on soumet le liquide à une vive ébullition. — Le procédé d'épuration imaginé par RANSON repose sur l'emploi de l'acide hydro-sulfureux; il est appliqué de préférence sur les sirops, qui sous l'action de cet agent sont fortement décolorés, en même temps que leur viscosité est beaucoup diminuée (voy. plus loin).

On a aussi employé l'acide phosphorique pour la saturation et la neutralisation du jus à réaction alcaline. Le phosphate de calcium ainsi produit se sépare en flocons et peut être séparé par filtration sur une couche mince de charbon granulé.

*Filtration des jus troubles de première et de seconde carbonatation.* — Les jus troubles résultant des carbonatations sont d'abord débarrassés des boues et des écumes qu'ils renferment à l'aide de *filtres-presses*, après quoi ils subissent une deuxième filtration dans des *filtres mécaniques*, opération qui depuis quelque temps a été substituée à la filtration sur le noir animal, ce dernier n'étant plus actuellement employé que par la raffinerie.

Un *filtre-presse* (fig. 880) se compose d'un certain nombre de boîtes carrées formées d'un cadre en fonte de 4 à 5 cm. d'épaisseur, et de deux parois en tôle percées de petits trous et présentant du côté de leur face extérieure une légère concavité, qui lors du rapprochement des boîtes produit un espace vide entouré de toutes parts par les bandes massives des cadres de fonte; ces parois sont en outre munies d'une large ouverture centrale dans laquelle est engagé un petit cylindre creux, reliant les deux parois, de façon que le liquide qui doit pénétrer dans les boîtes ne puisse y arriver que par les petits trous. Les boîtes sont recouvertes

1. Voy. E. LÉGIER, *Manuel de fabrication du sucre*, p. 109 et suiv., Paris, 1900.

2. *Id.*, *loc. cit.*, p. 117.

de chaque côté par une toile posée à cheval sur le bord supérieur du cadre et percée au niveau des ouvertures centrales; elles sont disposées verticalement entre deux plaques de fonte *e* et *f* offrant, du côté des boîtes, une capacité fermée par une lame de tôle également munie de petits trous et d'un orifice central. Cette lame est aussi recouverte d'une toile trouée en son milieu et assujettie sur le bord supérieur de la plaque au moyen d'une règle en fer et de vis. Les deux plaques, dont l'une *f* est mobile et l'autre fixe, sont reliées entre elles par deux boulons filetés *g* sur lesquels reposent les boîtes, par l'intermédiaire de saillants; les boulons, fixés invariablement de chaque côté de la plaque *e* à la moitié de sa hauteur, s'engagent dans les trous

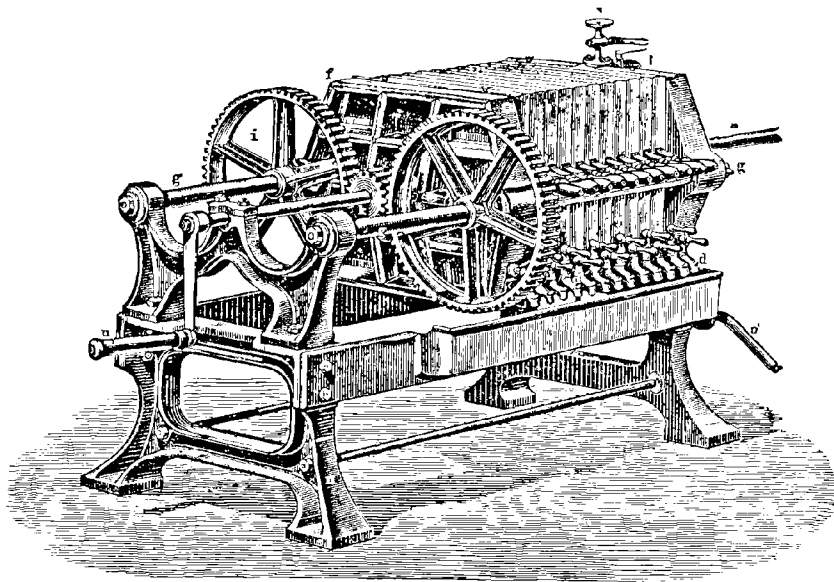


Fig. 880. — Filtre-pressé.

dont la plaque *f* est munie latéralement et viennent se fixer sur des montants; de chaque côté de *f* se trouvent en *h* des écrous, sur lesquels sont fixées les roues dentées *i*, qui sont commandées par le pignon central *k* et s'engagent dans une saillie de la plaque *t*, de telle sorte qu'en desserrant ou serrant la presse les écrous entraînent dans leur mouvement cette même plaque *f* et l'éloignent ou la rapprochent de *e*. Au centre de la plaque fixe *e*, est pratiqué un orifice qui correspond aux ouvertures centrales des boîtes et dans lequel s'adapte un tuyau *a*, muni d'un robinet; ce tuyau communique avec la pompe au moyen de laquelle les jus troubles sont envoyés dans la presse. Lorsque les boîtes, garnies de leurs toiles, sont en place et fortement appliquées les unes contre les autres, par suite du rapprochement de la plaque mobile vers la plaque fixe, la juxtaposition des ouvertures centrales donne naissance à une sorte de canal ininterrompu entre chaque boîte et qui forme comme le prolongement du tuyau d'admission des jus *a*. Ceux-ci, ne pouvant pas pénétrer dans l'intérieur des boîtes, sont obligés de se répartir dans les espaces vides compris entre les boîtes, où ils subissent une pression énergique;

sous l'influence de cette pression, produite par la pompe qui refoule les jus dans l'appareil, le jus clair filtre à travers les toiles, se rassemble entre les tôles perforées et s'écoule dans une rigole par les robinets *d*, adaptés à l'un des angles inférieurs des boîtes; les particules solides, qui ne peuvent pas traverser les toiles, restent entre celles-ci sous forme de tourteaux. Lorsque la filtration est arrêtée ou que le liquide ne sort plus que goutte à goutte, on fait passer dans le filtre d'abord un courant de petit jus (eau de lavage d'opérations précédentes) et ensuite de l'eau aussi chaude que possible; afin de laver les tourteaux et d'en extraire ainsi la majeure partie du sucre qu'ils retiennent. Les eaux de lavage sont envoyées dans le bac aux petits jus. On éloigne ensuite la plaque mobile *f* en desserrant la presse, puis on écarte les boîtes les unes des autres et à l'aide de couteaux en bois on détache les tourteaux des toiles filtrantes. Ceux-ci tombent dans une trémie et ensuite dans des wagonnets qui les transportent au dehors s'ils proviennent de la filtration de jus trouble de première carbonatation, tandis que, lorsqu'il s'agit d'écumes de seconde carbonatation, on reçoit les tourteaux dans le bac aux jus troubles de première carbonatation, où, comme on l'a déjà dit, ils sont mélangés avec ces jus à l'aide d'un malaxeur.

Les jus de première carbonatation sortant des filtres-presses sont refoulés au moyen d'une pompe dans les chaudières de deuxième carbonatation, ou si les filtres-presses sont établis aux étages supérieurs, le jus se rend directement dans le bac d'attente de la deuxième carbonatation. Quant aux jus de deuxième carbonatation, ils sont amenés par une gouttière en pente aux filtres mécaniques ou bien une pompe les refoule dans un bac établi à 2 ou 3 m. au-dessus de ces derniers filtres.

Les petits filtres-presses autrefois employés sont maintenant remplacés pour la filtration des jus troubles de première carbonatation par de grands appareils avec 50 plateaux de 1 m. de surface filtrante, et les anciens filtres sont consacrés à la filtration des jus de seconde carbonatation; c'est du moins ce qui a lieu dans quelques grandes sucreries.]

Les *écumes de carbonatation*, analysées par STROHMER (1898), offraient la composition suivante :

	Première carbonatation.	Seconde carbonatation.
Eau.....	43,74	52,71
Acide silicique et sable.....	0,19	0,06
Peroxyde de fer et alumine.....	1,40	0,24
Carbonate de potasse.....	0,44	0,11
Carbonate de soude.....	0,23	0,12
Carbonate de chaux.....	41,67	40,82
Sulfate de chaux.....	0,66	0,55
Sulfite de chaux.....	0,12	0,14
Phosphate de chaux.....	1,46	0,07
Chlorure de calcium.....	0,04	0,04
Chaux combinée à des acides organiques.....	0,27	0,26
Chaux caustique.....	1,07	1,18
Carbonate de magnésic.....	0,67	0,40
Sucre.....	2,00	0,10
Non-sucre organique.....	5,95	3,20

[D'après PELLET, les écumes de carbonatation présentent la composition moyenne suivante pour 100 parties de matière sèche :

	Écumes filtrant bien.	Écumes filtrant mal.
Silice et insoluble.....	0,53 à 2,99	0,67 à 3,13
Oxyde de fer et alumine.....	0,84 " 4,23	0,45 " 3,86
Chaux (CaO).....	41,31 " 47,13	39 52 " 46,79
Hydrate de chaux, Co(OH) <sup>2</sup> .....	0,14 " 2,49	0,00 " 1,14
Magnésie, MgO.....	1,71 " 5,13	0,53 " 2,78
Acide carbonique.....	26,11 " 33,80	26,11 " 32,85
Acide phosphorique.....	1,09 " 2,06	0,92 " 3,03
Acide sulfurique.....	0,53 " 4,10	0,50 " 3,68
Matière grasse.....	0,05 " 1,29	9,65 " 3,49
Azote.....	0,22 " 0,36	0,14 " 0,44
Pentoses.....	0,17 " 1,11	0,12 " 0,80
Indéterminées.....	6,64 " 14,98	8,17 " 18,32

DRENKMANN, analysant des écumes de carbonatation seule (a) et des écumes de carbonatation et sulfitation (b), les a trouvées composées comme il suit :

	a.	b.
Sucre.....	4,64	4,72
Potasse et soude.....	0,18	0,15
Carbonate de calcium.....	78,00	64,85
Sulfite de calcium.....	"	19,72
Sulfate de calcium.....	0,02	0,05
Chaux combinée aux matières organiques.....	3,15	2,95
Non-sucre organique.....	12,45	7,05
Dont azote.....	0,18	0,15
Silice.....	0,27	0,18
Alumine et oxyde de fer.....	0,15	0,08
Non dosé et pertes.....	1,14	0,25 ]

KOMERS (1898) a montré que par l'épuration du jus les *pentoses* sont presque entièrement éliminées de ce dernier et que dans les phases ultérieures de la fabrication, par conséquent dans la phase de l'évaporation, elles n'éprouvent pas la moindre décomposition.

On peut employer les écumes de carbonatation comme *engrais*, en les associant au fumier d'étable et comme amendement dans les terres pauvres en calcaire.

[Les *filtres mécaniques* sont en usage depuis que l'emploi du noir animal en sucrerie a été supprimé; il existe actuellement un nombre considérable de ces appareils, parmi lesquels nous citerons les dispositifs de PUVREZ, de KASALOWSKI, de DANEK, de PHILIPPE, de BRIDE et LACHAUME, etc.

Les *filtres* ou *poches* de PUVREZ sont de grands sacs étroits en tissu de coton, dont l'une des extrémités est fermée avec une ligature, tandis que l'autre est mise en communication avec le tuyau amenant le jus des filtres-presses de deuxième carbonatation. Ces poches reposent dans un demi-cylindre horizontal en toile métallique et ainsi disposées elles sont renfermées dans une caisse en métal, dans laquelle le jus filtré se rassemble, pour s'écouler ensuite au dehors par un ajutage fixé au fond de la caisse.

Dans le *filtre* de DANEK, la surface filtrante consiste en une poche de tissu de coton, qui est tendue sur les deux faces d'une tôle ondulée, dont la partie supérieure s'engage dans une fente longitudinale du tube de sortie du jus. Chaque filtre est constitué par un certain nombre de ces éléments disposés dans un bac en tôle. Le liquide pénètre dans le bac par sa partie inférieure et sort supérieurement

après avoir traversé les poches filtrantes; la filtration se fait, par conséquent, de dehors en dedans de celles-ci. Un orifice ménagé dans le bac un peu au-dessous de l'entrée du jus sert pour retirer les dépôts. Le dispositif de KASALOWSKI est analogue.

Le filtre imaginé par PHILIPPE est basé sur les mêmes principes que les deux précédents, son usage est très répandu.] Il se compose d'une caisse en métal A (fig. 881

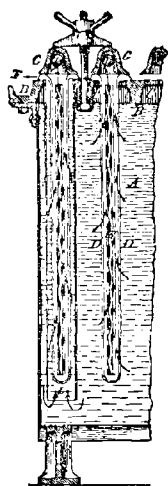


Fig. 881. — Filtre Philippe; coupe transversale.

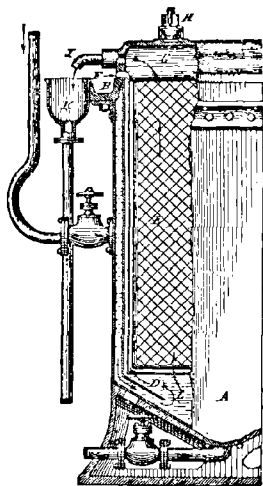


Fig. 882. — Filtre Philippe; coupe longitudinale.

et 882), fermée supérieurement par un couvercle fixe B, qui est pourvu d'une série de fentes C parallèles, longues et étroites, correspondant chacune à un élément filtrant. Chaque élément est formé d'un sac en coton D, muni à sa partie supérieure ouverte d'un bourrelet F également en coton. Dans cette poche se trouve un cadre en métal E destiné à assurer l'écartement de ses parois pour livrer passage au liquide. Un certain nombre de poches ainsi disposées sont suspendues verticalement dans la caisse par les fentes C et maintenues en place par les bourrelets F, sur lesquels, à cet effet,

sont placés les demi-cylindres G, pressés eux-mêmes à l'aide des écrous H; à une de leurs extrémités, ces demi-cylindres sont munis d'un ajutage I débouchant dans une gouttière K. Le jus à filtrer arrivant par le robinet d'entrée traverse les parois des poches, monte dans celles-ci et se rend dans les demi-cylindres G, d'où il s'écoule par I dans la gouttière K.

[Le filtre imaginé par BRIDE et LACHAUME et appelé *filtre-escargot* consiste en une poche sans fond en tissu de coton, sans couture sur les côtés et rétrécie à une

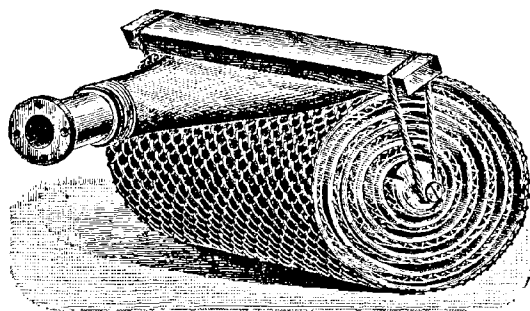


Fig. 883. — Filtre Bride et Lachaume (filtre-escargot).

extrémité pour y adapter un ajutage servant à l'introduction du liquide à filtrer. Pour former un élément filtrant avec cette poche, on la pose sur une toile métallique flexible de mêmes dimensions et on enroule le tout comme le représente la figure 883. Le liquide trouble pénétrant par l'ajutage à l'intérieur de la poche filtre à travers le tissu et s'écoule à travers les mailles de la toile métallique.

L'appareil est disposé dans un bac rectangulaire, où se rassemble le liquide filtré.



*Autres procédés d'épuration des jus.* — Dans le procédé imaginé par WACKERNIE, la défécation du jus est effectuée à froid de la manière suivante : Au jus brut de diffusion on ajoute par litre d'abord 0,5 gr. de sulfate de zinc, afin de précipiter les matières visqueuses et albuminoïdes, puis 0,6 gr. de baryte; celle-ci précipite les sulfates et l'oxyde de zinc en excès. On traite ensuite par 12 cm<sup>3</sup> de lait de chaux à 22° B., on incorpore dans le liquide 40 gr. d'écume de carbonatation, afin de faciliter la filtration, et on filtre. On carbonate ensuite le jus filtré après l'avoir additionné de 5 p. 100 de lait de chaux et arrêtant la saturation lorsque l'alcalinité n'est plus qu'à 1 gr. de chaux par litre. La proportion de chaux employée en totalité dans ce procédé s'élève à 1,93 p. 100 du poids des betteraves, tandis qu'elle est de 4,2 p. 100 avec le travail ordinaire. Les essais effectués en grand ont donné des résultats favorables.

Le traitement des jus par *électrolyse* a été proposé par différents expérimentateurs : SCHOLLMAYER-HUBER, CHARITONENKO-BAUDRY, SAY-GRAMME. Le procédé de SCHOLLMAYER-HUBER a été appliqué par BAUDRY en Russie dans les sucreries de Stepanofka et de Voconovitz; il est basé sur la propriété du courant électrique de dissocier les sels minéraux contenus dans le jus et d'en précipiter les matières organiques. Le jus est additionné de 2,50 gr. de chaux par litre et ensuite chauffé à 75-80°; ainsi déféqué, il arrive dans le bac où il doit être soumis à l'électrolyse. Après une action du courant de 15 à 20 minutes, le jus a perdu 60-70 p. 100 de sa coloration primitive; on l'envoie alors à la première carbonatation, qui, grâce à l'effet produit par l'électricité, peut être effectuée avec 45 à 50 p. 100 de chaux de moins qu'à l'ordinaire; la durée de cette opération est ainsi beaucoup diminuée et le travail des filtres-presses est beaucoup plus rapide et plus économique<sup>1</sup>.

Nous devons également signaler, comme procédé d'épuration basé sur l'emploi de l'électricité, celui de VERLEY<sup>2</sup> qui repose sur le traitement du jus au moyen de l'*ozone*.

Le procédé imaginé par HIGNETTE et désigné sous le nom de *carbonatation centrifuge* a pour but la suppression des chaudières de carbonatation, cette opération devant être pratiquée dans des turbines<sup>3</sup>.]

**Évaporation du jus et filtration du sirop.** — [Le jus purifié comme il a été dit précédemment doit être maintenant privé de la majeure partie de son eau, pour qu'il puisse abandonner par cristallisation le sucre qu'il renferme. L'élimination de l'eau du jus se fait en deux périodes : le liquide est d'abord réduit à la moitié environ de son volume primitif et ainsi transformé en *sirop*, et ce dernier, préalablement traité par l'acide sulfureux et filtré, est de nouveau concentré jusqu'à cristallisation du sucre. La première opération porte le nom d'*évaporation* ou *concentration du jus*, la seconde constitue la *cuite du sirop*.

L'évaporation du jus (de même que la cuite du sirop) était autrefois pratiquée dans des chaudières ouvertes à l'air libre et à feu nu. Mais cette manière de procéder, qui offrait de graves inconvénients, a été abandonnée depuis longtemps et les chaudières ouvertes ont été remplacées par des *appareils à évaporation dans le vide*.

1. Voy., pour la description des autres procédés électrolytiques : E. LÉGIER, *Manuel de fabrication du sucre*, p. 134, et Ad. MINET, *Traité d'électrochimie*, p. 489, Paris, 1900.

2. Voy. E. LÉGIER, *loc. cit.*, p. 450, et Ad. MINET, *loc. cit.*, p. 500.

3. Voy. E. LÉGIER, *loc. cit.*, p. 457.

Les premières chaudières à évaporation dans le vide ont été construites par HOWARD, en 1812. Nous citerons ensuite, parmi les appareils en usage dans les sucreries coloniales, ceux de CAIL et DENOSNE, dans lesquels la vapeur développée par la concentration des sirops est utilisée pour l'évaporation des jus déféqués et filtrés. Plus tard, RILLIEUX, en Amérique, eut l'heureuse idée d'employer la vapeur dégagée par le jus en ébullition pour l'évaporation d'une autre partie du jus, et il construisit, d'après ce principe, un appareil à trois chaudières. En Europe, TISCHBEIN et ROBERT imaginèrent des dispositifs analogues. Avec le temps, ces appareils ont été modifiés de diverses manières, mais le principe est toujours resté le même, et parmi tous les dispositifs construits depuis RILLIEUX l'appareil à triple effet de CAIL ET C<sup>ie</sup> est encore actuellement celui qui est le plus employé; on a cependant construit dans ces derniers temps des appareils à quadruple, à quintuple et même sextuple effet, c'est-à-dire avec quatre, cinq ou six chaudières.

Le triple effet (fig. 884) effectue l'évaporation des jus filtrés dans trois vases cylindriques A, B et C clos et disposés verticalement. La capacité de chacun de ces vases est partagée par deux cloisons horizontales *m,m* et *n,n* en trois compartiments inégaux; le compartiment inférieur *a* communique avec le supérieur au moyen de 60 ou 80 tubes verticaux *c,c*, adaptés aux deux cloisons et dans lesquels le jus à évaporer se meut librement pour descendre sous la cloison inférieure ou monter au-dessus de la supérieure. Il résulte de là que le jus ne peut pas pénétrer dans le compartiment moyen, qui est exclusivement destiné à recevoir la vapeur au moyen de laquelle s'effectue le chauffage des chaudières. Les trois chaudières sont égales en hauteur, mais leurs diamètres vont en croissant de la première à la troisième. Le premier vase A est chauffé par la vapeur détendue des machines motrices, et à cet effet son compartiment moyen est muni d'un tuyau à robinet H, par lequel on fait entrer la vapeur; celle-ci circule autour des tubes *c,c*, élève la température du jus et repasse à l'état liquide. La vapeur résultant de l'évaporation du jus de la chaudière A, où la pression atmosphérique est abaissée d'environ un quart, s'échappe par la tubulure O, dont ce vase est muni à sa partie supérieure, et se rend entre les tubes du vase B, dans lequel la concentration est favorisée par une diminution de pression un peu plus considérable.

Entre A et B, se trouve un vase de sûreté A', destiné à retenir le jus qui peut être entraîné en même temps que la vapeur, lorsque le liquide de A est en pleine ébullition. Ce vase consiste en un cylindre vertical muni supérieurement d'un orifice dans lequel s'adapte la tubulure O; il est en outre pourvu intérieurement d'un tuyau, dont l'orifice supérieur s'ouvre tout près du couvercle du vase et dont l'inférieur est fixé sur une ouverture pratiquée au centre d'une cloison transversale qui partage la capacité de l'appareil en deux compartiments inégaux. Le compartiment inférieur est le plus petit, en hauteur et aussi en diamètre, par suite du rétrécissement que présente le cylindre à sa base; il forme comme la continuation du tuyau central et communique par un tuyau horizontal I avec le compartiment moyen de la chaudière B. Comme la tubulure O, qui unit la chaudière A avec le vase de sûreté, s'ouvre au-dessous de l'orifice du tuyau intérieur, le jus entraîné par la vapeur ne peut pas pénétrer dans ce dernier et tombe dans l'espace annulaire formé par les parois du vase et le tuyau central; tandis que les vapeurs se rendent entre les tubes de la chaudière B, après avoir traversé successivement le tuyau intérieur,

la portion rétrécie du cylindre et le tuyau horizontal I, qui met ce dernier en communication avec la capacité de chauffage du vase B. Lorsque le jus rassemblé dans

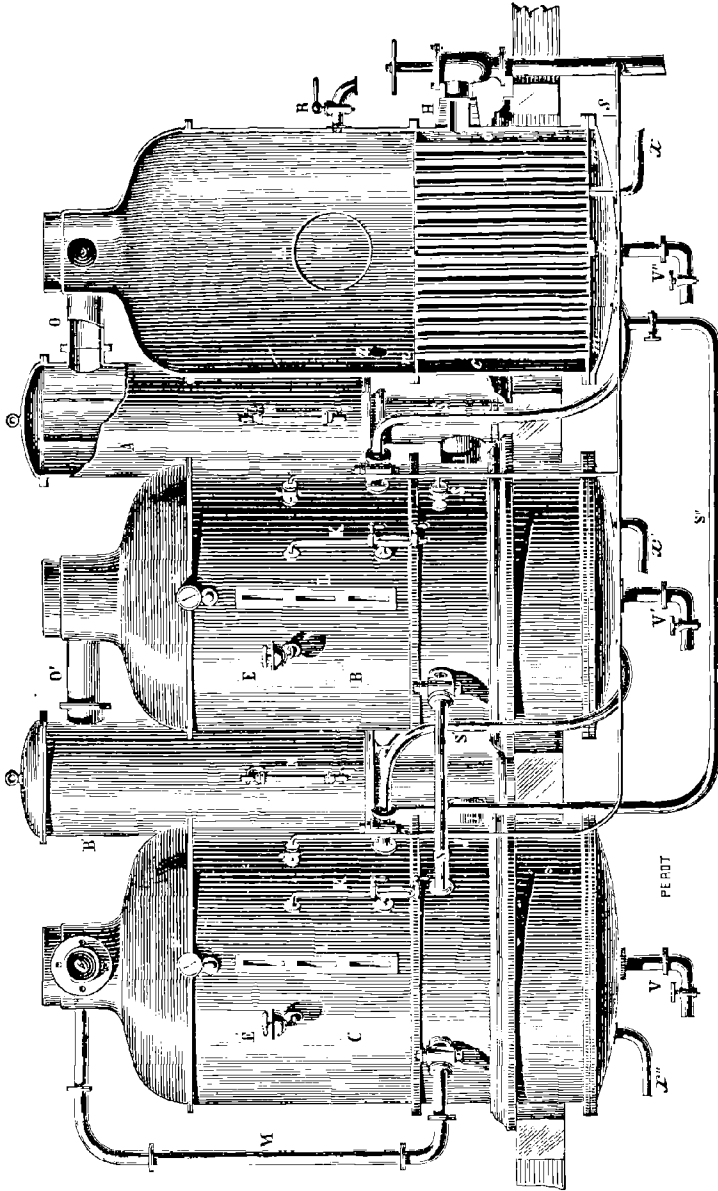


Fig. 884. — Appareil à triple effet.

l'espace annulaire a atteint une certaine hauteur, que l'on constate au moyen de l'indicateur de niveau N, on le fait écouler dans la chaudière B. Il suffit pour cela d'ouvrir le robinet d'un tuyau (non visible dans la figure) qui fait communiquer l'intérieur de B avec l'espace annulaire.

La vapeur, produite par l'évaporation du jus de la chaudière B, pénètre dans un deuxième vase de sûreté B', semblable à celui qui vient d'être décrit et se rend entre les tubes de la troisième chaudière, où la concentration du jus est achevée sous l'influence d'une diminution de pression, portée encore plus loin que dans le vase B. Enfin, la vapeur engendrée dans la chaudière C s'échappe par l'orifice c et est entraînée par une pompe à air et à eau, qui sert en même temps à faire le vide dans l'appareil<sup>1</sup>.

La diminution de la pression allant toujours en augmentant de la première chaudière à la troisième, il en résulte que le jus ne bout pas à la même température dans les trois vases : dans le premier, où le vide est moins parfait qu'en B et C, l'ébullition se fait entre 80° et 70°, et dans les deux autres elle a lieu entre 50° et 60°.

Les trois chaudières sont surmontées d'un dôme terminé par une ouverture à fermeture hermétique, par laquelle un homme peut s'introduire pour le nettoyage et les réparations ; un autre orifice Y pratiqué dans leurs parois, au-dessus de la cloison supérieure, sert également au même usage. Afin que le contact de l'air environnant sur la fonte qui compose les chaudières ne produise pas de refroidissement sensible, on entoure celles-ci d'une enveloppe en bois. Les vases de sûreté sont aussi pourvus, dans le même but, d'un revêtement semblable. Chaque chaudière est en outre munie : 1° de lunettes en cristal L, L, ajustées dans un encadrement de bronze, qui permettent de surveiller la marche de l'ébullition et de constater la hauteur du liquide dans chacun des vases ; 2° d'un entonnoir à robinet E, E', à l'aide duquel on introduit un peu de graisse fondue lorsque le jus produit beaucoup de mousse ; ce dispositif sert aussi pour faire entrer de l'air, lorsqu'il est nécessaire de modérer l'ébullition ou d'évacuer le contenu des chaudières ; 3° d'une éprouvette K, K', pour extraire du jus de la chaudière, afin d'en essayer la concentration ; c'est un tube muni d'un réservoir, qui, à l'aide de robinets convenablement disposés, remplit de jus ce réservoir ; on peut alors, sans qu'il rentre de l'air dans les chaudières, vider le liquide dans un vase et y plonger ensuite un aréomètre ; 4° de plusieurs tuyaux : Z amène de l'eau et s de la vapeur, lorsqu'on veut nettoyer la chaudière, et V, V' et V'' sont les tuyaux de vidange soit pour le jus évaporé, soit pour les eaux de lavage ; 5° d'un appareil P, P' indiquant en même temps la pression et la température intérieures.

Pour mettre le triple effet en activité, on fait d'abord le vide dans les trois chaudières, au moyen d'une pompe horizontale à air, qui sert également à aspirer les vapeurs au fur et à mesure de leur production ; puis, à l'aide d'une pompe aspirante et foulante, on fait arriver le jus, du réservoir où il se rassemble en sortant des filtres, dans la première chaudière A au moyen du tuyau à robinet R. Puis, ouvrant les robinets des deux tuyaux S et S'<sup>2</sup>, dont l'un fait communiquer la chaudière A avec la chaudière B, et l'autre la chaudière B avec la chaudière C, le jus se rend, successivement, de la première chaudière dans les deux autres et le niveau s'établit ainsi dans les trois vases. Lorsque le liquide couvre suffisamment les tuyaux

1. [Avant de pénétrer dans la pompe la vapeur traverse un condenseur, au moyen duquel elle est ramenée à l'état liquide.]

2. [Les robinets de ces deux tuyaux sont maintenus fermés pendant l'évaporation ; on ne les ouvre que pour charger l'appareil ou pour faire passer, comme il est dit plus loin, le contenu d'une chaudière dans l'autre.]

de chauffage, c'est-à-dire lorsqu'il emplit les deux tiers environ des chaudières, on supprime l'arrivée du jus. L'appareil une fois chargé, il faut commencer à chauffer; à cet effet, on ouvre le robinet H du tuyau d'admission de la vapeur dans le compartiment tubulaire de la première chaudière, et l'ébullition commence sous l'influence du vide qui existe dans cette chaudière. Les vapeurs résultant de l'évaporation du jus vont chauffer le liquide de la chaudière B, et celles de B se rendent en C, ainsi qu'on l'a dit précédemment.

Ordinairement, on évapore le jus jusqu'à ce qu'il marque 10° à 11° B. dans la chaudière A; de celle-ci, le jus est envoyé dans la chaudière B par le tuyau S; là, le liquide est concentré jusqu'à 16° ou 17°, et enfin à 25° ou 26° dans la chaudière C; parvenu à ce point, le jus, qui porte maintenant le nom de *sirop*, est extrait du dernier vase par le tuyau V communiquant avec une pompe, qui le refoule soit dans un bac établi au-dessus des filtres à sirop, soit dans des chaudières à sulfite ou des bacs d'attente placés au-dessus de celles-ci, dans le cas où il doit être traité par l'acide sulfureux.

Comme on a toujours à évaporer des quantités de jus plus grandes que celles qui sont nécessaires pour charger les chaudières, on remplit celles-ci à mesure qu'elles se vident, sans interrompre l'opération, c'est-à-dire qu'après avoir évacué le sirop de la chaudière C, on y fait arriver par le tuyau S' le contenu de B, que l'on remplace au moyen du tuyau S, par celui de la chaudière A, et l'on met de nouveau celle-ci en communication avec la pompe par le tuyau R, qui la remplit de jus simplement filtré.]

Parmi les *appareils à vide* employés en Allemagne nous décrivons quelques-uns des plus récents. Dans l'appareil de SCHWAGER (1901), représenté par les figures 885 et 886, le liquide en ébullition, qui monte dans les tubes de chauffe *a* vers la partie supérieure de l'appareil, redescend ensuite par le tube *b* et circule ainsi dans la chaudière. Le tube *b* est entouré par un autre tube concentrique *e*, qui laisse entre les deux un intervalle annulaire libre *f*. Cet intervalle, fermé supérieurement, doit être traversé par le liquide frais arrivant dans l'appareil. A cet effet, un tube alimentateur *g*, qui pénètre dans la partie supérieure de *b*, débouche dans l'espace annulaire *f*, de sorte que le liquide à évaporer, avant d'arriver par l'espace inférieur *d* dans les tubes de chauffe *a*, est forcé de traverser l'espace *f*, et en coulant autour du tube il en refroidit le contenu. Mais par contre chaque tube de chauffe *a* est entouré extérieurement par de la vapeur. Le liquide à évaporer, introduit dans l'appareil par le tube *g*, coule par l'intervalle annulaire *f* entre les deux parois *b* et *c* dans l'espace inférieur *d*, et de là il passe dans les tubes *a*, où il s'évapore en partie et sous l'impulsion de la vapeur dégagée il arrive à la surface. Parvenu dans la partie supérieure de l'appareil, le liquide abandonne

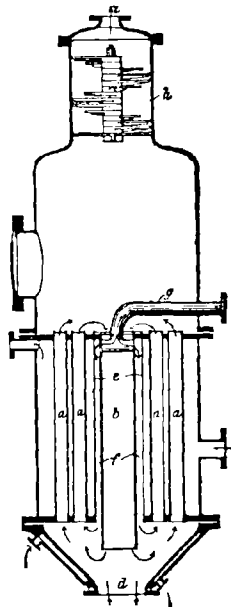


Fig. 885. — Appareil à évaporation dans le vide de Schwager; coupe verticale.

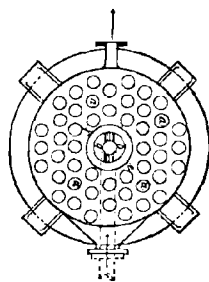


Fig. 886. — Appareil de Schwager; coupe horizontale par les tubes de chauffe.

la vapeur qui s'est formée dans les tubes *a*, et celle-ci se dégage par le dôme *h* et par le tuyau *i*, qui la conduit autour des tubes de chauffe de l'appareil suivant ou dans le condensateur. Le liquide, refroidi par l'abandon de sa vapeur, ainsi que par l'évaporation qui se produit à sa surface, et devenu ainsi plus lourd, descend de la partie supérieure de l'appareil, par le tube *b*, dans l'espace inférieur *d*; là, il se mélange avec le liquide frais venant de *g* et de *f* et avec celui-ci, sous l'influence de la pression qui existe en *e* et du chauffage auquel est soumis le fond conique, il est poussé dans les tubes de chauffe *a*, d'où il monte comme précédemment dans la partie supérieure de l'appareil, pour redescendre ensuite par le tube *b* dans l'espace inférieur *d*.

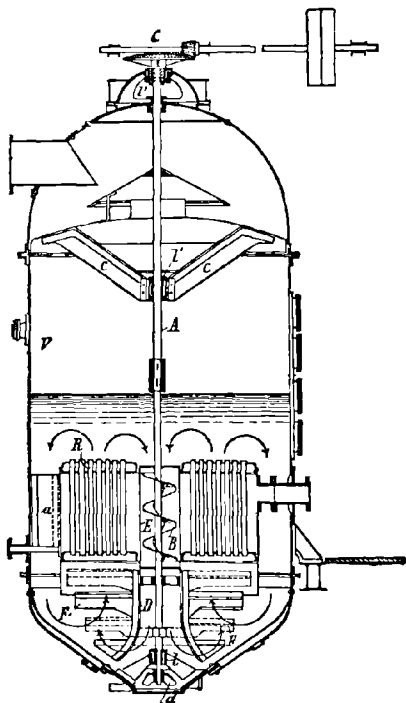


Fig. 887. — Appareil à évaporation dans le vide de Märky.

L'appareil à vide de MÄRKY (1898) est muni d'un agitateur. Celui-ci consiste en un tube D (fig. 887) s'élargissant inférieurement, relié à l'arbre A et tournant avec lui; ce tube s'applique aussi exactement que possible sur le tube central E du faisceau des tubes de chauffe R et descend jusque dans le voisinage du fond de l'appareil. A cet agitateur D sont reliés des bras F, qui tournent en même temps que lui. Si l'agitateur est mis en mouvement, la masse en ébullition est amenée par les bras F du fond de l'appareil vers les tubes de chauffe R et est poussée de bas en haut dans ces derniers, desquels elle sort pour s'écouler, par le tube central E et son prolongement D (qui tourne avec l'arbre agitateur A) vers le fond de l'appareil, d'où elle remonte ensuite comme précédemment vers les tubes de chauffe.

Dans les appareils avec tubes de chauffe horizontaux de WELLNER et JELINEK (1888), le fond est formé de deux parois inclinées l'une vers l'autre. Les figures 888 et 889 représentent un appareil à vide horizontal,

qui possède une ouverture de vidange s'étendant sur toute sa longueur; cette ouverture a 50 cm. de largeur. C'est le compartiment le plus bas qui est la première chauffe, le moyen forme la seconde et le supérieur la troisième. La vapeur se meut horizontalement en montant. Les soupapes  $\alpha$  et  $\beta$  font communiquer le deuxième et le troisième compartiment, et dans la cloison verticale, il y a une soupape de communication  $\gamma$ . Une moitié de la chauffe est alimentée, par les ajutages M, de vapeur de jus du premier appareil évaporateur ou de vapeur d'échappement, la seconde moitié reçoit, par l'ajutage N, la vapeur du jus du deuxième appareil. La soupape  $\gamma$  est employée de la manière suivante. Si tout le système (par conséquent, les deux moitiés) doit être chauffé avec de la vapeur, par exemple, du deuxième appareil, ce qui est l'habitude au début du travail, on ouvre les soupapes N et  $\gamma$ ; si c'est au contraire la vapeur du premier appareil qui

doit être employée, ce sont les soupapes M et  $\gamma$  qui doivent être ouvertes.

*Filtration du sirop.* — Avant d'être filtré, le sirop sortant de l'appareil évaporatoire est généralement traité dans des chaudières spéciales par l'*acide sulfureux*, comme il a été indiqué à propos du jus (p. 544). On arrête l'arrivée du gaz dès que l'alcalinité a presque entièrement disparu et on envoie le sirop dans des filtres mécaniques, qui aujourd'hui ont aussi dans cette phase du travail complètement rem-

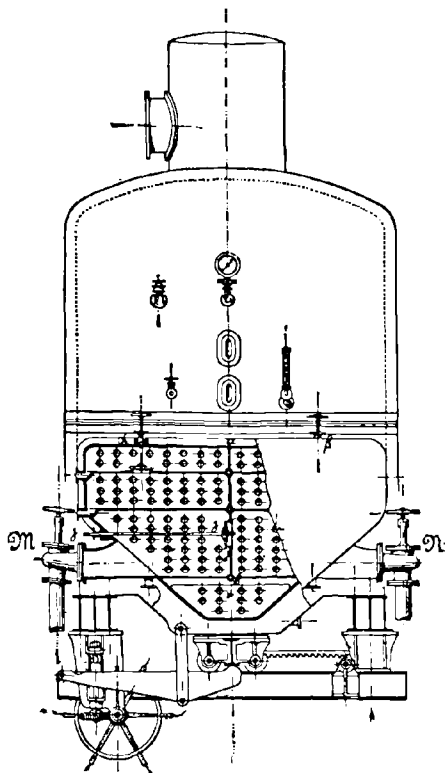


Fig. 888. — Appareil à évaporation dans le vide avec tubes horizontaux; coupe transversale et vue extérieure.

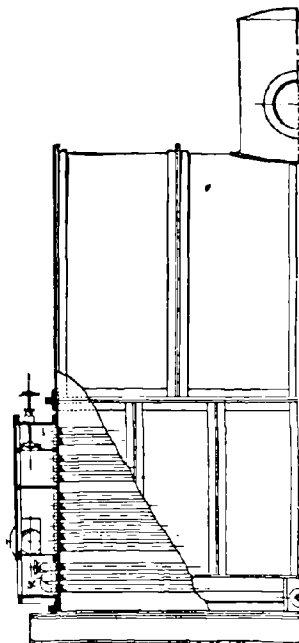


Fig. 889. — Appareil à tubes horizontaux; coupe longitudinale et vue extérieure.

placé les filtres à noir; les dispositifs employés sont les mêmes que ceux dont il a été question précédemment (p. 547).

*Cuite du sirop filtré.* — Le sirop sortant des filtres est envoyé dans la chaudière à cuire. Le sirop normal s'évapore rapidement et fait entendre un pétilllement particulier, dû à la rupture des bulles. On dit dans ce cas que *la cuite est sèche*. Si le sirop produit des bulles grosses, lourdes et troubles, si la cuite est *grasse*, ses qualités sont défectueuses, ce qui tient à la présence d'alcalis libres. En ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique, on pourra éviter cet inconvénient.

[Pour reconnaître si le sirop est suffisamment concentré, on se sert de différentes *preuves*, parmi lesquelles on doit citer les suivantes. La *preuve au filet*, dans laquelle on dépose sur le pouce une goutte de sirop, sur laquelle on appuie avec l'index, que l'on écarte ensuite de l'autre doigt, permet de reconnaître si la concen-

tration est suffisante; d'après la longueur du filet et la manière dont il se brise, on juge de la concentration. Si le sirop n'est pas assez cuit, le filet se brise promptement; mais en poussant la concentration plus loin, il s'allonge aussi longtemps qu'il est possible d'écartier les doigts. Lorsque le filet se brise à peu près au milieu de la longueur, qu'en général il peut atteindre, et si sa partie supérieure forme un petit crochet, la clairce a atteint la concentration, à laquelle, après le refroidissement, le sucre se sépare en cristaux : on dit alors que l'évaporation est parvenue au terme de la *preuve au crochet*. Le degré de la cuite peut être déterminé beaucoup plus sûrement par la *preuve au soufflé* que par la preuve au filet. Dans ce but, on se sert d'une écumoire plate, que l'on plonge dans le sirop bouillant et que l'on en retire rapidement, de manière à ce qu'il n'y adhère que peu de sirop; on souffle ensuite à travers les trous de l'écumoire et il se produit sur la face opposée des bulles, dont la durée, la grosseur et l'épaisseur (l'irisation) permettent de reconnaître exactement si le sirop a la concentration voulue. Suivant que l'on parvient à détacher de l'écumoire seulement quelques bulles, ou qu'au contraire il s'en produit un grand nombre, qui, comme de petites bulles de savon, volent dans l'air sous forme d'une écume peu cohérente, on distingue le *soufflé léger* et le *soufflé fort*. Plus les bulles sont légères, plus la masse est concentrée. Pour la cuite du sirop dans le vide, on distingue la *cuite au clair* (*cuite à la preuve au filet*) et la *cuite en grains*. Dans la cuite à la preuve au filet la concentration n'est poussée que jusqu'à ce que la cristallisation arrive plus tard par refroidissement et de manière qu'elle soit favorisée par l'agitation. Pour avoir une masse de sucre meilleure on peut, au lieu de faire cristalliser dans le rafraichissoir, laisser la cristallisation s'effectuer dans la chaudière, et l'on obtient ainsi une quantité plus grande de cristaux. Cette dernière méthode est la *cuite en grains*.

La *cuite en grains*, qui est maintenant en usage dans la plupart des fabriques, s'effectue dans une grande chaudière en fonte revêtue d'une enveloppe en bois (fig. 890) et chauffée au moyen de trois serpentins intérieurs superposés *a*, *b* et *c*; chaque serpentin est muni extérieurement d'un robinet (*a'*, *b'* et *c'*) adapté sur un tuyau *T*, au moyen duquel on fait arriver de la vapeur directe des générateurs. Grâce à cette disposition, on peut, suivant la hauteur du sirop dans la chaudière, chauffer d'abord par le premier serpentin inférieur seul, puis par celui-ci et le second, et lorsque le niveau du sirop dépasse le troisième serpentin et jusqu'à la fin de la cuite, introduire la vapeur dans les trois serpentins simultanément. Le tuyau *T*, sur lequel sont adaptés les robinets, porte un tube étroit *t*, qui est mis en communication avec un manomètre *M* indiquant la pression de la vapeur de chauffage, et que l'on peut consulter en même temps que *P*, l'indicateur de la température et de la pression intérieures. A peu près au niveau du serpentin supérieur, s'adapte un tube à robinet *H*, par lequel on fait arriver le sirop filtré contenu dans un réservoir inférieur.

La chaudière à cuire est en outre pourvue : 1° de quatre lunettes en cristal *L*, laissant voir à l'intérieur la surface du sirop en ébullition; 2° d'un entonnoir *G*, destiné à introduire un peu de graisse fondue, lorsque l'ébullition est trop tumultueuse et que la mousse produite par le sirop menace de déborder par le tube de dégagement de la vapeur; 3° d'un piston plein en bronze ou sonde (non visible dans la figure), glissant à frottement doux dans un petit corps de pompe, et amenant au



dehors, lorsqu'on le tire par sa poignée, un échantillon de sirop contenu dans la petite cavité dont il est muni; avec l'échantillon ainsi obtenu le cuiseur se rend compte de la marche de l'opération; 4° d'une large soupape qui ferme son fond et que l'on ouvre au moyen d'un levier, lorsque la cuite est terminée, pour évacuer le contenu de la chaudière; 5° d'un robinet à air R; enfin, 6° d'un tuyau B par lequel sont aspirés, à l'aide d'une pompe horizontale à air, d'abord l'air, lorsqu'on commence à faire le vide dans l'appareil, et ensuite la vapeur résultant de l'évaporation du sirop.

Voici maintenant comment on dirige la *cuite en grains*. On commence par faire le vide dans la chaudière, puis on ouvre le robinet H du tuyau qui fait communiquer celle-ci avec le réservoir contenant le sirop filtré; par suite de la différence de pression, ce liquide monte dans la chaudière, et lorsque son niveau s'élève à la partie moyenne ou supérieure de la première lunette inférieure, on ferme le robinet; en même temps, on fait arriver la vapeur dans le serpentín inférieur e

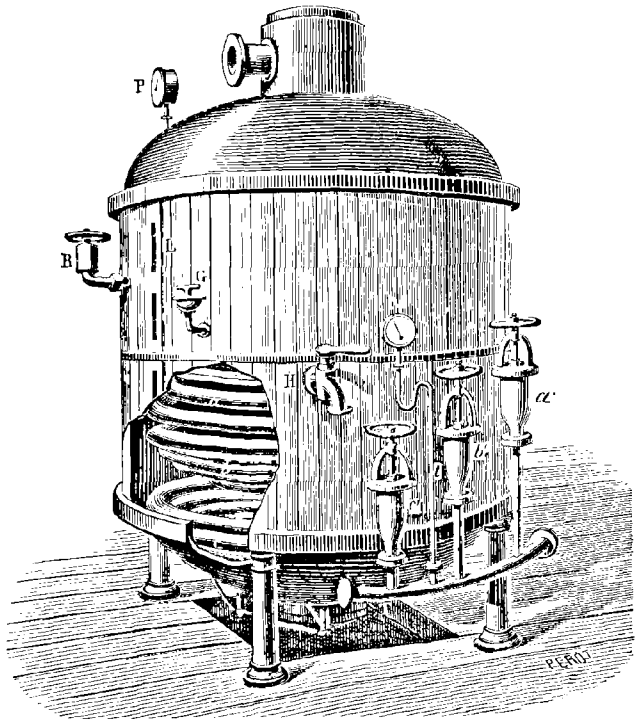


Fig. 890. — Chaudière à cuire dans le vide.

et l'on continue à faire le vide de façon à réduire la pression au septième environ de la pression extérieure; sous l'influence du vide et de l'élévation de température produite par la vapeur du serpentín, l'ébullition et l'évaporation s'effectuent rapidement. On entretient par charges successives le niveau du liquide au-dessus du premier serpentín, jusqu'à ce que le sirop soit concentré de façon à donner la preuve au crochet léger (une goutte de sirop prise entre le pouce et l'index, au moyen de la sonde, doit donner, lorsqu'on écarte ceux-ci, un filet délié qui se rompt nettement en formant un crochet). On continue alors l'évaporation moins vite en laissant la pression intérieure se relever un peu, on entretient le même degré de concentration par additions successives de nouvelles quantités de sirop, et l'on introduit la vapeur dans le deuxième serpentín b, puis dans le troisième a, dès que le sirop a atteint la partie supérieure de chacun d'eux, continuant ainsi jusqu'à ce que la hauteur du liquide arrive au bas de la quatrième et dernière lunette, et que la cuite soit poussée jusqu'au terme du crochet léger. Lorsque ce terme est atteint ou, comme on a coutume de le dire,

lorsque la cuite est à point, on abaisse de nouveau la pression et la température en activant le jeu de la pompe, et la cristallisation commencée arrive bientôt au point

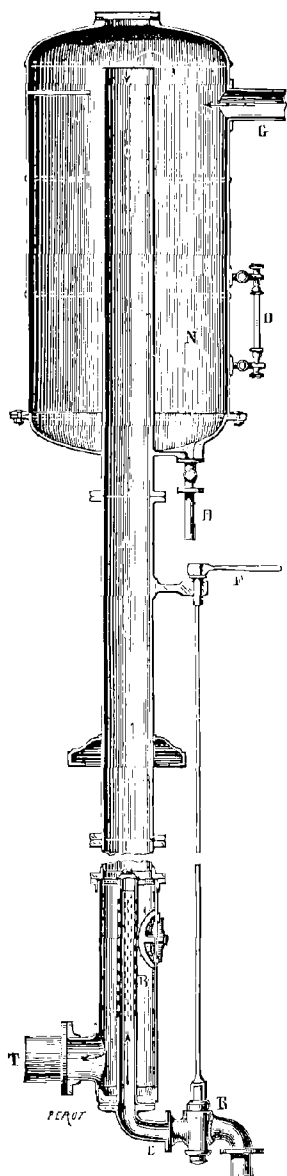


Fig. 891. — Condenseur à injection.

de former une masse pâteuse et grenue, dont on constate l'état et la consistance en retirant un échantillon au moyen de la sonde. Si l'opération a été bien conduite, l'échantillon ainsi prélevé doit alors rester sur le pinceau et, en écartant l'index, on ne doit voir qu'un peu de sirop très clair; placé sur du papier écolier ordinaire, il ne doit pas s'étendre, et le sirop, en s'absorbant, doit laisser à la surface des cristaux bien formés et clairs. En observant de temps en temps sur une lame de verre un échantillon de la masse, le cuisinier peut aussi se rendre compte de la marche de l'opération, c'est-à-dire reconnaître si la formation du grain se fait d'une manière régulière, si celui-ci est nerveux et bien développé, ou si au contraire il n'a qu'un petit volume. Le volume du grain a une très grande importance, c'est de lui que dépend le succès de la cuite, car plus les cristaux sont gros, mieux ils laissent égoutter le sirop et plus le produit a de valeur. — Lorsque la cuite est terminée, on vide la chaudière. Dans ce but, on ouvre d'abord le robinet à air R et, quelques instants après, la soupape qui ferme le fond de la chaudière. La *masse cuite* tombe alors dans une gouttière en pente, qui la conduit dans de grands bacs peu profonds, où la cristallisation s'achève.

Les vapeurs résultant de l'évaporation du sirop sortent par le tuyau B et, pendant toute la durée de la cuite, elles sont aspirées par la pompe qui sert à faire le vide dans l'appareil; mais avant d'arriver à la pompe elles traversent un *condenseur à injection*, dont la partie supérieure est disposée de façon à former vase de sûreté et qui peut offrir, par exemple, la disposition représentée par la figure 891. Les vapeurs pénètrent dans cet appareil par le tube G, s'engagent dans le conduit O, A et arrivent au condenseur B, tandis que le sirop, qui a pu être entraîné, tombe dans l'espace annulaire N et est évacué par le tube à robinet H, lorsqu'il atteint une certaine hauteur, que l'indicateur de niveau D permet de constater. Le condenseur consiste en un tuyau B percé de petits trous sur toute sa périphérie et muni inférieurement d'un tube C, par lequel on fait arriver de l'eau froide en ouvrant le robinet R, dont la clef F se trouve à la portée du cuisinier; celui-ci règle l'afflux de l'eau dans le condenseur, suivant qu'il veut activer ou ralentir le passage de la vapeur à l'état liquide.

L'accroissement de volume des cristaux de sucre, leur nutrition, est favorisé par le mouvement vertical lent, qui se produit dans la masse pendant la durée de la cuisson sous l'influence de l'ébullition, à condition, toutefois, que le mouvement se continue jusqu'à la fin de la cuite avec la même intensité. Mais avec les appareils à cuire ordinaires, il y a, à mesure qu'on approche de la fin de l'opération, un ralentissement considérable de ce mouvement. C'est pour cela qu'on construit des chaudières à cuire disposées de façon à éviter cet inconvénient. L'appareil de REBOUX, dit *cuite en mouvement*, se compose d'une chaudière cylindrique horizontale munie de tubes de chauffage également horizontaux, formant quatre systèmes indépendants, dont on peut se servir ensemble ou séparément, suivant la hauteur de la masse dans l'appareil. Cette chaudière est surmontée d'un dôme cylindrique vertical établi au milieu de sa longueur, et intérieurement d'un agitateur qui permet de maintenir la masse en mouvement pendant toute la durée de la cuite.]

La consommation de vapeur dans les fabriques de sucre s'élève par 100 kg. de betteraves à 83 kg. (vapeur à 154°) d'après POKORNY (1898), à 53 kg. d'après RYDLEWSKI (1899) et à 50 kg. d'après SAILLARD (1901).

**Séparation du sucre et du sirop : travail des bas-produits.** — [Pour opérer la séparation du sucre et du sirop, on se sert des appareils désignés sous le nom de *turbines*. La *turbine* des sucreries (fig. 892) se compose d'un tambour *s* en toile métallique fine, ouvert par en haut et maintenu extérieurement par une enveloppe en tôle percée de trous. Ce tambour est mis en mouvement, avec une vitesse de 1000 à 1500 tours par minute, à l'intérieur du réservoir en fonte *A*, et dans ce but l'axe *o*, qui le traverse, porte à son extrémité supérieure un cône de frottement *b*, garni de cuir ou de carton silicaté, qui est mis en activité à l'aide d'un plateau en fonte *a*; ce dernier est porté par un axe horizontal recevant son mouvement par l'intermédiaire de la poulie *c* et d'une courroie sans fin. Un ressort *d*, qui s'applique

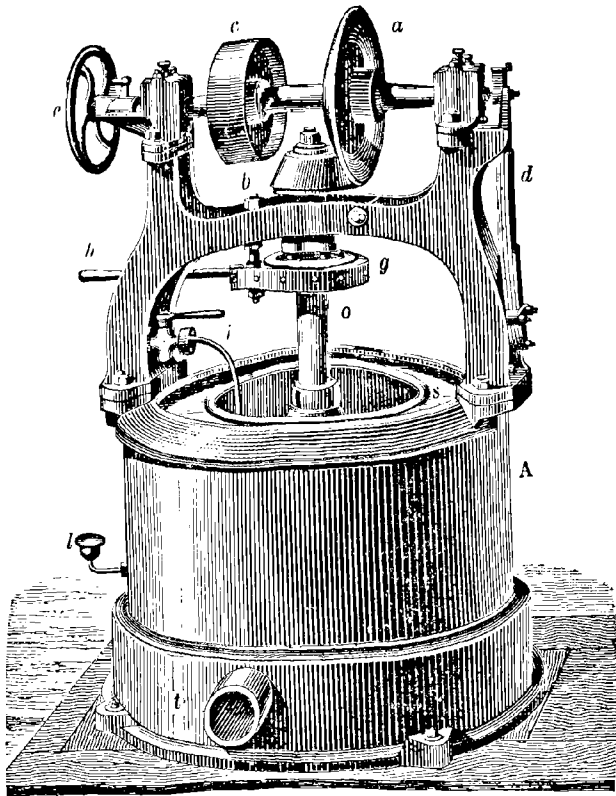


Fig. 892. — Turbino.

sur l'un des bouts de l'axe horizontal, met en contact et maintient dans cette position le plateau *a* et le cône *b*, lorsque l'appareil est en activité, et une vis de pression à volant *e*, appuyant par son extrémité conique sur l'autre bout de l'axe, permet, quand on veut arrêter le mouvement de la turbine, d'éloigner le plateau *a* du cône *b* et par suite de supprimer l'action du ressort. Comme, en vertu de la vitesse acquise, l'appareil tournerait encore pendant quelque temps après l'écartement du plateau *a*, on fait agir sur l'axe *o*, à l'aide du levier *h*, un ressort circulaire ou frein *g*, qui met immédiatement la turbine au repos. Le réservoir *A* est muni au niveau de son fond d'un ajutage *t*, par lequel la mélasse s'écoule, après avoir traversé les parois du tambour. Par l'entonnoir *l*, on verse de temps en temps de l'huile, afin de lubrifier le pivot de l'axe *o* et la plaque d'acier sur laquelle il repose. Enfin, un petit tube à robinet permet de faire arriver un jet de vapeur sur le sucre déjà égoutté et claircé au sirop.

On emploie aussi depuis quelque temps des turbines dont la partie inférieure est complètement libre, le mouvement étant communiqué au tambour intérieur au moyen d'un dispositif établi au-dessous de l'appareil.

Comme la masse cuite sortant de l'appareil offre une consistance trop épaisse pour être turbinée telle qu'elle, il est nécessaire avant de la livrer à la turbine, de la désagréger et de la réduire en une pâte homogène. On se sert à cet effet d'une *malaxeuse*, qui consiste en une caisse quadrangulaire, au milieu de laquelle se meut un cylindre, dont la périphérie est garnie de lames métalliques disposées en hélice; cette caisse est surmontée d'un entonnoir, dans lequel on jette le contenu des cristallisoirs, qui est alors divisé et réduit en une bouillie parfaitement homogène. Si le sirop contenu dans la masse n'est pas suffisant pour produire une pâte assez fluide pour le turbinage, on ajoute dans la malaxeuse du sirop provenant de l'égouttage de la même masse, ou bien un mélange de ce sirop avec une certaine quantité d'eau. La masse cuite ayant été amenée à la consistance voulue, on la verse dans la turbine. Cela fait, le vase intérieur est mis en mouvement; sous l'influence de la rotation rapide dont il est animé, le sucre se distribue verticalement autour de ses parois, et bientôt la mélasse, qui seule peut traverser la toile métallique, est lancée par la force centrifuge contre les parois du réservoir *A*; elle se rassemble au fond de celui-ci et s'écoule par le tuyau *t*. Afin d'obtenir un produit plus pur et plus blanc, on a l'habitude de claircer le sucre, après la séparation du sirop: dans ce but, on verse sur l'axe du tambour une certaine quantité de sirop pur concentré, qui étant projeté sur les cristaux par le mouvement rapide dont le cylindre est animé, déplace et entraîne la mélasse encore adhérente; on emploie ensuite dans le même but un jet de vapeur, que l'on dirige pendant quelques instants sur la masse cristalline. Le turbinage achevé, on arrête le mouvement de l'appareil, et on retire le sucre pour le mettre dans des sacs, que l'on monte ensuite dans un magasin spécial. Le sucre ainsi obtenu, qui constitue le *sucre de premier jet*, se présente sous forme de petits cristaux parfaitement blancs, assez réguliers, craquant sous la dent, et il peut être livré immédiatement à la consommation; mais la plus grande partie est ordinairement transformée en pains par le raffineur et vendue sous cette forme.

Le sirop ou mélasse résultant du premier turbinage, renfermant encore une assez grande quantité de sucre, on le soumet à une nouvelle cuisson dans la chaudière à cuire. Comme le sirop qu'il s'agit de recuire contient une quantité de matières

étrangères relativement plus considérable que le sirop primitif, la cuite en grains ne peut être employée; on concentre jusqu'au filet fort et on envoie la masse cuite dans des bacs en tôle très profonds, appelés *bacs d'empli*, du nom du local (l'empli) où ils sont établis. Au bout de six semaines, on turbine la masse. On obtient alors le *sucre de deuxième jet*; ce produit est en cristaux plus petits que le premier jet, sa couleur est blonde ou brun clair et il doit être épuré par raffinage avant d'être livré à la consommation.

Le sirop provenant du deuxième produit turbiné donne, par une nouvelle cuite au filet faible, le *sucre de troisième jet*. Au sortir de la chaudière, la masse cuite (troisième produit) est envoyée dans des bacs d'empli semblables à ceux dans lesquels on a reçu le deuxième produit. Mais le turbinage ne peut être effectué qu'après un séjour de 3 mois au moins dans l'empli, la cristallisation du troisième produit s'effectuant beaucoup plus lentement que celle du deuxième. Le sucre ainsi obtenu a une couleur encore plus foncée que celle du deuxième jet, et, comme ce dernier, il est livré au raffineur. Le sirop dégagé du troisième jet, ne donnant ordinairement par concentration que peu ou point de sucre cristallisé, constitue la *mélasse*.

Les différentes masses cuites de tous jets et la mélasse d'une même campagne offraient, d'après E. LÉGER, la composition moyenne suivante :

	1 <sup>er</sup> jet.	2 <sup>e</sup> jet.	3 <sup>e</sup> jet.	Mélasse.
Sucre.....	85,70	72,07	61,15	44,86
Cendres.....	2,97	6,41	9,59	10,05
Eau réelle.....	7,20	11,73	14,30	27,24
Matières organiques.....	4,13	9,13	15,06	17,25
Densité.....	150,75	147,50	145,70	137,70]

Outre la théorie chimique de la formation de la mélasse, il semble, d'après CLAASSEN (1898), qu'on ne peut que très exceptionnellement admettre ainsi une théorie mécanique (par viscosité). La viscosité ne fait que ralentir la cristallisation, mais elle ne l'empêche pas, et inversement des sirops pauvres ne cristallisent pas plus abondamment dans des conditions qui diminuent considérablement la viscosité (par exemple, une haute température). Conditions pour une bonne et rapide cristallisation : 1° des quantités suffisantes de cristaux excitateurs; 2° une température convenable; 3° une concentration suffisante. Afin d'avoir dans toutes les phases de la cristallisation des sirops aussi peu visqueux que possible, il faut maintenir la température suffisamment haute et veiller à ce que la sursaturation de ces sirops soit aussi faible que possible. — D'après les expériences de SCHUKOW (1900), tous les sels examinés exercent avec l'élévation de la température sur la solubilité du sucre dans l'eau une influence plus marquée, en augmentant cette solubilité, c'est-à-dire que la faculté mélassigène de ces sels croît avec la température. Le pouvoir que possède le non-sucre de la mélasse d'augmenter la solubilité du sucre dans l'eau croît avec l'élévation de la température. Pour le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et le bromure de potassium, la faculté d'augmenter la solubilité du sucre dans l'eau croît avec l'accumulation du sel dans la solution et d'autant plus que cette accumulation est plus grande. Le chlorure de calcium suit également cette règle, mais avec lui la solubilité du sucre commence à croître lorsque la teneur en sel de la solution est un peu plus grande que lorsqu'il s'agit d'autres sels.

L'azotate de potassium se trouve aussi dans le même cas à 70°, mais à 50° son pouvoir dissolvant ne croît que jusqu'à une certaine limite de la teneur en sel; à 30° son action est la même à toutes les concentrations examinées. La faculté que possède le non-sucre de la mélasse d'augmenter la solubilité du sucre dans l'eau croît avec l'accumulation du non-sucre dans la dissolution, et dans la même proportion. La modification de la quantité du non-sucre *organique*, avec une égale quantité de cendre de même composition, ne semble avoir qu'une faible influence sur la solubilité du sucre. Les sulfates de potassium et de sodium n'influencent aussi que très peu à 70° la solubilité du sucre.

[Le travail des bas-produits était autrefois effectué partout comme il a été dit plus haut. Mais, actuellement, au lieu de les traiter en totalité, on les partage le plus souvent, à l'aide d'un dispositif automatique, en égouts pauvres et en égouts riches. Les premiers sont ceux qui s'écoulent depuis le commencement du turbinage jusqu'au moment du clairçage; les seconds, qui sont relativement purs, se produisent jusqu'à la fin du turbinage, et ils sont retournés à la seconde carbonatation. Ces égouts pauvres sont cuits au filet et envoyés dans un grand bac, qui peut contenir tout le résultat de la campagne; à la fin de celle-ci, on malaxe la masse et on la turbine sans clairçage: on obtient ainsi le sucre de deuxième jet. Les égouts de ce turbinage sont traités de la même manière que les premiers égouts pauvres et donnent après un séjour de six mois à un an dans le bac le sucre de troisième jet.

Dans le procédé, indiqué par STEFFEN, on fait des additions successives de sirops de moins en moins purs à la masse cuite, qui devient elle-même de plus en plus pauvre, à mesure que le grain s'y forme. On arrive ainsi à séparer d'une part le grain pur et d'autre la mélasse. A cet effet, les masses cuites refroidies et en mouvement sont reçues dans des bacs avec double fond en toile métallique. On aspire le sirop qui souille le grain et celui-ci reste mélangé de mélasse. On lave ensuite avec une clairce plus pure, que l'on sépare de la même manière et ainsi de suite jusqu'à claircer avec un sirop pur. Il ne reste plus alors dans le bac que du sucre blanc, qui est turbiné et séché. Les clairces successives servent pour les masses cuites suivantes<sup>1</sup>.

Dans le procédé de *crystallisation en mouvement* imaginé par WULFF, on ajoute aux masses cuites à cristallisation des cristaux de sucre tout formés et au moyen d'un agitateur on maintient en un mouvement continu les masses contenues dans les cristallisoirs, pendant qu'en même temps on les refroidit. Par cette opération, on parvient, après une agitation de 6 à 8 jours, à amener les égouts des masses d'empli du deuxième produit, qu'autrefois on laissait cristalliser pendant six semaines, à des quotients qu'auparavant ils n'atteignaient qu'après des mois.]

Afin d'éviter les *bas-produits* et la mélasse, on a proposé de retourner les égouts du premier produit dans les diffuseurs (MANNOURY) ou d'ajouter le sirop au jus déféqué. ZSCHEYE (1898) ajoute le sirop au jus de diffusion mélangé avec 2,5 à 1 p. 100 de chaux et ensuite il sature. D'après LÖBLICH (1898), l'égout du premier produit, dont la pureté ne doit pas être inférieure à 76°, est soumis de nouveau avec le jus brut à tous les processus d'épuration et il est traité pour premier produit. De

1. Voy., pour les autres procédés indiqués pour le travail des bas-produits, E. LÉGIER, *Manuel de fabrication du sucre*, p. 260 et suiv.

cette façon, presque tout le sucre, qui jusqu'ici était extrait sous la forme de trois produits ou de la mélasse dans des usines spéciales de désucrage, serait obtenu comme premier produit. BOCKER (1899) veut épurer le sirop d'égout de la première masse d'empli avec du sulfite d'alumine, de la chaux et du chlorure de baryum, et ensuite l'ajouter au jus de diffusion. D'après LIPPMANN (1899), on n'obtient pas de premier produit par ce procédé. Les sucres sont presque généralement beaucoup plus mauvais que les sucres ordinaires, ils sont difficiles à travailler, ils offrent de grands obstacles au raffinage, et ils encombrant les raffineries d'énormes quantités de sirops gras et visqueux.

#### RAFFINAGE DU SUCRE ET FABRICATION DU SUCRE CANDI

[**Raffinage du sucre.** — Le sucre de betteraves, tel qu'il sort de la fabrique, ne peut être livré au consommateur que lorsqu'il est en cristaux isolés bien développés, parfaitement incolores et entièrement dépouillés de sirop. Le sucre de premier jet que l'on obtient à la suite de la cuite en grains se trouve dans ce cas; il peut être vendu sans épuration préalable, mais jusqu'à présent sa consommation n'a pas pris un grand développement, aussi est-il presque tout livré au raffineur, avec les sucres de second et de troisième jet. Les sucres bruts, ou *cassonades* de betteraves ou de cannes, se présentent sous forme d'une poudre sableuse plus ou moins colorée; ils contiennent encore de la mélasse et 3 ou 4 p. 100 de matières étrangères (eau, sable, débris organiques, chaux, potasse, etc.), que le raffinage a précisément pour but d'éliminer et de donner en même temps au sucre la forme sous laquelle on le rencontre dans le commerce. Les cassonades de cannes sont un peu acides; celles qui proviennent de la betterave sont généralement alcalines, parce qu'elles renferment de la chaux. C'est pour cela que dans l'opération du raffinage on mélange ordinairement les sucres bruts de cannes et de betteraves, afin de corriger l'acidité des uns par l'alcalinité des autres.

Le *raffinage* ou la *fabrication des raffinés* comprend la série des opérations suivantes :

*Fonte et clarification.* — La fonte ou la dissolution du sucre se fait ordinairement dans des chaudières en cuivre, chauffées au moyen de vapeur circulant dans un double fond ou un serpentín et munies d'un agitateur. Après avoir introduit dans la chaudière le sucre et une proportion d'eau convenable, de façon à avoir un sirop ou clairce marquant 30° à 32° B., à 40°, on élève doucement la température et on ajoute en même temps du noir fin (3 à 5 p. 100 du sucre). On brasse le tout et on chauffe jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir. On ajoute alors 1 ou 2 litres de sang de bœuf par hectolitre de sirop. Il se forme bientôt, à la surface de ce dernier, une écume contenant de l'albumine coagulée, dans laquelle se trouvent emprisonnés le noir et une partie des impuretés du sucre. Lorsque *cette écume est bien sèche et détachée* des parois de la chaudière, ce qui indique que la *clarification* est à son terme, on laisse reposer pendant 15 ou 20 minutes, et on sépare l'écume et le noir fin au moyen de filtres.

Lorsqu'on traite isolément des sucres de cannes et des sucres de betteraves, on ajoute aux premiers qui sont ordinairement acides une petite quantité de chaux et

aux seconds, s'ils sont trop alcalins, un peu de phosphate d'ammonium. Le sang de bœuf autrefois employé dans toutes les raffineries comme agent de clarification, est maintenant remplacé, dans un grand nombre d'établissements, par l'*alumine gélatineuse*, qui forme avec les matières colorantes du sirop un précipité facile à isoler; on se sert aussi quelquefois dans le même but de *phosphate acide de calcium*, en présence d'un excès de chaux, qui en passant à l'état de sel tribasique, agit comme l'alumine gélatineuse.

On emploie depuis déjà très longtemps, pour la séparation du noir et des écumes d'avec le sirop clarifié, les filtres TAYLOR, qui sont représentés par la figure 893.

Dans une caisse en bois munie d'une porte sur le côté et doublée de cuivre se trouvent deux compartiments A et B, séparés par une cloison transversale. Le compartiment B renferme les filtres; ceux-ci se composent d'un sac en coton croisé introduit dans un autre sac de toile de lin à tissu clair et moins large que le précédent, afin de former des plis aussi nombreux que possible. La cloison transversale, qui forme le fond du compartiment A,

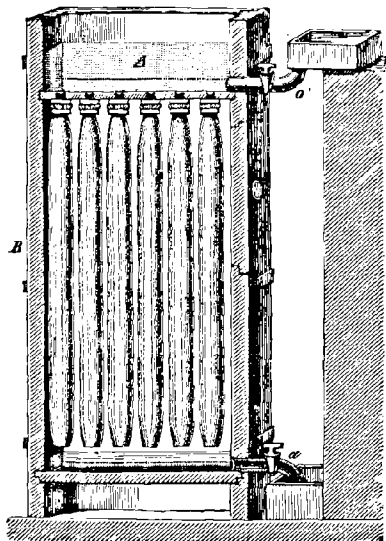


Fig. 893. — Filtrés Taylor.

est percée de trous en nombre égal à celui des filtres; chacun de ces trous est muni d'une douille taraudée, dans laquelle se visse en-dessous un ajutage en bronze P (fig. 894) ayant un bourrelet inférieurement et auquel on attache solidement les sacs. Le compartiment supérieur A forme une cuvette dans laquelle arrive,

par le tube *o*, le sirop à filtrer. Par le robinet *q*, adapté à la partie inférieure de la caisse, on fait écouler le sirop filtré, en ayant soin de recueillir à part les premières portions généralement troubles, pour les faire repasser dans les filtres. On se sert également pour la filtration du sirop des filtres ou poches PUVREZ, ainsi que des dispositifs de DANCK, de PHILIPPE, de KASALOWSKI, etc., dont il a été question précédemment (voy. p. 547). Les filtres-presses peuvent également, comme cela a lieu dans quelques raffineries, être employés avec beaucoup d'avantage pour la filtration des sirops.

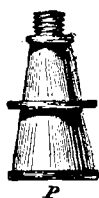


Fig. 894. — Ajutage pour les filtres Taylor.

— La filtration terminée, les filtres sont lavés à l'eau bouillante, et le résidu est employé comme engrais, après avoir été soumis à l'action de presses hydrauliques ou à vis.

*Filtration ou décoloration.* — En sortant des filtres TAYLOR, le sirop clarifié ou la *clairce* se rend dans des filtres à noir en grains semblables à ceux dont on se servait autrefois dans les sucreries, mais beaucoup plus grands, où s'achève la décoloration de la *clairce*, déjà commencée par les traitements précédents.

Ce sont ordinairement de grands cylindres en tôle A (fig. 895), ouverts à la partie supérieure et munis, à une faible distance de leur fond proprement dit, d'un double



fond percé de trous, que l'on recouvre d'une toile claire de coton humide. Le noir en grains est chargé sur cette toile et le filtre rempli jusqu'à 40 cm. environ de son bord supérieur. Chaque filtre est pourvu inférieurement, au niveau du double fond, d'une large ouverture T, qui peut être hermétiquement fermée par une porte fixée au moyen d'un étrier et d'une vis de pression; cette ouverture sert pour le déchargement du filtre lorsque le noir est épuisé. Le tuyau *b* amène le sirop à filtrer. Celui-ci, après avoir traversé le noir et le fond perforé, monte dans le tuyau *h*, muni du robinet *d* et terminé par un ajutage mobile *g*, recourbé par en bas; en tournant cet ajutage, on peut faire écouler le liquide filtré dans l'une ou dans l'autre des rigoles établies au-dessous<sup>1</sup>.

La filtration terminée, on fait arriver de l'eau chaude par le tuyau *c*, afin de laver le filtre et récupérer le sucre retenu par le noir. On ajoute au sirop non filtré les premières eaux de lavage encore assez denses, et l'on se sert des autres pour opérer la fonte du sucre brut.

#### *Cuite à cristallisation et réchauffage.*

— Le sirop décoloré par filtration sur le noir en grains passe ensuite dans un appareil à triple effet, dont la dernière chaudière sert pour la cuite proprement dite; cet appareil offre d'ailleurs une disposition analogue à celui dont on se sert dans les sucreries. Comme dans cet appareil la cuite se fait à une température ne dépassant pas 68° à 70°, il est nécessaire, pour obtenir une bonne cristallisation, d'élever à 80° la température de la masse sortant de la chaudière, et à cet effet on la chauffe au moyen de la vapeur, dans un vase à double fond muni d'un agitateur. Dès que la formation des cristaux commence à la surface et sur les parois, on brasse lente-

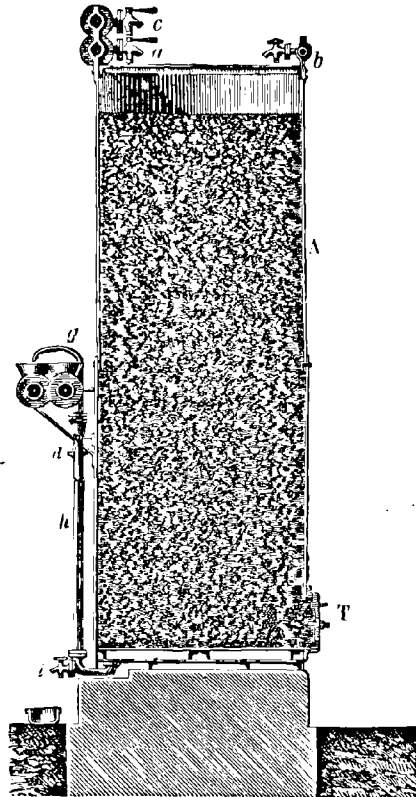


Fig. 895. — Filtre à noir en grains.

1. [Lorsqu'on a fait passer une certaine quantité de sirop sur le noir animal, celui-ci a perdu ses propriétés absorbantes et décolorantes; mais on peut, par l'opération de la *révivification*, lui restituer ses propriétés primitives et le rendre apte à servir de nouveau. Pour révivifier le noir, on le soumet d'abord à un premier lavage à l'eau, puis on le traite par l'acide chlorhydrique dilué; cela fait, on l'abandonne à lui-même, afin qu'il s'y développe une sorte de fermentation, par laquelle sont détruites la plupart des substances organiques; la fermentation terminée, le noir est soumis à un nouveau lavage à l'eau, qui entraîne les matières étrangères rendues solubles ou délayables par l'acide et la fermentation; enfin, on le calcine à l'abri de l'air, afin de détruire les matières organiques non encore éliminées, et cette calcination est aussi quelquefois précédée d'un lessivage à la vapeur pratiqué dans un cylindre clos, muni d'un tube supérieur pour l'arrivée de la vapeur et d'un tube inférieur pour l'écoulement de l'eau de condensation. — Le *lavage*

ment, afin que les cristaux se disséminent dans le liquide, et on procède à un nouveau brassage, lorsque de nouveaux cristaux se sont produits.

*Emplissage des formes et opalage.* — Après le réchauffage, pendant lequel s'opère la cristallisation, la masse est versée dans des formes coniques en tôle galvanisée ou émaillée (fig. 896); les formes sont posées sur leur pointe et percées à leur sommet d'un trou que l'on bouche avec un fausset ou simplement avec un tampon de linge. Le local dans lequel s'opère le remplissage ou l'empli est continuellement maintenu à une température de 30° à 35°. Les formes chargées de la masse cristalline séjournent pendant douze heures environ dans l'empli, et pendant ce temps leur contenu est remué de temps en temps, afin que les cristaux puissent se répartir également dans toute la masse; cette opération désignée sous le nom d'*opalage* ou *mouage* est pratiquée à l'aide d'une sorte de couteau en bois long d'un mètre.

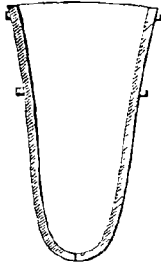


Fig. 896. — Forme à sucre.

*Égouttage et clairçage.* — De l'empli, les formes sont montées dans les *greniers*; dans ces locaux, dont la température doit être de 28° à 30° jour et nuit, des ouvriers disposent les formes sur les *lits de pains* (fig. 897), après avoir enlevé le tampon de linge (la *tape*) qui bouche leur orifice et introduit une alène (ou *prime*) dans ce

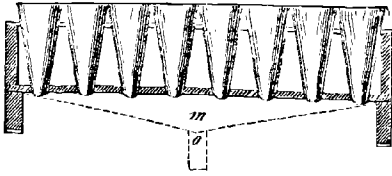


Fig. 897. — Lit de pains.

dernier, pour faciliter l'écoulement du sirop. Celui-ci — *sirop vert* — s'égoutte en partie naturellement. Afin de déplacer le reste du sirop, on soumet le pain au *clairçage*, opération qui consiste à verser sur sa base du sirop saturé de sucre ou *clairce*, et on répète le *clairçage* deux ou trois fois, en employant pour le dernier une *clairce* faite avec des sirops très purs, puis on laisse égoutter. Le sirop qui s'écoule pendant le *clairçage* prend le nom de *sirop couvert*. L'égouttage des dernières parties de la *clairce* durait autrefois cinq à six jours; on le remplace aujourd'hui par la *sucette*, qui opère plus complètement en une heure au plus. Cet appareil se compose d'un tuyau qui porte des tubulures munies de robinets; celles-ci se terminent par des entonnoirs garnis d'une rondelle en caoutchouc. On place la pointe des formes sur les tubulures et en faisant le vide dans le tuyau, à l'aide d'une pompe à air, on aspire toute la *clairce* qui est encore dans les pains.

*Plamotage et lochage; étuvage et habillage.* — Quand les pains sont complètement égouttés, on nettoie leurs bases (*plamotage*) soit à la main avec un couteau,

du noir peut être effectué dans une grande auge demi-cylindrique en tôle et légèrement inclinée, dans laquelle se meut un axe dont la périphérie est munie d'une lame de tôle contournée en hélice. Le mouvement de l'hélice, qui fonctionne absolument comme une vis d'Archimède, fait remonter le noir et le déverse à la partie de l'auge la plus élevée, pendant qu'un courant d'eau continu circule en sens inverse. On se sert aussi de laveurs cylindriques qui, comme celui de SCHREIBER, donnent de meilleurs résultats que les autres appareils. La *calcination* s'effectue dans des fours construits d'après des plans plus ou moins différents, parmi lesquels les plus connus sont ceux de CAL, de SCHREIBER, de BLAISE, de RUELLE, etc. (Voy. pour la description de ces appareils : L. GAUTIER, *Manuel de la fabrication et du raffinage du sucre de betteraves*, p. 147.)]

soit avec une machine spéciale, et lorsque la masse est suffisamment solide, on *loche* les pains, en frappant la forme sur un billot de bois et en renversant le pain sur la main. On retranche ensuite la tête du pain, et à l'aide d'un appareil particulier on forme une nouvelle pointe. — Le sucre extrait des formes est encore humide et friable; pour lui donner la consistance nécessaire, on le porte dans une étuve chauffée à 50° ou 55°; l'étuvage dure six à huit jours, suivant la grosseur des pains et l'état hygrométrique de l'atmosphère. Au sortir de l'étuve, on place les pains dans un magasin chauffé et on procède au triage et à la mise en papier (*habillage*).

Depuis que l'on a commencé à livrer au commerce le *sucre en morceaux*, la consommation du sucre sous cette forme a toujours été en augmentant, de sorte qu'actuellement la raffinerie, au lieu de mouler tout le sucre en pains coniques, donne à une grande partie du raffiné la forme de *tablettes*, qui sont beaucoup plus faciles à débiter en petits morceaux et fournissent beaucoup moins de déchets que les pains. Pour obtenir les tablettes de raffiné, on coule la masse cuite dans des moules spéciaux qui s'adaptent à des turbines, à l'aide desquelles le sucre contenu dans les moules est égoutté et claircé avec une grande rapidité, et le séchage des tablettes ainsi préparées est également beaucoup plus rapide que celui des pains (voy. *Raffinage en fabrique*). Les tablettes sont ensuite divisées en morceaux rectangulaires au moyen de machines spéciales (scies circulaires et machines à casser).

**Utilisation des bas-produits du raffinage.** — Les sirops qui s'écoulent pendant l'égouttage (*sirops verts*) et le clairçage (*sirops couverts*) sont utilisés de différentes manières, suivant leur qualité et suivant les produits que l'on veut obtenir. Le plus souvent, on les recuit pour faire des sucres en pains de qualité inférieure (*lumps, bâtardes*) ou des sucres en poudre plus ou moins colorés (*farines, vergeoises*); on se sert aussi d'une partie de ces sirops pour produire le sucre nécessaire pour la préparation des clairces. Les masses cuites sont mises dans de grandes formes et claircées soit avec des clairces un peu moins pures que celles dont on se sert pour les raffinés, soit avec les sirops déplacés pendant le dernier clairçage (*sirops couverts*). Les *lumps* et les *bâtardes* sont moins claircées que les raffinés, et les dernières subissent en général un clairçage de plus que les *lumps*; on ne soumet pas les pains à l'action de la sucette, mais on retranche la pointe qui est restée brune et que l'on fait refondre avec les autres déchets. Les *vergeoises* ou *farines* constituent une sorte de sucre pulvérulent, blond ou roux, moins claircé que les *lumps* ou *bâtardes* et qui, au sortir des formes, est broyé au moyen de moulins à rouleaux. On obtient enfin, comme dernier produit du raffinage, un sirop ou *mélasse*, qui ne donne plus, après une nouvelle cuite, qu'une faible quantité de sucre. C'est un liquide brun foncé, épais et visqueux, limpide, marquant de 42° à 44° Baumé, et renfermant beaucoup moins de matières salines que la mélasse des fabriques. On le livre tel quel à la consommation, ou bien après l'avoir filtré sur le noir, afin d'améliorer son goût et sa couleur, ou on l'emploie pour la fabrication de l'alcool <sup>1</sup>.]

1. [B. LOISEAU a découvert dans les mélasses de raffinerie un hydrate de carbone de la formule  $C_{12}H_{32}O_{10} \cdot 5H_2O$ , auquel on a donné le nom de *raffinose*; ce corps a été également extrait de la manne d'Australie par BERTHELOT et des tourteaux de graines de coton par BÖHM et RUTHAUSEN; on le trouve aussi dans le jus des betteraves et dans certains produits de la fabrication du sucre, notamment dans les sucres et sirops provenant du traitement des mélasses par la chaux, la baryte ou la strontiane. La raffinose cristallise en

[**Raffinage en fabrique.** — Dans le *raffinage en fabrique*, on prépare d'abord du sucre brut comme à l'ordinaire, et on soumet ensuite celui-ci dans la fabrique même à un véritable raffinage. Suivant la méthode de MÉRIOT, le sucre brut est fondu et clarifié, le sirop est passé sur un filtre TAYLOR, puis sur du noir en grains, après quoi il est cuit, et la cuite, préalablement réchauffée est versée dans des moules en forme de pyramide tronquée, qui après un séjour de six heures dans l'empli, où l'opilage est pratiqué comme pour les raffinés ordinaires, sont chargés au nombre de six dans une turbine particulière, mue par en dessous. Cette dernière étant mise en mouvement, on clairce à la vapeur débarrassée d'eau de condensation, et quelques secondes après le premier tour, il sort un sirop vert qui devient bientôt incolore; à ce moment, le turbinage est terminé et il ne reste plus qu'à retirer le sucre de la turbine pour le porter à l'étuve.

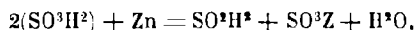
Dans le procédé imaginé par VIVIEN, les moules sont formés de deux tôles rivées sur une base plane et faisant légèrement ressort, quand on enlève le fermoir qui les réunit par en haut. Ces moules sont divisés en deux compartiments au moyen d'une cloison parallèle à la base. Pour les remplir de masse cuite, on les transporte sous la chaudière à cuire dans des wagonnets qui peuvent en contenir un certain nombre et dans lesquels ils sont placés verticalement. Les moules ainsi chargés de masse cuite sont conduits aux turbines, où on les dispose dans six cases formées de plaques de bronze perforées placées radialement et d'une couronne intérieure parallèle à la paroi du tambour. Ce dernier n'étant pas perforé, le sirop d'égout s'écoule par trop-plein. L'égouttage étant achevé, on place sur le tambour un couvercle, s'adaptant hermétiquement à la couronne et circonscrivant ainsi un espace annulaire, dans lequel on fait le vide. On fait alors arriver la clairce dans le tambour et à la faveur du vide produit elle imprègne rapidement la masse sucrée, en chassant devant elle la mélasse. Le clairçage achevé, on enlève le couvercle et on remet la turbine en rotation. Les tablettes de sucre ainsi obtenues sont ensuite étuvées, comme à l'ordinaire. — LAUGEN obtient également par un procédé analogue avec les masses sortant de la chaudière à cuire du sucre raffiné sous forme de tablettes. ADAM, SEDWIG et LANGE, ainsi que STEFFEN ont également indiqué des procédés conduisant au même résultat et qui sont applicables au traitement des masses cuites, aussi bien dans les sucreries que dans les raffineries pour l'obtention des tablettes en vue de la fabrication du sucre en morceaux.

Plus récemment (1897), G. RANSON a indiqué, pour obtenir immédiatement une masse cuite raffinée, un procédé qui repose sur l'emploi du *peroxyde d'hydrogène* (voy. t. I, p. 932). Les sirops sortant du triple effet sont additionnés d'acide sulfureux jusqu'à neutralisation complète et ensuite filtrés. Aux sirops refroidis à 45° environ, on ajoute une quantité suffisante de peroxyde d'hydrogène pour transformer les sulfites solubles en sulfates :



longues aiguilles blanches et transparentes, souvent agglomérées en boules; sa présence dans un produit sucré modifie la cristallisation de la saccharose, qui au lieu de former des cristaux clinorhombiques donne alors naissance à des aiguilles allongées et pointues. La raffinose est dextrogyre:  $[\alpha]_D = +104^\circ$ ; elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique; avec les alcalis et les terres alcalines, elle forme des combinaisons (raffinates) offrant avec les sucrates certaines analogies.]

Les sirops sont ensuite traités de nouveau par l'acide sulfureux, de façon qu'ils contiennent environ 0,5 à 5,0 d'acide par litre, puis on y ajoute par hectolitre 10 à 15 gr. de poudre de zinc et on brasse énergiquement les masses pendant 15 à 20 minutes. Il se forme alors, d'après l'équation :



de l'acide hydrosulfureux libre, qui étant un agent réducteur extrêmement énergétique, élimine 85 à 90 p. 100 des matières colorantes et précipite une certaine proportion des éléments azotés, tout en diminuant considérablement la viscosité du sirop. On chauffe de nouveau à 75° environ et on neutralise avec de la baryte ou mieux avec du saccharate de baryum ; avec des betteraves saines, on peut laisser un peu d'acide dans le sirop et alors employer moins de baryte. La masse d'empli obtenue est légèrement colorée, fluide, facile à turbiner et elle donne un produit excellent. — Ce procédé combiné avec la cuite en mouvement (voy. p. 559), donne encore de meilleurs produits. Il peut être appliqué au traitement des sirops de raffinerie, qui alors n'ont pas besoin de la filtration coûteuse sur le noir en grains.]

**Sucre candi.** — [Sous le nom de *sucre candi*, on désigne le sucre préparé en cristaux volumineux et durs (incolores ou plus ou moins colorés en brun). Le sucre qui sert pour la préparation du sucre candi est clarifié avec 3 à 4 p. 100 de noir animal fin, puis avec du blanc d'œuf et ensuite filtré. Lorsque la clairce est limpide, on procède à la cuite, pour laquelle on se sert d'une chaudière à bascule chauffée à feu nu, d'une chaudière à double fond chauffée à la vapeur ou d'un appareil à cuire dans le vide. Des rafraichissoirs, la clairce cuite passe immédiatement dans des cristallisoirs en cuivre ou en tôle vernie. Les parois de ces vases sont percées de trous disposés en 8 ou 10 séries, afin de pouvoir y passer des fils, qui sont tendus horizontalement et également espacés dans les cristallisoirs. La température de l'étuve dans laquelle ceux-ci sont placés est au début de 75°, au bout de six jours elle est encore égale à 45 ou 50° et en huit ou dix jours la cristallisation est terminée. Les cristallisoirs sont alors retirés de l'étuve, et afin de débarrasser le candi de la couche cristalline mince qui se trouve par-dessus, ainsi que du sirop, on les renverse sur un tamis placé au-dessus d'un réservoir. Le candi est ensuite lavé ; pour cela on remplit les cristallisoirs avec de l'eau de chaux faible et tiède, on agite jusqu'à ce que le sirop adhérent aux cristaux soit dissous, on vide l'eau de lavage et on laisse égoutter complètement. Lorsque toute l'eau de lavage s'est écoulée, on loche les cristallisoirs, en les posant renversés sur une dalle de pierre plane et on frappe leur extérieur, jusqu'à ce que le sucre soit détaché.]

D'après HILGERS (1899), les cristallisoirs, remplis de la solution de sucre à 24-39° B. et ayant une température de 105°, sont introduits dans des cylindres horizontaux pouvant être fermés hermétiquement, de façon à empêcher toute introduction d'air et au bout de 2 heures on y produit une raréfaction d'air de 30 à 40 cm. au vacuomètre. L'air chaud contenu dans le cylindre est ainsi aspiré et la solution de sucre peut alors se refroidir rapidement et tout à fait uniformément, sans qu'il puisse se produire une évaporation proprement dite, puisqu'il se forme simplement sur la solution sucrée une pellicule cristalline qui s'y oppose. La cristallisation est terminée en 5 à 6 jours, et l'on obtient jusqu'à 10 p. 100 de sucre

candi de plus qu'avec le procédé ordinaire. En outre, il ne se forme pas de sucre interverti, parce que dans la méthode d'ILGERS on évite la haute température des étuves à candi, qui est la cause de l'inversion du sucre.

[On distingue trois sortes de sucres candis : le *blanc*, qui se compose de cristaux tout à fait blancs, d'une transparence presque parfaite, le *jaune*, dont les cristaux possèdent une couleur jaune faible, et le *brun* d'une couleur analogue à celle du sucre brut ordinaire. Dans la Flandre française, on fabrique aussi du candi *noir*, qui est connu sous le nom de *sucré de Boerhaave*. Le candi brun est fabriqué avec du sucre brut de qualité moyenne, le candi jaune avec du sucre terré et le blanc avec du sucre raffiné. Le candi blanc est surtout employé dans la préparation de la *liqueur*, solution de candi dans le vin et l'eau-de-vie, qui joue un grand rôle dans la fabrication du vin de Champagne; en outre, on s'en sert dans tous les cas où il s'agit de préparer une solution de sucre limpide sans clarification. Le candi jaune est employé en Belgique et dans quelques contrées de l'Allemagne pour sucrer le thé et le café.]

#### TRAITEMENT DES MÉLASSES

**Composition des mélasses de betteraves.** — La *mélasse*, le dernier sirop obtenu dans la fabrication du sucre de betteraves, offre à peu près la composition suivante :

Eau .....	22,5	g. 100
Cendre .....	7,8	—
Substance organique.....	70,4	—
Sucré total (sous forme de sucre de canne).....	51,7	—
Sucré interverti.....	0,2	—
Polarisation .....	50,2	—
Polarisation d'inversion.....	14,7	—
Azote total.....	1,64	—
Azote albuminoïde.....	0,12	—
Azote non albuminoïde.....	1,52	—
Protéine, précipitable par le tanin.....	0,75	—

**Extraction du sucre des mélasses.** — Parmi les procédés imaginés en vue de l'extraction du sucre de la mélasse, nous indiquerons les suivants.

**Osmose.** — L'osmose est basée sur la diffusion à travers un papier-parchemin dans des appareils analogues aux filtres-presses. Les sels de la mélasse diffusent avec une très grande rapidité, la saccharose beaucoup plus lentement, les autres substances pas du tout ou très lentement. On interrompt donc le traitement lorsqu'une partie des sels est éliminée, de façon qu'une portion de la saccharose puisse par évaporation être séparée à l'état cristallin. La mélasse séparée par turbinaie des cristaux de sucre offre à peu près la même composition que la *mélasse ordinaire*. Cette *seconde* mélasse est à peu près désalée par osmose et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'enfin il sorte une mélasse tellement chargée de colloïdes, c'est-à-dire de substances impossibles à séparer dialytiquement, qu'il ne puisse plus être question de la soumettre à nouveau traitement. L'eau osmotique de couleur brun jaunâtre contient toutes les substances diffusées, des sels principalement, ainsi que des quantités variables de

sucré; elle renferme 3,5 à 6,5 p. 100 de substance sèche et est employée pour l'irrigation des prairies ou comme engrais.

Une fabrique autrichienne a obtenu, par exemple, les résultats suivants avec l'osmose :

Sirop avant l'osmose.	75°,44	sacch.	51°,38	polar.	24,06	non-sucré	64,10	quot.
— après —	37,26	—	28,25	—	9,01	—	15,82	—
Eau osmotique.....	2,33	—	0,65	—	1,68	—	27,89	—

819 930 kg. de sirop ont donné 701 700 kg. de masse d'empli osmosée, d'où une perte de sirop de 118 230 kg. ou 14,4 p. 100. Le rendement en sucre brut à 94° polarimétriques en moyenne s'est élevé à 186 900 kg. ou à 22,8 p. 100 du sirop mis en travail; le rendement moyen d'un osmogène en 24 heures est de 1485 kg. On employait une feuille de papier-parchemin par 540 kg. de sirop.

*Elution.* — L'élution (de *eluere*, laver), indiquée par SCHEIBLER en 1863, est basée sur la formation d'un saccharate de calcium tribasique et la lixiviation de cette combinaison avec de l'alcool à 30 p. 100 environ, dans lequel se dissout la majeure partie du non-sucré, et il reste un saccharate assez pur. Ce procédé n'est pas employé en France; autrefois usité en Allemagne, il y est maintenant abandonné.

*Procédé par précipitation.* — Dans un réservoir muni d'un agitateur, on étend avec de l'eau froide les mélasses, les sirops, etc. La température de la solution ne doit pas dépasser 34° et sa concentration doit correspondre à une teneur en sucre de 6 à 12 p. 100. De cette solution de sucre froide on fait couler une quantité déterminée dans un vase muni d'un agitateur, et à l'aide d'un cylindre mesureur on ajoute pour 100 parties de sucre 50 à 100 parties de chaux en poudre, suivant la qualité de celle-ci, afin d'obtenir une solution de sucrate de chaux, ce qui a lieu très rapidement. Maintenant on envoie le tout à l'aide d'une pompe dans des filtres-presses, afin de séparer la solution de la chaux en excès non dissoute. La solution de sucrate de chaux sortant des presses est reçue dans un bac collecteur. Comme ce liquide, qui a dû s'échauffer lors de l'addition de la chaux, doit servir à un nouveau traitement calcaire à des températures inférieures à 33°, on l'amène, à l'aide d'un réfrigérant, à une température aussi basse que possible. La solution de sucrate de chaux rassemblée dans le bac collecteur étant suffisamment refroidie est transportée dans un second vase, où on y délaye les quantités nécessaires de chaux en poudre. Pour 100 parties de sucre contenues dans la solution, avec de la chaux de moyenne qualité et aux températures inférieures à 33°, 65 parties de chaux en poudre sont ordinairement suffisantes pour précipiter le sucre. Lorsqu'on a délayé pendant quelques instants la chaux nécessaire dans la solution, le sucre se précipite immédiatement. A l'aide d'une pompe, on envoie la bouillie dans un second groupe de filtres-presses et là on sépare du liquide le sucrate de chaux précipité. Ce liquide, qui ne contient que de faibles quantités de sucre, mais presque tout le non-sucré, est évacué au dehors ou bien il est encore soumis une seconde fois au même traitement que la solution primitive et on y ajoute également pour 100 parties de sucre 65 parties environ de chaux en poudre, on recueille le précipité dans le filtre-presses et on rejette le liquide qui s'écoule. Pour éliminer le liquide qui adhère encore au sucrate de chaux, on lave celui-ci avec de l'eau froide dans les filtres-presses et l'on peut

employer la dernière eau pour étendre la mélasse. Le *sucrate de chaux* lavé restant dans les filtres-presses est retiré de ceux-ci ; il est ensuite employé dans les fabriques de sucre de betteraves pour la défécation des jus bruts, saturé avec ceux-ci et traité pour sucre par les procédés que l'on connaît.

*Procédé à la strontiane.* — DUBRUNFAUT proposa dès l'année 1849 de séparer le sucre de la mélasse à l'aide de la strontiane ou de la baryte ; à la même époque, la raffinerie de Dessau employait la strontiane avec succès, mais son procédé était tenu secret ; enfin, en 1881 et 1883, SCHEIBLER prit différents brevets relatifs à ce procédé. Si l'on met du *saccharate bistrontique*,  $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 2SrO$ , en contact avec de l'eau froide, il se sépare des cristaux d'hydrate de strontiane difficilement soluble dans l'eau, tandis qu'il reste une solution de sucre pur ne contenant qu'une quantité de strontiane relativement faible et de laquelle celle-ci peut être facilement précipitée par l'acide carbonique. Dans une chaudière munie d'un agitateur et d'un serpentín de chauffage, on chauffe à l'ébullition une eau de lavage provenant d'opérations précédentes et contenant 10 à 13 p. 100 d'hydrate de strontiane cristallisé, et en ajoutant d'autres cristaux d'hydrate de strontiane on porte la teneur du liquide à 20-25 p. 100 environ. La quantité de ce liquide doit être par rapport à la mélasse à traiter comme 3 à 1. On ajoute alors la moitié environ de la mélasse, on chauffe plus fortement, puis on ajoute en brassant continuellement ce qui manque encore d'hydrate de strontiane, pour introduire ensuite, une fois la dissolution de celle-ci achevée, la deuxième moitié de la mélasse. Enfin, par une nouvelle addition d'hydrate de strontiane, on porte l'alcalinité du liquide à 13-14 p. 100 et l'opération est achevée après une courte ébullition. Les proportions d'hydrate de strontiane et de mélasse doivent être telles que pour une partie de sucre contenue dans la mélasse il y ait 2,5 parties d'hydrate de strontiane cristallisé et que le liquide conserve finalement l'alcalinité indiquée. La séparation achevée, le saccharate bistrontique doit être isolé aussi rapidement que possible de la lessive, qui contient, outre l'hydrate de strontiane en excès, les éléments étrangers de la mélasse. A cet effet, le liquide bouillant est déversé avec le précipité, par une soupape qui se trouve au fond de la chaudière, dans une gouttière, qui le conduit sur un filtre. Le précipité est arrosé sur ce dernier avec une solution bouillante contenant 10 p. 100 d'hydrate de strontiane pur. On continue de verser la solution de strontiane, jusqu'à ce que le précipité n'offre plus dans toute sa masse qu'une coloration jaunâtre très faible. Le liquide ayant servi au lavage est amené par une rigole dans la chaudière à décomposition et il sert ensuite, après avoir été enrichi en hydrate de strontiane, pour la formation de nouveau saccharate.

Outre ce liquide, on obtient donc lors de la filtration, d'une part, le saccharate lavé et, d'autre part, une lessive brune contenant encore en dissolution beaucoup de strontiane. La lessive brune coule dans des caisses en fer et laisse déposer en se refroidissant une abondante quantité de cristaux de strontiane, qui, séparés de l'eau mère, rentrent dans le travail et servent pour enrichir le liquide de lavage dans la chaudière à décomposition. L'eau mère contient encore une certaine quantité d'hydrate de strontiane, ainsi que des sels de strontiane, que l'on récupère avec l'hydrate en saturant par l'acide carbonique et ajoutant en même temps un peu de carbonate de potasse. Le liquide qui reste finalement, après sa séparation du carbonate de strontiane précipité, est utilisé comme engrais, ou bien il est desséché et après



combustion des matières organiques il est traité pour *carbonate de potasse* (charbon de vinasse). Le carbonate de strontiane est transformé en strontiane par calcination.

Le *saccharate de strontium* lavé restant dans les filtres est décomposé en une solution de sucre contenant de la strontiane et de l'hydrate de strontiane et, à cet effet, il arrive dans des caisses en fer avec une solution de strontiane, saturée à froid. Ces caisses sont apportées, sur des wagonnets roulant sur des rails, dans un rafraichissoir, où la température est au-dessous de 10°, de l'air refroidi à l'aide d'une machine à glace y étant introduit pendant la saison chaude. Le temps nécessaire pour la décomposition du saccharate de strontiane oscille, suivant la température du rafraichissoir, entre 24 et 72 heures. Lorsque la décomposition est terminée, toute la masse du saccharate est transformée en un amas cohérent de cristaux d'hydrate de strontiane, imprégné d'un liquide riche en sucre. On retire ainsi, en moyenne, sous forme d'hydrate, la moitié de la strontiane contenue dans le saccharate, l'autre moitié restant en dissolution. Le liquide séparé des cristaux de strontiane passe, avec l'eau de lavage, à la saturation. L'acide carbonique nécessaire est emprunté au four à cuire la strontianite. L'introduction du gaz commence à la température de 60° et elle est continuée jusqu'à ce que le sirop n'offre plus qu'une alcalinité de 0.04-0.06 p. 100 en oxyde de strontium. Le sirop avec le précipité est envoyé dans des filtres-presses et le schlamm de carbonate de strontium qui reste dans ces derniers est lavé à l'eau bouillante. Les premières eaux de lavage sont réunies au jus sucré; les suivantes, pauvres en sucre, peuvent, après qu'elles sont complètement refroidies, être employées pour le lavage des cristaux de strontiane, et dans la turbine pour le clairçage. La solution de sucre sortant des filtres-presses est saturée pour la deuxième fois, et maintenue à l'ébullition, afin d'éliminer le reste de la strontiane; après que la carbonate de strontiane a été séparé du sirop dans un filtre-presse, on a une solution de sucre, dont la pureté s'élève à 99 et plus et peut être traitée sans autre préparation pour sucre consommable.

Le schlamm de carbonate de strontium resté dans le filtre-presse, aussi bien celui qui provient de la solution de sucre pur, que celui qui a été fourni par l'eau mère brune mentionnée précédemment, doit être traité pour hydrate de strontium. Dans ce but, ces masses sont mélangées avec de la sciure de bois et du goudron et moulées dans des machines à briques. Les briquettes obtenues sont desséchées, calcinées dans des fours annulaires de MENDHEIM, avec la strontianite nécessaire pour combler les déchets. La décomposition du carbonate de strontium exige une très haute température. La matière calcinée est arrosée avec de l'eau ou une solution diluée de strontiane, et elle se délite alors en une masse boueuse, qui est débarrassée des fragments imparfaitement cuits ou des éléments étrangers et ensuite chauffée à l'ébullition pendant qu'on la soumet à un brassage continu; l'hydrate de strontiane est ainsi dissous et on obtient bientôt un liquide pouvant cristalliser, qui après clarification est envoyé dans des cristallisoirs.

Le procédé au saccharate monostrontique indiqué plus tard par SCHEIBLER (1883 et 1888) n'a pas été adopté.

L'extraction du sucre de la mélasse à l'aide de l'*hydrosulfite de baryum* ou par le *saccharate de plomb* mérite à peine d'être mentionnée; ces *poisons* sont dangereux dans les fabriques de sucre.

L'emploi de la mélasse pour la fabrication de l'alcool, ainsi que pour la *nourriture du bétail* après qu'elle a été mélangée, comme on le fait généralement, avec de la farine, de la paille hachée, des drèches de brasserie, des débris de tourbe, etc., est beaucoup plus important que son traitement pour sucre.

**Contrôle du travail dans les sucreries.** — Pour contrôler le travail dans les sucreries, il faut tout d'abord déterminer la richesse en sucre des betteraves livrées, parce que leur prix est basé sur cette richesse. On commence par déterminer la teneur en terre adhérente, etc. d'un certain nombre de betteraves et sur chaque betterave on prélève un petit échantillon à l'aide d'un instrument particulier (sonde-râpe de Possoz, forêt-râpe de CHAMPONNOIS, râpe de PELLET et LOMONT, etc.); ces échantillons sont mélangés ensemble, épuisés avec de l'alcool ou (d'après PELLET) avec de l'eau, la solution est clarifiée avec de l'acétate de plomb basique et la teneur en sucre est ensuite déterminée au moyen du polarimètre. Les autres éléments du jus ne sont pas déterminés séparément dans le cours de la fabrication. En outre l'attention du chimiste doit se porter sur les points suivants : 1. Le dosage du sucre interverti dans le jus brut et le jus déféqué peut aujourd'hui être effectué de la manière la plus simple par titrage; on sera de cette façon renseigné immédiatement sur la qualité de la betterave, ainsi que sur celle de la saturation, et on saura alors si l'on a travaillé convenablement dans cette phase de la fabrication. 2. L'essai colorimétrique comparé des jus relativement à leur teneur en fer est très important; des échantillons de jus de couleur foncée offraient presque toujours une teneur en fer anormale. Cela peut être dû à plusieurs causes : les betteraves sont devenues mauvaises ou bien les jus se sont altérés dans les diffuseurs et du fer s'est alors dissous. L'acidification est ici masquée par la chaux. Ou bien il s'est produit une altération des jus dans la phase suivante du travail, ce qui arrive surtout pendant la nuit, malgré le contrôle le plus sévère, dans les fabriques se servant de l'acide sulfureux. — 3. Le chimiste devrait toujours trouver le temps de faire au laboratoire une défécation complémentaire, afin de savoir si la saturation est complète, et pour déterminer (surtout au début de la campagne) si les alcalinités qui sont admises à ce moment sont bien exactes ou doivent être modifiées. — 4. La détermination de l'alcalinité est un des moyens de contrôle des plus importants pour un travail normal; dans beaucoup de fabriques elle n'est effectuée que jusqu'au sirop; l'alcalinité des masses d'empli et du sucre solide n'est pas déterminée. Le fabricant ne peut pas, par conséquent, savoir jusqu'à quel point le travail est resté normal pendant la période d'évaporation du sirop. Il peut arriver qu'un chef de fabrication n'apprenne qu'il a produit un sucre acide que parce que l'essayeur du commerce a trouvé du sucre interverti. S'il fait déterminer régulièrement l'alcalinité, il trouvera que dans le sucre solide elle diminue peu à peu et il pourra y remédier en temps utile. — 5. Il est important de déterminer la cendre calcaire dans tous les produits, afin de voir si l'on a beaucoup de sels calcaires organiques, ou si l'on travaille normalement. — Dans l'*analyse du sucre* il est important de doser, outre le sucre cristallisable (degré polarimétrique), le sucre interverti, la raffinose, la cendre et l'eau.

**Statistique.** — La production du sucre de betteraves s'est élevée aux chiffres suivants dans les quatre dernières campagnes :

	1901-1902	1900-1901	1899-1900	1898-1899
Allemagne.....	2 293 300 tonnes	1 974 800 tonnes	1 795 500 tonnes	1 722 400 tonnes
Autriche.....	1 288 100 —	1 083 300 —	1 096 100 —	1 042 000 —
France.....	1 080 300 —	1 100 200 —	918 500 —	782 000 —
Russie.....	1 104 700 —	893 500 —	897 800 —	755 000 —
Belgique.....	325 000 —	320 000 —	270 000 —	209 000 —
Hollande.....	204 000 —	178 100 —	169 900 —	150 000 —
Suède.....	121 400 —	115 500 —	81 300 —	60 000 —
Danemark.....	57 500 —	50 800 —	41 000 —	32 200 —
Autres pays.....	200 000 —	175 000 —	110 000 —	41 800 —
Production des pays européens.....	6 674 300 tonnes	5 891 200 tonnes	5 380 100 tonnes	4 794 400 tonnes
Etats-Unis de l'Amé- rique du Nord (d'après WILLETT et GRAY).....	163 100 —	76 900 —	72 900 —	32 500 —
Production totale..	6 837 400 tonnes	5 968 100 tonnes	5 453 000 tonnes	4 826 900 tonnes

## SUCRE DE CANNES

**Historique.** — Le sucre de cannes est connu dans les Indes orientales et en Chine depuis une époque très reculée. En Europe, dans les temps anciens, on employait le miel à la place du sucre, et, bien que Rome et la Grèce eussent connaissance du sucre, ce produit, par suite du commerce peu étendu avec les Indes, n'y fut cependant pas importé ou n'y apparut que comme une rareté, pour la première fois, à ce qu'il semble, au temps d'Alexandre le Grand. Avec les conquêtes des Arabes, le sucre se répandit dans l'Asie occidentale, en Afrique et dans l'Europe méridionale; au temps des croisades, les croisés apprirent à le connaître et les Vénitiens ne tardèrent pas à l'apporter en Europe et dans le nord de l'Afrique. La canne à sucre fut cultivée dans les îles de Malte, de Chypre et de Candie, et en Égypte, et de là elle passa en Sicile. De la Sicile, les Espagnols et les Portugais l'apportèrent aux Açores, aux Canaries et aux îles du Cap-Vert (1420). D'après une opinion très répandue, mais réfutable, la canne à sucre aurait été transplantée des îles Canaries aux Indes occidentales et au Brésil, et apportée à Haïti (Hispaniola) en l'année 1506. Dans les siècles suivants, elle a été trouvée par des voyageurs dans un grand nombre d'îles de l'Océan Pacifique.

Tout en admettant que la canne à sucre puisse être une plante indigène de l'Amérique méridionale et des Antilles, il faut cependant considérer comme positif que ce fait était ignoré des hommes qui les premiers ont découvert sa présence et qu'ils la cultivaient en grand comme une plante importée. RITTER, dans son ouvrage sur la distribution géographique de la canne à sucre, avance que cette dernière, de sa propre patrie, l'Asie orientale et l'Asie centrale, s'est répandue sur la terre dans trois directions : à l'est en partant du Bengale elle s'est répandue vers la Cochinchine et la Chine d'une part et d'autre part dans les îles de la mer du Sud entre les tropiques, jusqu'aux îles de l'Archipel oriental; à l'ouest, elle a suivi le cours de l'Indus pour passer dans l'Asie occidentale, l'Afrique septentrionale, l'Europe méridionale, et jusqu'en Amérique. Après l'introduction du commerce des esclaves, la culture de la canne à sucre prit aux Antilles une extension telle que la fabrication du sucre en

Europe et aux Indes orientales fut anéantie. La canne à sucre ne fut cultivée dans l'Amérique du Nord qu'au xviii<sup>e</sup> siècle. La culture de cette plante alla toujours en augmentant, et le sucre, qui primitivement était conservé dans les pharmacies comme une curiosité et comme médicament, prit sa place parmi les objets nécessaires à la vie, lorsque au xv<sup>e</sup> siècle on apprit à extraire le jus de la canne d'une manière rationnelle et à préparer avec ce jus du sucre solide, lorsque enfin on arriva un siècle plus tard à épurer par raffinage le produit brut.

**Canne à sucre.** — La canne à sucre (*Saccharum officinarum*) est une plante vivace de la famille des graminées. De la racine fibreuse et feutrée en certains endroits s'élèvent plusieurs tiges cylindriques munies de nœuds, qui suivant la qualité du sol atteignent une hauteur de 2,6 à 6,6 m. et un diamètre de 4 à 6 cm. L'extérieur de la tige est vert jaunâtre ou bleu, ou bien rayé de jaune et de violet. L'intérieur est une moelle celluleuse blanchâtre, remplie de jus. Les feuilles, semblables à celles du roseau, acquièrent une longueur de 1,60 à 2 m. et partent des nœuds en deux séries. La fleur apparaît à la pointe de la canne sous forme d'un panicule conique étalé. On propage la canne à sucre aussi bien par graines que par boutures; ce dernier procédé est le plus ordinaire.

Aucune plante ne contient une aussi grande quantité de sucre que la canne et aucune ne fournit un produit aussi pur. Cultivée dans les conditions ordinaires, la canne à sucre contient 90 p. 100 de jus, renfermant de 18 à 20 p. 100 de sucre cristallisable. D'après les analyses de O. Popp, des cannes à sucre américaines et africaines présentaient la composition suivante :

	CANNES A SUCRE DE L'AMÉRIOCE	CANNES A SUCRE D'AFRIQUE	
	Martinique et Guadeloupe.	Égypte moyenne (le Cairo).	Égypte supérieure.
Eau.....	72,22	72,15	72,13
Sucre de canne.....	17,80	16,00	18,10
Sucre incristallisable.....	0,28	2,30	0,25
Cellulose .....	9,30	9,20	9,10
Sels.....	0,40	0,35	0,42
	100,00	100,00	100,00

Cette composition de la canne à sucre fraîche peut être considérée comme la moyenne de plusieurs tiges différentes; cependant, la teneur en sucre peut varier un peu avec les différentes tiges d'une seule et même plantation.

**Fabrication du sucre de cannes brut.** — La fabrication du sucre brut avec la canne comprend : l'extraction du jus, la défécation, l'évaporation et la cuisson du jus évaporé ou sirop.

La canne à sucre récoltée doit être apportée aussi rapidement que possible au moulin à l'aide duquel le jus doit en être extrait; le plus petit retard sous ce rapport entraînerait, à cause de la haute température, une diminution de sucre dans la canne. Le moulin à cannes (appelé *trapiche* dans l'Amérique du Sud) est représenté par la figure 898. Cet appareil autrefois actionné par la force animale est maintenant mû à la vapeur ou par pression hydraulique. Il se compose de cylindres en fonte horizontaux ou *roles* au nombre de trois, *a*, *b*, *c*, et établis dans un bâtis en fonte. Au moyen des vis *i, i'*, ils peuvent être rapprochés ou éloignés les uns des

autres. L'un des cylindres est mis en mouvement au moyen d'une grande roue munie d'un engrenage et, à l'aide de trois roues dentées fixées à l'axe des cylindres, la grande roue fait aussi tourner les autres cylindres. La canne à sucre est amenée à l'aide d'une chaîne sans fin sur le plan incliné *d, d*, d'où elle passe entre les cylindres. Elle arrive d'abord entre les deux cylindres *a* et *c*, où elle n'éprouve qu'une faible compression, et en passant sur la surface concave *n*, elle pénètre ensuite entre les cylindres *c* et *b*, plus rapprochés l'un de l'autre que les précédents. Afin que le jus ait le temps nécessaire pour s'écouler, les cylindres ne doivent tourner que lentement. La canne écrasée (*bagasse, bagazo*) tombe sur le tablier en tôle *f*, d'où elle est enlevée par une autre chaîne sans fin. Le jus exprimé (*vesou*) se rassemble en *g, g* et s'écoule par *h*. Le cylindre *a* est cannelé à la surface; quelquefois les cylindres sont tous les trois cannelés. [En chauffant au moyen de la vapeur les cylindres

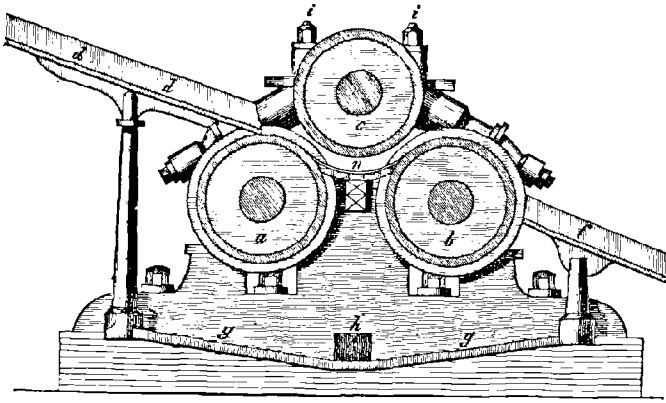


Fig. 898. — Moulin à cylindres pour l'extraction du jus de la canne à sucre.

du moulin, on peut extraire de la canne une plus grande quantité de vesou, parce que la canne chauffée laisse écouler plus facilement son jus; on peut aussi obtenir le même effet en injectant de la vapeur humide dans la bagasse avant son arrivée entre les deux derniers cylindres.

Plusieurs moulins ainsi disposés sont ordinairement placés à la suite l'un de l'autre, et alors la bagasse sortant de l'un des moulins passe dans le suivant, après avoir été préalablement arrosée d'eau chaude, afin de faciliter l'extraction du jus qu'elle retient encore. Dans d'autres usines, on emploie un seul moulin muni de deux presses dites *couples presseurs*, qui se composent de deux cylindres ordinaires et d'un cylindre alimentateur; la bagasse est soumise successivement avec arrosage à l'eau chaude, à l'action de ces deux presses, qui l'épuisent de son jus aussi complètement que possible. Enfin, le travail des moulins ordinaires est souvent préparé par celui de machines à défibrer, qui sont formées, comme dans le système imaginé par FAURE, de deux cylindres munis de cannelures très inclinées et très aiguës, de façon à avoir une section analogue à une scie circulaire, tandis que le défibrer de LABROUSSE consiste en un tambour armé de nombreuses dents à trois pointes disposées en rangées hélicoïdales et qui tourne dans un cylindre en fonte également muni de dents. La canne est réduite par ces appareils en une pulpe

fibreuse qui facilite considérablement l'extraction du jus par les presses. — La bagasse sortant des moulins est employée telle quelle ou après dessiccation pour le chauffage des chaudières.

Le procédé d'extraction du jus par diffusion, qui est actuellement le seul en usage dans les fabriques de sucre de betteraves, a été également introduit il y a quelques années dans les sucreries coloniales ; il fournit un rendement bien meilleur, mais les cossettes obtenues, beaucoup plus riches en eau que la bagasse, brûlent très difficilement et ne peuvent pas comme cette dernière être employées pour l'évaporation et la cuisson du jus à la place de la houille. Malgré cela, la diffusion finira peu à peu par être adoptée par les grandes fabriques, parce que les résultats qu'elle fournit sont supérieurs à ceux que donne la pression. On a cherché à éviter ce grave inconvénient en passant d'abord la canne dans les moulins ordinaires et soumettant ensuite la bagasse à la diffusion sans la débiter en cossettes ; mais cette manière de procéder ne semble pas devoir être adoptée. Les appareils employés pour la diffusion dans les sucreries coloniales offrent beaucoup de ressemblance avec ceux dont on se sert dans les fabriques de sucre de betteraves.]

Dans les usines de la *République Argentine*, par exemple, le vesou sortant des moulins s'écoule sur un tamis, d'où il tombe dans une caisse, où il est soumis à l'action de l'acide sulfureux. Il passe ensuite dans les chaudières à défécation à double paroi (*defecadores*), dans lesquelles il est traité à l'ébullition par un peu de lait de chaux (3 à 9 litres pour 150 hectolitres de jus). Après la défécation, le vesou purifié est envoyé dans des chaudières à clarification (*clarificadores*), où sous l'influence d'une vive ébullition une grande partie des albuminates, etc. est séparée sous forme d'écume et enlevée à l'aide d'une écumoire. Après une nouvelle clarification par le repos, le jus est soumis à l'évaporation dans un système de chaudières disposées en terrasse, qu'il traverse successivement en se concentrant de plus en plus, et le sirop ainsi obtenu est cuit en grains dans un appareil à vide. La masse d'empli est envoyée dans de grandes caisses en fer et ensuite aux turbines. Le traitement dans la chaudière à cuire dans le vide et le turbinage sont conduits suivant ce que l'on veut obtenir. On distingue ordinairement dans les fabriques de l'Argentine trois sortes de sucres : 1° le sucre brut, qui est envoyé directement à la raffinerie (*azucar para refinaria*) ; 2° le petit grain, couvert à l'eau et à la vapeur (*terrones*) ; 3° le gros grain, couvert à l'eau et moulu dans le moulin à sucre (*primera molido*). Les deux dernières sortes sont livrées directement au commerce comme sucre de consommation, par conséquent non raffinées. — L'égout du premier produit est traité ultérieurement, suivant les conditions du marché, pour deuxième et même pour troisième produit. La mélasse finale passe à la rhumerie, que possède toute fabrique de sucre. Mais actuellement, à cause du taux de l'impôt, un grand nombre de fabriques préfèrent laisser la mélasse inutilisée.

Dans ce mode de traitement du vesou, la filtration des jus et sirops fait donc, comme on le voit, complètement défaut. On sépare le précipité calcaire peu abondant, l'écume et les autres résidus, en laissant reposer les masses. Dans un grand nombre de fabriques il n'y a, par conséquent, pas un seul appareil à filtration. Mais il est d'autres usines qui apportent certaines modifications dans l'une ou dans l'autre des phases du travail. Dans quelques *ingenios*, on sature le jus par l'acide sulfureux après addition de la chaux, pour, ensuite, le soumettre à une

filtration; d'autres font des additions d'acide phosphorique, de baryte et d'autres produits chimiques. Dans tous les cas, on remarque que dans beaucoup de localités on tend, après l'addition d'un clarifiant quelconque, à soumettre les jus à une filtration. C'est pour cela que dans ces dernières années il a été imaginé de très nombreux filtres-presses répondant plus ou moins exactement au but, et avec le temps d'autres fabriques finiront aussi par adopter le système de la filtration des jus. Des méthodes différentes sont également en usage dans le traitement des résidus. Quelques usines traitent la bagasse par la vapeur entre le premier et le second moulin; d'autres, avant de brûler la canne épuisée, la font sécher au soleil ou dans des dispositifs particuliers. Les foyers des chaudières à vapeur dans lesquels les résidus sont brûlés doivent être disposés pour le chauffage au bois, parce que dans ces contrées la houille serait trop chère. La consommation de bois est très considérable, parce que dans aucune usine la bagasse seule n'est suffisante pour le chauffage.

A Cuba, la canne est pressée deux fois. Le traitement du jus est conduit de façon à produire un sucre marquant 96° au polarimètre et de couleur foncée. Toutes les opérations par lesquelles on obtient une grande pureté et une coloration plus claire sont actuellement abandonnées par presque toutes les fabriques dans lesquelles elles étaient autrefois en usage. La plupart se bornent maintenant à neutraliser le jus par de la chaux dans des *defecadores*, puis à l'évaporer dans le triple effet jusqu'à 27° B. environ et à le cuire dans le vide jusqu'au point de cristallisation, et la masse cuite ainsi obtenue est, encore chaude ou après un refroidissement de trois jours, traitée dans le *mezclador* (*tritador*), puis turbinée sans addition d'eau. Les résidus des *defecadores* (*cachaza*), après avoir été dilués et recuits, sont dépouillés de leur sirop dans des filtres-presses, et celui-ci est traité avec le sirop ordinaire. La filtration de ce dernier de même que son soufrage ne sont plus pratiqués. Sa clarification n'est plus en usage que dans un très petit nombre de fabriques et elle est effectuée tantôt avant l'évaporation dans le triple effet, tantôt après. Dans la plupart des fabriques, on laisse refroidir la masse d'empli avant le turbinage, parce qu'alors elle donne une quantité plus grande de sucre cristallisé. — Des turbines, le sucre tombe, par une ouverture inférieure, sur un élévateur, qui le conduit dans le local où il doit être déposé. La mélasse est immédiatement cuite et elle reste environ deux semaines dans des bacs en tôle avant d'être turbinée. On ne prépare pas un troisième produit. On préfère en général vendre la mélasse fournie par le second produit aux fabriques de rhum et elle n'est que très rarement distillée dans la sucrerie même. Les bas prix que dans ces dernières années on offrait de cette mélasse ont donné à un fabricant, dans le voisinage duquel il n'y a pas de distillerie, l'idée de la verser sur la bagasse et de la brûler avec elle. Plusieurs grandes fabriques de sucre vendent dans l'Amérique du Nord toute la mélasse qu'elles produisent. Dans une seule fabrique, on emploie pour l'extraction du vesou, outre le moulin à cannes, le procédé par diffusion.

[Dans les colonies françaises et anglaises, en Egypte, à Java<sup>1</sup>, on se sert maintenant généralement d'appareils analogues à ceux qui sont employés en Europe, pour

1. Voy. H. C. PRINSEN GEERLIGS, *On cane sugar and the process of its manufacture in Java*, Manchester, 1898.

la défécation, l'évaporation et la cuite des jus de betteraves dans le vide ainsi que pour l'égouttage des sirops (turbines). Ces appareils introduits il y a déjà longtemps dans les sucreries coloniales, par CAIL et DEROSNE, donnent des rendements plus forts d'environ un tiers que les méthodes anciennement suivies, et en outre les produits sont plus beaux et ont par suite une plus grande valeur.]

Des analyses de jus, sirops, etc., d'une fabrique de Matanzas (Cuba) ont donné les résultats suivants (moyenne de toute la récolte de 1900) :

	DEGRÉS BAUMÉ	DENSITÉ	DEGRÉS BRIX	EAU P. 100 DU JUS	NON- SUCRE P. 100 DU JUS	SACCHA- ROSE P. 100 DU JUS	GLUCOSE P. 100 DU JUS	PURETÉ P. 100	GLUCOSE P. 100 DE LA SACCHA- ROSE
Jus brut ( <i>guarapo</i> ).....	10,4	1,076	18,22	81,78	2,35	15,87	0,92	87,25	5,79
Sirop ( <i>meladura</i> )....	27,3	1,228	49,34	50,66	5,45	43,91	2,47	89,07	5,62
Masse d'empli ( <i>masa cocida</i> ).....	49,0	1,501	92,34	7,46	10,27	82,07	4,26	88,87	5,19
Mélasse ( <i>miel</i> ).....	41,70	1,397	77,24	22,76	—	49,97	10,80	64,68	21,60

Teneur en jus de la canne.....	88,34	p. 100
Teneur en sucre de la canne.....	14,10	—
Jus brut extrait de la canne.....	72,06	—
Sirop p. 100 de la canne.....	13,52	—
Sucre 1 <sup>re</sup> classe polarisant 96° p. 100 de la canne.....	9,44	—
Mélasse p. 100 de la canne.....	4,08	—

**Statistique.** — La production du sucre colonial en tonnes est évaluée aux chiffres suivants, à la date 4 septembre 1901, par WILLET et GRAY, de New-York :

	1901-1902	1900-1901	1899-1900
<i>États-Unis.</i> Louisiane.....	300 000	270 000	147 164
Porto-Rico.....	85 000	80 000	35 000
Hawaï.....	310 000	321 461	258 521
Cuba.....	840 000	335 856	308 543
<i>Indes occidentales :</i>			
La Trinité (exportation).....	45 000	45 000	41 000
Barbades (exportation).....	44 000	52 000	50 000
Jamaïque.....	30 000	30 000	27 000
Antigua et Saint-Kitts.....	25 000	25 000	18 000
Martinique (exportation).....	38 500	31 867	30 000
Guadeloupe.....	35 000	35 000	40 000
Sainte-Croix.....	13 000	13 000	12 020
<i>Havâi et Saint-Dominique</i> .....	45 000	45 000	45 000
<i>Petites Antilles</i> (non mentionnées plus haut)....	8 000	8 000	8 000
<i>Mexique</i> .....	100 000	95 000	78 000
<i>Amérique Centrale :</i>			
Guatemala.....	9 000	9 000	12 000
San Salvador.....	5 000	5 000	5 000
Nicaragua.....	3 500	3 500	4 000
Costa-Rica.....	1 500	1 500	1 000
<i>A reporter</i> .....	1 937 500	1 406 184	1 120 248



## SUCRES D'ÉRABLE, DE PALMIER, ETC.

584

	1901-1902	1900-1901	1899-1900
<i>Report.</i> .....	1 937 500	1 406 184	1 120 248
<i>Amérique du Sud :</i>			
Guyane anglaise, Demerara (exportation) ..	105 000	95 000	80 000
Guyane hollandaise, Surinam .....	6 000	6 000	6 000
Vénézuéla .....	3 000	3 000	2 000
Pérou (exportation) .....	105 000	105 000	100 381
République Argentine .....	115 000	114 252	91 507
Brésil .....	215 000	190 000	192 700
<i>Amérique</i> .....	<u>2 486 500</u>	<u>1 919 436</u>	<u>1 592 836</u>
<i>Asie :</i>			
Indes anglaises (exportation) .....	1 500	1 500	10 000
Siam .....	7 000	7 000	7 000
Japon .....	—	—	2 000
Java .....	767 130	709 928	721 993
Philippines (exportation) .....	<u>94 000</u>	<u>55 400</u>	<u>62 785</u>
<i>Asie</i> .....	<u>883 130</u>	<u>787 328</u>	<u>803 778</u>
<i>Australie et Polynésie :</i>			
Queensland .....	120 858	92 554	124 070
Nouvelle-Galles du Sud .....	18 000	19 000	15 500
Iles Fidji (exportation) .....	<u>30 000</u>	<u>33 000</u>	<u>31 000</u>
<i>Australie</i> .....	<u>168 858</u>	<u>144 554</u>	<u>170 570</u>
<i>Afrique :</i>			
Égypte .....	95 000	94 880	98 500
Maurice .....	150 000	175 267	157 025
Réunion .....	<u>35 000</u>	<u>35 000</u>	<u>35 000</u>
<i>Afrique</i> .....	<u>280 000</u>	<u>305 147</u>	<u>290 525</u>
<i>Europe :</i> Espagne .....	<u>28 000</u>	<u>28 000</u>	<u>33 215</u>
Production totale .....	<u>3 846 488</u>	<u>3 184 465</u>	<u>2 890 920</u>

SUCRES D'ÉRABLE, DE PALMIER ET DE SORGHO,  
SUCRE DE LAIT

Le **sucre d'érable** est extrait de l'*Acer saccharinum* dans l'Amérique du Nord, surtout au Canada et dans l'État de Vermont, ainsi que dans l'Ohio, la partie septentrionale des états de New-York et de Michigan; depuis quelque temps, on extrait aussi du sucre d'érable dans les régions montagneuses de la Pensylvanie, de la Virginie et du Maryland. Dans ce but, l'arbre, qui atteint une hauteur de 30 m., est perforé obliquement de bas en haut à environ 40 cm. du sol et la sève qui s'en écoule, pendant six semaines environ, est recueillie chaque jour, puis évaporée jusqu'à consistance de sirop et coulée dans des moules. Un arbre fournit en moyenne 2 kg. de sucre. Le sucre ainsi obtenu, de couleur foncée et opaque, offre une saveur agréable; il renferme en moyenne 81 p. 100 de sucre cristallisable et 19 p. 100 d'incristallisable. Sa production annuelle s'élève à peu près à 50 000 tonnes.

[Le **sucre de palmier** est extrait aux Indes anglaises du dattier sauvage (*Phoenix dactilifera*), dont on recueille la sève comme celle de l'érable et que l'on concentre, pour la couler ensuite dans des moules en osier, dont le fond est recouvert d'une matière poreuse; la mélasse passe à travers celle-ci et le sucre reste sous

forme de grains. La production annuelle du sucre de palmier peut être évaluée approximativement à 100 000 tonnes.

Le **sucre de sorgho** est retiré, en Chine et au Japon, du *Sorghum saccharatum*, graminée dont les tiges ressemblent à une véritable canne à sucre. Le traitement employé pour l'extraction du sucre de cette dernière est tout à fait applicable à la tige du sorgho, dont le jus renferme, d'après JOULIE, 9 à 13 p. 100 de sucre cristallisable et 3 à 4 p. 100 de sucre réducteur.]

Le **sucre de lait** est extrait du petit-lait par évaporation et cristallisation (p. 588). Dans ces derniers temps, on a proposé de traiter le petit-lait dans les fabriques de sucre de betteraves. Le petit-lait est un liquide verdâtre et offrant la composition suivante, d'après la moyenne de plusieurs analyses :

Eau.....	93,50 p. 100
Matière grasse.....	0,20 —
Substances protéiques.....	1,00 —
Sucre de lait.....	4,80 —
Cendre.....	0,50 —

et contenant quelques acides libres et quelques sels solubles; le traitement est effectué à peu près comme celui du jus de betteraves et il consiste tout d'abord à éliminer aussi complètement que possible les substances non sucrées. Dans ce but, il est d'abord chauffé à 75-85° et ensuite mélangé avec 6 à 10 p. 100 de lait de chaux à 20° B.; les acides libres sont ainsi neutralisés, les sels solubles transformés en sels insolubles et précipités avec les substances protéiques, les peptones qui se forment, la matière grasse; en même temps, la matière colorante extractive passe dans le schlamm calcaire, de sorte que le processus de défécation se passe tout à fait comme à l'ordinaire. La saturation par l'acide carbonique, la séparation du schlamm à l'aide des filtres-presses, ainsi que le traitement de la solution sucrée ont lieu également comme dans les fabriques de sucre brut. La solution de sucre est d'abord évaporée à 9-20° B., elle est ensuite cuite pour sucre en grains et ce dernier est séparé comme à l'ordinaire par turbinage. Les frais s'élèvent à peu près aux chiffres suivants :

1 hectolitre de petit-lait à 3,125 centimes.....	3,125 francs
Évaporation pour 1 hectolitre.....	0,300 —
Autres frais par hectolitre de petit-lait.....	0,625 —
	4,050 francs

Rendement en sucre de lait, en moyenne = 3,4 p. 100.

## PAIN

Les peuples germaniques et slaves emploient surtout le seigle pour la préparation du pain, les peuples romans et les anglais se servent du froment et les Américains du maïs. Dans quelques contrées de l'Allemagne (Westphalie, par exemple), le seigle est simplement égrugé et transformé en pain avec les enveloppes du grain (le son). Mais ce pain de couleur foncée n'est qu'incomplètement utilisé dans le corps à cause des enveloppes non digestibles, de sorte qu'il est bien préférable de séparer le

son lors de la mouture. D'après les analyses de WEINWURM (1890), les éléments du grain se répartissent de la manière suivante, lors de la mouture :

	EAU	SUBSTANCE PROTÉIQUE	AMIDES	CELLULOSE	MATIÈRE GRASSE	SUBSTANCES EXTRACTIVES NON AZOTÉES	CENDRE	AZOTE TOTAL	AZOTE PROTÉIQUE	AZOTE DES AMIDES	AZOTE DIGESTIBLE	AZOTE NON DIGESTIBLE	TOTAL DE LA SUBSTANCE ORGANIQUE DIGESTIBLE
Froment.....	13,37	10,60	2,93	1,90	1,98	80,41	2,09	2,24	1,71	0,53	2,09	0,15	87,05
Farine de froment n° 0.	12,56	8,38	3,06	traces	0,83	87,26	0,47	1,89	1,34	0,55	1,83	0,06	98,68
— — — 1.	12,54	8,32	3,06	»	0,92	87,20	0,50	1,88	1,33	0,55	1,82	0,06	98,56
— — — 2.	12,48	8,87	2,95	»	0,97	86,69	0,52	1,95	1,42	0,53	1,88	0,07	98,47
— — — 3.	12,50	8,94	2,89	»	1,05	86,57	0,55	1,95	1,43	0,52	1,89	0,06	98,39
— — — 4.	12,50	8,75	3,17	»	1,10	86,45	0,53	1,97	1,42	0,57	1,92	0,05	98,27
— — — 5.	12,48	8,94	3,00	»	1,15	86,36	0,55	1,97	1,43	0,54	1,91	0,06	98,14
— — — 6.	12,39	9,38	3,00	0,02	1,17	85,87	0,56	2,04	1,50	0,54	1,94	0,10	97,60
— — — 7.	12,35	9,82	3,06	0,09	1,28	85,01	0,74	2,12	1,57	0,55	2,04	0,08	97,10
— — — 8.	12,41	10,06	3,22	0,06	1,30	84,55	0,81	2,19	1,61	0,58	2,09	0,10	96,68
— — — 9.	10,64	15,02	2,55	1,55	4,02	74,20	2,66	2,86	2,40	0,46	2,67	0,19	88,36
Son de froment.....	12,37	13,44	3,17	9,79	3,46	62,13	8,01	2,72	2,15	0,57	2,15	0,57	44,97
Seigle.....	11,74	9,38	2,50	1,60	1,94	82,42	2,10	1,95	1,40	0,55	1,74	0,21	85,60
Farine de seigle.....	12,32	12,87	3,77	1,37	2,65	77,23	2,11	2,74	2,06	0,68	2,50	0,24	88,39
Son de seigle.....	10,90	13,25	4,19	4,80	3,72	69,06	4,98	2,87	2,12	0,75	2,36	0,51	63,40

Si la farine doit être conservée pendant longtemps, il faut préalablement la dessécher et ensuite l'emballer dans des caisses hermétiquement closes.

[Suivant SCHWEITZER, la mouture au moyen des moulins à cylindres écrase le grain et aplatit certains éléments du blé qui ne passent pas aux blutoirs. Pour éviter cet inconvénient, SCHWEITZER emploie des meules en acier cannelées qui décortiquent le grain, mais ne l'écrasent pas, et le transforment en une farine granulée renfermant toutes les matières essentielles contenues dans le froment, et avec cela, il obtient non seulement le rendement maximum en farine blanche (85 p. 100), mais encore un pain réellement nutritif et de bon goût, susceptible de conserver longtemps ses qualités. Les farines obtenues par le procédé de SCHWEITZER sont aussi, d'après MÜNTZ, plus riches en matières azotées et en acide phosphorique que les farines du commerce, comme le montrent les chiffres suivants :

	Matières azotées.	Acide phosphorique.
Farine Schweitzer pour pain du ménage.	10,55 p. 100	0,42 p. 100
— — — blanc.....	9,57 à 9,64	0,28 à 0,29
Farine de 12 marques du commerce.....	9,19	0,22
— petite première.....	9,06	0,23

**Préparation du pain.** — Si on pétrit de la farine avec de l'eau de manière à en faire une pâte, on obtient après dessiccation à la température ordinaire une sorte de gâteau, qui contient inaltérés et à l'état insoluble des grains d'amidon et qui n'est

digéré que difficilement, abstraction faite de ce que, à cause de sa saveur fade, il n'excite pas l'appétit. Si la dessiccation s'effectue à la température d'ébullition de l'eau, le gâteau ressemble à de l'empois desséché, qui oppose de grandes difficultés à la digestion, et si cette température n'agit qu'à la surface et non à l'intérieur de la pâte, celle-ci aura un aspect qui dans le milieu sera à la fois farineux et vitreux. Par la cuisson, on veut atteindre deux buts différents : premièrement la masse du pain proprement dite doit être chauffée assez pour que l'amidon se désagrège, passe à l'état d'empois et non de manière à ce que la pâte se transforme en une masse solide, cassante ou compacte, mais qu'elle se boursoufle et que, l'opération terminée, elle se présente avec l'aspect poreux et spongieux que l'on connaît; deuxièmement, on veut par la cuisson griller la surface du pain, afin de la transformer en croûte, ce qui communique au pain non seulement la saveur agréable qui le caractérise, mais encore la propriété de pouvoir être conservé longtemps sans s'altérer sensiblement. Le moyen le plus généralement employé pour rendre la pâte poreuse est la fermentation alcoolique, que l'on fait naître en ajoutant un ferment, du *levain* ou de la *levure*; une petite portion de l'amidon de la farine se transforme en dextrose (ou maltose), qui se dédouble en alcool et acide carbonique. Il se forme par kilogramme de pain 2,5 gr. d'alcool et 2,7 gr. d'acide carbonique; l'acide carbonique agit immédiatement, l'alcool dans le four seulement. Avec de la farine de froment et de la levure, on obtient le *pain blanc*; avec de la farine de seigle et du levain on obtient le *pain noir*.

Les principales phases de la préparation du pain sont :

*Hydratation.* — L'hydratation, qui consiste à délayer la farine avec de l'eau de manière à en former une pâte, a pour but de dissoudre la dextrine, le sucre et quelques corps albuminoïdes et de pénétrer d'eau, de ramollir et de désagréger les éléments insolubles de la farine, le gluten notamment, ainsi que l'amidon. On ajoute, en même temps que l'eau, le levain ou la levure (levure pressée). Sous le nom de *levain*, on comprend cette quantité de pâte en fermentation que l'on prélève pour l'opération suivante; le levain se compose d'un mélange de farine et d'eau, dans lequel, sous l'influence des corps protéïques de la farine convertis en levure et en ferment lactique, une portion de l'amidon s'est transformée en sucre de raisin et a subi ensuite les fermentations alcoolique et acétique, tandis qu'une autre portion plus considérable est entrée en fermentation lactique. La pâte prélevée à la dernière opération prend le nom de *levain de chef*. Conservé pendant longtemps, le levain n'est plus propre à agir comme ferment et il entre peu à peu en putréfaction. On compte ordinairement pour 100 parties de farine 4 parties de levain. Lorsqu'on emploie de la levure, on prend 2 parties de levure pressée pour 100 parties de farine. L'hydratation se fait avec de l'eau tiède à une température de 21° à 37°. [La quantité de sel qui entre dans la confection du pain varie avec les différents pays : ainsi, en France, on prend généralement 500 à 600 gr. de cette substance pour 160 kil. de farine, tandis que, en Angleterre, on en emploie 2 kg. par 125 kg. de farine; le sel est jeté sur le levain ou dissous dans l'eau.]

*Pétrissage et fermentation.* — La pâte ainsi obtenue est, après avoir été saupoudrée de farine, abandonnée à elle-même dans un endroit où la température est douce et uniforme (généralement pendant la nuit). Alors le ferment, en agissant sur la dextrose de la pâte, donne naissance à la *fermentation panaire*; par suite du

dégagement de l'acide carbonique la pâte se soulève (*elle lève*). Au moyen du *pétrissage*, on incorpore de la farine à la pâte levée, soit à la main, soit à l'aide de machines (*pétrins mécaniques*), afin qu'elle ne s'affaisse pas. — [Il a été imaginé un grand nombre de systèmes de pétrins mécaniques ; parmi les plus récents, il convient de mentionner celui de SCHWEITZER, dont il existe deux modèles, l'un pour le pétrissage continu, l'autre pour le pétrissage alternatif. Les éléments de ces appareils sont formés de broches et de croisillons disposés par groupes, dans un vase demi-cylindrique horizontal, les uns étant fixes, les autres mobiles. Grâce à cette disposition, la pâte est exactement malaxée et étirée et acquiert ainsi beaucoup d'élasticité. Dans les appareils continus, la farine, le sel, l'eau, le levain, préparés à l'avance, arrivent parfaitement dosés à l'une des extrémités du pétrin et la pâte sort toute faite à l'autre extrémité. Après le pétrissage, on saupoudre la pâte avec de la farine et on la laisse lever encore une fois dans un lieu à température douce. Dans la plupart des boulangeries, on néglige maintenant la deuxième fermentation, et immédiatement après le pétrissage on procède au *tournage* de la pâte, c'est-à-dire qu'on la divise en pâtons ayant la forme que l'on donne ordinairement aux pains.]

*Cuisson*. — La transformation en pain de la pâte levée et tournée s'effectue par la *cuisson* dans un *four*, qui est formé le plus ordinairement d'une sole ronde recouverte d'une voûte et qui est muni en avant d'une ouverture (*gueule du four*) pour l'enfournement du pain et l'introduction du combustible.

Les fours à foyer inférieur, qui avec une faible consommation de combustible et une plus grande propreté permettent un travail ininterrompu, sont beaucoup plus avantageux. Dans le four de SEIDEL, par exemple, le laboratoire A (fig. 899 à 901) repose sur des pierres formant des canaux parallèles,

tandis que la sole proprement dite, sur laquelle est déposé le pain, est maintenue au moyen de pierres cubiques à une certaine distance d'une seconde sole, de façon qu'il en résulte un espace creux *w*. De chaque côté du laboratoire, se trouvent les canaux *z*, par lesquels monte l'air, chauffé dans l'espace *w*, par les gaz du foyer traversant les canaux *i*, et pénètre ensuite dans le laboratoire A. La sole de l'espace *c* est munie de chaque côté d'une ouverture, qui peut être fermée à l'aide de soupapes *u* commandées par le levier *h* et par laquelle, le chauffage étant terminé, la chaleur peut être dirigée directement dans l'espace *w* ou en A. Aux canaux *i*, sous lesquels se trouve dans la partie postérieure du four un canal transversal *x* pour le nettoyage, se rattachent les canaux *c* montant contre la paroi postérieure du four ; ces derniers conduisent jusqu'aux canaux *a*, munis d'ouvertures pour le nettoyage *y* et qui se trouvent au-dessus du plafond du four soutenu par des pièces de fer longitudinales et transversales. Les canaux *c* et *a* sont disposés de façon que la chaleur, après avoir traversé les canaux *i* et *c*, passe dans l'un des canaux *a*, le parcourt d'arrière en avant, puis, suivant une marche inverse, elle entre dans un second

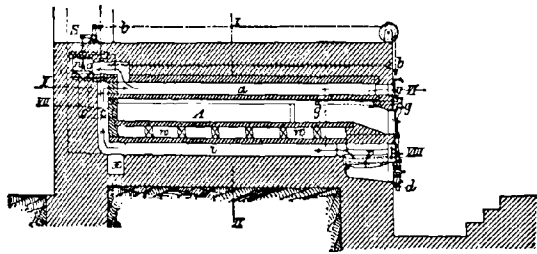


Fig. 899. — Four de Seidel (section suivant III-IV de la figure 900).

canal *a*, comme cela est indiqué par des flèches sur la partie gauche de la figure 901, et enfin elle se dégage dans le canal collecteur *n*, qui débouche dans la cheminée *S*. Un tube *d* met en communication la chaudière à eau *e* et le générateur *f*. Le tube *g* amène la vapeur dans le laboratoire *A*,

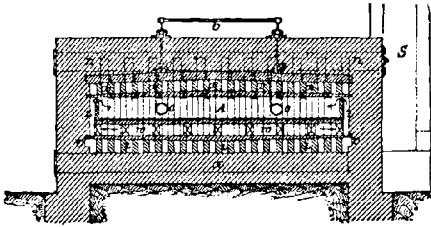


Fig. 900. — Four de Seidel (section suivant I-II de la figure 899).

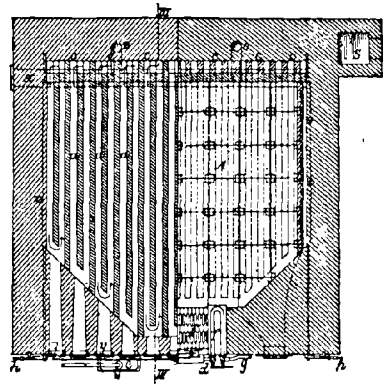


Fig. 901. — Four de Seidel (sections suivant V-VI et VII-VIII de la figure 899).

tandis que le tube abducteur de la vapeur *o*, débouchant dans le canal collecteur, peut être réglé au moyen de soupapes coniques et du dispositif *b*, *b*.

[Le four à cuisson continue de SCHWEITZER est formé d'un certain nombre de cornues isolées et inclinées, ouvertes aux deux bouts et chauffées d'une façon ininterrompue par un foyer distinct ou au moyen de gaz de gazogènes. Chaque cornue est chargée des pains à cuire à son extrémité la plus haute à l'aide de wagonnets et après la cuisson ceux-ci sont retirés avec les pains à l'autre extrémité du four, qui reçoit immédiatement une nouvelle charge.]

La température qui convient pour la cuisson du pain est de 200° à 225°. Avant l'enfournement, on enduit la surface du pain avec de l'eau dans laquelle on a délayé un peu de farine, afin d'empêcher la croûte de se fendiller par suite de l'action trop rapide de la haute température du four. Les vapeurs aqueuses, desquelles le four se remplit peu à peu, produisent une transformation de l'amidon en *dextrine* à la surface du pain, transformation qui a pour résultat la production d'une croûte lisse. Le temps nécessaire pour la cuisson dépend de la grandeur, de la forme et de l'espèce du pain. Plus le pain se rapproche de la forme sphérique, plus par conséquent est petite sa surface comparée à son volume, plus est long le temps nécessaire pour le cuire.

*Rendement.* — 100 kg. de farine donnent, suivant la qualité de celle-ci, de 125 à 135 kg. de pain.

**Succédanés du ferment pour la fermentation panair.** — Le *sesquicarbonat d'ammonium* (sel de corne de cerf), incorporé en petite quantité à la pâte, contribue à la faire lever, parce que, sous l'influence de la chaleur du four, il prend la forme de vapeurs et produit alors le soulèvement de la pâte. — Le *bicarbonat de sodium* et l'*acide chlorhydrique* ont été recommandés par LIEBIG, pour dégager l'acide carbonique nécessaire pour faire lever la pâte :



dans ce cas, le chlorure de sodium qui prend en même temps naissance reste dans

la pâte. Pour 100 kg. de farine on prend 1 kg. de bicarbonate de sodium, 4,25 kg. d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,063 (= 9°5 Baumé = 13 p. 100 HCl), 1,75 kg. de sel marin et 79 à 80 litres d'eau; on obtient 150 kg. de pain. — La poudre (*yeast-powder*), proposée par HORSFORD et également recommandée par LIEBIG, se compose de deux préparations, une *poudre acide* (phosphate acide de calcium mélangé avec du phosphate acide de magnésium) et une *poudre alcaline* (un mélange de 500 gr. de bicarbonate de sodium et de 443 gr. de chlorure de potassium). Pour 100 kg. de farine, on emploie 2,6 kg. de poudre acide et 1,6 kg. de poudre alcaline. Incorporer de l'*acide carbonique* pur à la pâte, pour lui communiquer les propriétés d'une pâte levée par fermentation, est une idée assez rationnelle, qui conçue à différentes époques a été oubliée et toujours mise de nouveau en avant; elle a trouvé autant de partisans que d'adversaires, sans que jusqu'à présent on ait atteint un résultat satisfaisant.

D'après FLEURENT (1898), la quantité du gluten influence l'aptitude de la farine à former du pain à un moindre degré que les proportions du gluten-caséine et du gluten-fibrine. Mais, suivant MORISHIMA (1898), le gluten du froment n'est qu'une combinaison albuminoïde, l'*artoline*, dont la composition serait exprimée par la formule  $C^{183}H^{290}Az^{50}SO^{58}$ . A côté de l'artoline, il se trouve un corps contenant du phosphore et insoluble dans l'alcool, qui probablement combiné à des bases, à de la chaux notamment, et mélangé avec l'artoline en proportions variables, forme les corps décrits par RITTHAUSEN : la gliadine, la mucédine, le gluten-fibrine et le gluten caséine.

**Composition du pain.** — [MÜNTZ analysant *différents pains de froment* leur a trouvé la composition suivante :

	I		II		III	
	CROÛTE	MIE	CROÛTE	MIE	CROÛTE	MIE
Eau.....	20,07	41,04	21,05	37,08	19,08	39,04
Matières azotées.....	8,06	5,87	8,50	6,62	8,81	6,75
Acide phosphorique.....	0,19	0,13	0,28	0,20	0,35	0,27
Matières grasses.....	0,08	0,02	0,19	0,10	0,19	0,10
Matières solubles dans l'alcool..	0,32	0,30	0,60	0,43	0,64	0,44
Sucre.....	0,18	0,14	0,29	0,20	0,36	0,21
Substances minérales.....	1,98	1,57	2,52	2,06	2,26	1,76

I. Pain de Paris. II. Pain blanc de Schweitzer<sup>1</sup>. III. Pain de ménage de Schweitzer<sup>1</sup>.]

Le bon *pain d'orge* se compose de 16 à 18 p. 100 de croûte et de 84 à 74 p. 100 de mie. La croûte contient 17,2 à 24,6 p. 100 d'eau, la mie 40,5 à 47,5 p. 100.

1. C'est-à-dire préparé avec la farine obtenue d'après le procédé de mouture de SCHWEITZER (voy. p. 583).

## LAIT, BEURRE ET FROMAGE

**Lait.** — Suivant la race de l'animal, la nature des aliments, etc., le *lait de vache* contient :

Substance sèche.....	6,8	à	17,1	p. 100
Matière grasse.....	1,4	à	7,2	—
Albuminates.....	2,2	à	6,2	—
Sucre.....	1,0	à	5,2	—
Sels.....	0,1	à	1,7	—

Le lait est un mélange d'un liquide aqueux avec des substances insolubles dans l'eau et dans un état de division extrême. La couleur blanche du lait est due à la présence de petits globules — les globules du lait. Par le repos, ces derniers se rassemblent à la surface et forment la *crème*, au-dessous de laquelle se trouve un liquide bleuâtre transparent, qui contient en dissolution le sucre de lait, les sels et la caséine. Si l'on abandonne le lait pendant longtemps à lui-même, une partie du sucre de lait se transforme en *acide lactique*, qui décompose le caséinate de sodium et met en liberté la caséine; celle-ci étant insoluble dans l'eau se précipite. On dit alors que le lait se coagule ou se caille. Au bout d'un temps plus long, tout le sucre de lait finit par se convertir en acide lactique. On peut produire une coagulation analogue en mettant du lait frais en contact avec de la *présure*. Pour préparer la *présure*, on lave l'estomac du veau, on l'étend sur un châssis et on le sèche à l'air ou au feu. Lorsqu'on veut s'en servir, on en coupe une bande, que l'on ramollit dans un peu d'eau chaude et qu'on ajoute ensuite au lait chauffé à 30° ou 35°. Au bout de deux heures, celui-ci est coagulé; une partie de *présure* est suffisante pour produire la coagulation de 1800 parties du lait.

Le liquide séparé par filtration de la caséine précipitée porte le nom de *petit-lait*. Lorsque le lait est devenu aigre spontanément, le petit-lait contient peu de sucre, mais beaucoup d'acide lactique (petit-lait aigre); lorsque, au contraire, le lait a été coagulé par la *présure*, le petit-lait renferme tout le sucre et pas d'acide lactique (petit-lait doux). Le dernier liquide est employé pour la préparation du *sucre de lait*, et, dans ce but, évaporé jusqu'à cristallisation (voy. p. 582).

Le lait peut contenir des germes de maladies; pour tuer ces derniers et empêcher en même temps le lait d'aigrir, on soumet ce liquide à l'action de la chaleur<sup>1</sup>. Dans le *stérilisateur* de GRÖNWALD et OEHLMANN, par exemple, les chambres de stérilisation B, B<sup>1</sup> et B<sup>2</sup> sont placées dans le récipient A (fig. 902), de façon que leurs parois soient entourées de tous côtés par la vapeur, qui est amenée par la buse *c* et peut ensuite s'échapper par la soupape D. Les chambres de stérilisation, qui communiquent entre elles par les canaux *a* et *b* (fig. 903), sont, après que l'on a fermé le robinet à

1. Le lait marchand doit contenir tout au plus 50 000 germes par centimètre cube. D'après COOP, 1 cm<sup>3</sup> de lait frais de Munich renfermait 1000 germes, mais après un séjour de dix heures à la cave à 12°,5, on en trouvait 435 000; le lait frais d'Amsterdam, d'après GEUNS, en contient 2 500 000, au bout de dix heures 10 545 000. LAFAR a trouvé dans l'intérieur d'un morceau de beurre 2 465 000 germes par gramme, et dans les parties extérieures il y en avait 47 230 000. D'autres échantillons de beurre renfermaient, après l'enlèvement de la partie externe, 6 700 000 à 25 638 000 germes dans 1 gr.



trois voies *d*, remplies avec le lait qui doit être stérilisé au moyen de la vapeur. En même temps, on fait aussi passer de la vapeur par *c* et *f* à travers le vase E, destiné au transport du lait, et le filtre à air F, en ayant soin d'ouvrir les robinets *g*, *h* et *k*. Après que le vase E, avec son filtre à air et le tube *c*, *g*, a été stérilisé, on ferme les robinets *g*, *h* et *k*. Après la formation d'un vide

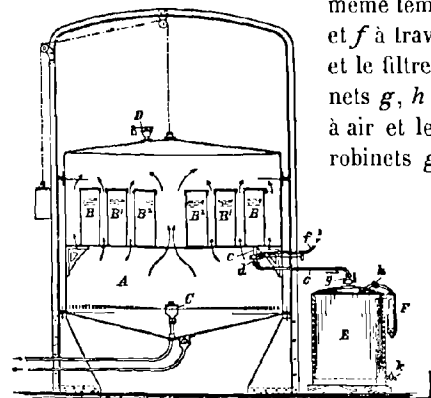


Fig. 902. — Appareil pour la stérilisation du lait; coupe verticale.

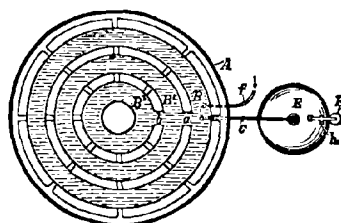


Fig. 903. — Appareil pour la stérilisation du lait; coupe horizontale.

par condensation de vapeur dans le vase E, on ouvre le robinet *d* et l'on remplit ce dernier vase avec le lait stérilisé en A. — A l'aide de ce procédé, on peut obtenir un lait conservant toutes ses bonnes qualités à la température ordinaire pendant plusieurs semaines et même pendant plusieurs mois. Dans un grand nombre de cas, le lait a été trouvé réellement exempt de germes.

Afin de pouvoir conserver le lait pendant longtemps, on l'évapore dans le vide. L'appareil à évaporer le lait imaginé par SCHERFF (1888) se compose du vase A (fig. 904), où le lait est porté à l'ébullition, du récipient à vide B, du condenseur *c* et de son récipient D. Le lait est chauffé dans le vase cylindrique-annulaire *a*, *g*, au moyen de l'eau qui l'entoure en dedans et en dehors; il est ainsi porté à l'ébullition et il monte en écumant sur les tablettes *n* du récipient à vide. Là, les vapeurs sont aspirées vers le réfrigérant tubulaire *c*, dans lequel elles se précipitent, pour se rassembler ensuite dans le récipient D, pendant que le lait épaissi coule par le tube *o* dans le vase destiné à le recevoir.

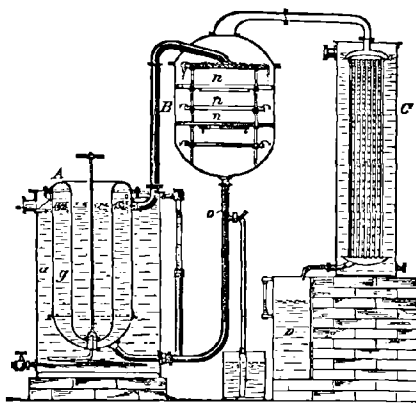


Fig. 904. — Appareil à évaporer le lait.

Le lait condensé obtenu par évaporation du lait dans le vide et addition de sucre de canne, offre la composition suivante :

	I	II	III	IV
Eau .....	30,3	24,8	26,4	26,8
Matière grasse.....	4,7	4,7	11,5	10,6
Protéine.....	12,6	12,4	12,6	11,1
Cendre.....	2,1	2,4	2,1	1,9
Sucre de lait.....	15,3	15,7	14,4	14,2
Sucre de canne.....	35,1	38,7	31,0	32,2

Le lait condensé, mélangé avec 4,5 à 5 parties d'eau, donne un liquide qui a toutes les propriétés d'un lait parfaitement pur, que l'on a édulcoré avec un peu de sucre. [Le produit que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *farine lactée*, n'est autre chose qu'un extrait sec de lait, préparé en évaporant dans le vide du lait de vache mélangé avec du sucre et de la croûte de pain; la farine lactée est destinée à l'alimentation des jeunes enfants.]

Le *kefyr* est préparé par fermentation du lait de vache à l'aide d'un ferment spécial par les montagnards du Caucase. Le *koumys*, obtenu par fermentation du lait de jument, était autrefois préparé exclusivement dans la Russie méridionale et la Tartarie, mais il l'est aussi maintenant dans un grand nombre d'autres contrées. Trois échantillons de koumys offraient la composition suivante :

	I	II	III
Eau.....	91,87	92,38	92,42
Alcool.....	3,29	3,26	2,29
Matières grasses.....	1,17	1,14	1,20
Caséine.....	0,80	0,85	0,79
Albumine.....	0,15	0,32	0,32
Lactoprotéine et peptone.....	1,04	0,59	0,76
Acide lactique.....	0,96	1,04	1,00
Sucre.....	0,39	0,09	—
Cendre soluble.....	0,10	0,12	0,12
— insoluble.....	0,23	0,22	0,23

[Soumis à la distillation, le koumys donne une eau-de-vie désignée sous le nom d'*arracka*.]

L'*omeire*, ou lait fermenté, que préparent les indigènes du protectorat allemand du Sud-Ouest africain, ne contient que très peu d'alcool. Le lait frais est versé dans unealebasse, qui après qu'on s'en est servi le jour précédent n'a pas été lavée, qui contient encore, par conséquent, des restes de lait fermenté. Au bout d'une heure, lorsqu'il fait chaud, ou de deux à trois, si le temps est froid, l'*omeire* est fait. Il se présente alors sous l'aspect d'un liquide un peu épais, à demi coagulé, ressemblant un peu au babeurre. Il a une odeur vineuse agréable, une saveur aigrelette, un peu piquante. C'est une boisson extrêmement agréable et aussi naturellement nutritive. — Le *laben* est du lait fermenté, qui est préparé en Syrie. .

**Beurre.** — [On prépare le *beurre* en soumettant à un battage la crème séparée du lait. Pour séparer la crème, on abandonne le lait à lui-même dans des vases de grès; au bout de 24 heures en été et de 48 heures en hiver, la crème s'est rassemblée à la surface et l'on procède à l'écémage. Cette opération se fait quelquefois à l'aide d'un appareil appelé *crèmeuse*, qui se compose d'une table sur laquelle sont disposés plusieurs vases munis, près de leur fond, d'un ajutage débouchant au-dessus d'une gouttière longitudinale. On verse le lait dans ces vases et lorsque la crème est formée, on débouche les ajutages; le lait écrémé s'écoule alors dans la gouttière et de là dans un vase placé au-dessous; dès que la crème arrive au niveau des ajutages, on rebouche ceux-ci et la crème reste dans les vases.

Le battage de la crème séparée du lait a pour effet de réunir en une masse solide les globules de graisse, tandis que la caséine, entraînée avec la matière grasse, reste suspendue dans le liquide avec une petite quantité de beurre. Cette opération s'effectue dans des appareils auxquels on donne le nom de *barattes*, d'où le nom de *barattage*

sous lequel elle est désignée. Les barattes sont construites de diverses manières. La baratte la plus ordinaire est une sorte de baril vertical, dans lequel se trouve un disque percé de trous et fixé à un manche; on emploie en outre des barils horizontaux où se meuvent des ailettes fixées à un arbre, des barattes à balançoire, etc., appareils dans lesquels le beurre se fait dans un temps plus ou moins long. Depuis quelque temps, on emploie aussi des appareils centrifuges ou *turbines* pour séparer le beurre du lait. Lorsque tous les pelotons de beurre se sont réunis en une masse, on soutire la portion de crème demeurée liquide ou le *babeurre* et l'on pétrit le beurre avec de l'eau fraîche, que l'on change jusqu'à ce qu'elle s'écoule claire; cette opération porte le nom de *délaitage*. Si, au lieu d'écrémer le lait, on le soumet au battage immédiatement après la traite, on obtient un beurre très délicat, mais le rendement est beaucoup moins considérable; c'est ainsi que se prépare le beurre si renommé de la Préalaye, près de Rennes.

En France, on a l'habitude de maintenir le lait qui doit être écrémé à une température de 12° à 14°, et c'est pour cela que dans la saison froide on chauffe la laiterie à l'aide de calorifères. Des expériences effectuées par E. TISSERAND ont démontré que cette pratique est tout à fait vicieuse, et qu'il est beaucoup plus avantageux de refroidir le lait à environ 6°, en le plaçant dans des vases entourés d'eau glacée; la montée de la crème est alors beaucoup plus rapide, la quantité de crème obtenue est plus grande et, par suite, le rendement en beurre est plus considérable; en outre, le beurre est plus fin, plus délicat, d'une consistance plus ferme et il se conserve frais beaucoup plus longtemps. Cette méthode est en usage dans le nord de l'Europe et elle donne d'excellents résultats.]

La présence de la caséine et de l'eau fait que le beurre s'altère et rancit facilement. Pour obvier à cet inconvénient, on a coutume de *saler* le beurre en le pétrissant avec du sel lorsqu'il a été bien lavé.

*Composition du beurre.* — Le beurre se compose d'un mélange de différents glycérides, qui par la saponification se dédoublent en glycérine et en un certain nombre d'acides de la série des acides gras. SCHMITT (1885) a analysé un certain nombre d'échantillons de beurre :

	I	II
Point de fusion.....	36°,5	36°,5
Matière grasse.....	86,25	86,50
Eau.....	9,80	10,54
Caséine.....	2,225	1,42
Cendre.....	0,10	0,85
Acides gras solides insolubles dans l'eau (HEBNER)...	88,57	89,15
Acides gras volatils solubles dans l'eau (calculés en acide butyrique).....	4,452	4,45
Point de fusion des acides gras.....	39°,8	40°

Composition de la matière grasse du beurre :

Butyrine [C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> (O.C <sup>1</sup> H <sup>7</sup> O) <sup>3</sup> ].....	5 p. 100
Oléine [C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> (O.C <sup>18</sup> H <sup>33</sup> O) <sup>3</sup> ].....	60 —
Margarine (tristéarine et tripalmitine).....	35 —

Suivant JOHNSTON (1891), le beurre est un glycéride mixte des acides isoléique, palmitique et caprique.

Le beurre *rance* contient de l'acide butyrique; 0,2 gr. d'acide libre par kilogramme

de beurre suffisent pour altérer le goût de ce dernier. Le rancissement est dû à la décomposition spontanée des glycérides, qui est favorisée par l'air et la lumière.

[La fabrication du beurre offre en France une très grande importance; elle a lieu principalement dans les départements du Calvados, de l'Orne, de la Manche, de la Seine-Inférieure, de l'Ille-et-Vilaine, du Morbihan, des Côtes-du-Nord, du Finistère, de la Loire-Inférieure, de l'Indre-et-Loire, du Loiret, du Nord et du Pas-de-Calais.]

*Beurre artificiel.* — Le beurre artificiel est maintenant préparé en grande quantité. Primitivement, le procédé consistait à éliminer par expression l'excès de stéarine solide du suif ramolli par chauffage, et l'on obtenait ainsi un mélange plus mou d'oléine liquide avec de la palmitine et le reste de la stéarine. Ce mélange avait été appelé *margarine*, d'où vient le nom d'*oléomargarine*, par lequel est désigné fréquemment le beurre artificiel. C'est de cette façon qu'était autrefois fabriqué par SARG ET C<sup>ie</sup>, de Liesing, le produit désigné sous le nom de *beurre économique* (*Prima Wiener Sparbutter*); mais ce beurre ne reçut du public qu'un accueil peu empressé.

D'après MÈGE-MOURIÈS (1869), le suif lavé et coupé en morceaux est fondu avec précaution. Du liquide jaune et limpide abandonné au repos se sépare, au fond du vase, du tissu cellulaire qui enveloppait la graisse. La masse liquide est écoulée dans de grandes caisses en bois et celles-ci sont amenées dans un local chauffé à 20°, afin que le refroidissement se fasse lentement. Au bout de 12 à 24 heures, il s'est séparé à l'état grenu-cristallin une quantité suffisante de stéarine; les caisses sont alors transportées dans le local renfermant les presses, où règne une température de 30°; là, les masses graisseuses encore molles sont soumises dans des toiles à une pression graduellement croissante. La graisse fluide, huileuse s'écoule; les tourteaux se composent de *stéarine* blanche, qui est livrée aux fabriques de bougies et de savon. L'huile exprimée, qui consiste en une dissolution saturée à chaud de stéarine et de palmitine dans l'oléine, est refroidie à 20° et ensuite traitée dans une baratte avec du lait aigre et un peu de rocou. Au bout de 10 à 15 minutes, il s'est produit un mélange homogène, que par une ouverture pratiquée au fond de la baratte, on fait tomber dans un vase, où on le triture avec de la glace pilée, afin d'empêcher la graisse de se séparer à l'état granuleux. Au bout de 2 ou 3 heures, la masse est retirée du vase pour être transportée sur une table légèrement inclinée, où on la divise en fragments, afin que la glace s'en sépare en fondant. Elle est encore une fois traitée par le lait aigre dans la baratte. Enfin, le beurre est salé et dans ce but pétri avec 2 ou 3 p. 100 de sel marin. — On peut aussi à 200 kg. de graisse solide ajouter l'estomac d'un mouton ou d'un porc coupé en menus fragments et une quantité de phosphate de calcium et d'acide chlorhydrique suffisante pour obtenir un suc digestif artificiel; le mélange est ensuite chauffé à 20-50°. Au bout d'une heure, un liquide jaune à odeur butyreuse monte à la surface; ce liquide est décanté et mélangé à 45° avec 1/4 p. 100 de sel marin, qui provoque la séparation d'une petite quantité d'une substance agissant comme ferment. Après clarification, on laisse la masse cristalliser à 25°, on exprime la partie liquide et on la mélange dans la baratte avec 12 à 20 p. 100 de crème, à laquelle on a ajouté 1/1000 de bicarbonate de sodium et 1/100 de mamelle de vache. Après un barattage d'une demi-heure, on laisse refroidir et solidifier la masse; enfin, on la malaxe entre des cylindres, afin d'éliminer tout le lait et on la moule en pains pour la vente. — Il est évident que le beurre artificiel doit être vendu comme tel.

**Fromage.** — Le *fromage* se prépare avec la caséine séparée du lait écrémé ou non écrémé. Dans le premier cas, on obtient du *fromage maigre*, qui ne contient que de la caséine avec très peu de beurre, et dans le second du *fromage gras* (fromages suisses, hollandais, anglais); si dans la préparation du *fromage gras*, on ajoute encore de la crème, on obtient du *fromage à la crème*.

[Pour préparer le *fromage maigre*, on écrème d'abord le lait, puis on le coagule, après l'avoir fait tiédir, avec de la présure délayée dans un peu d'eau; le caillé étant formé, on le met à égoutter sur des claies ou dans des moules en bois ou en terre percés de trous et quelquefois garnis d'un linge; on le comprime ensuite légèrement pour expulser le petit-lait et on le consomme dans cet état (fromage frais) ou bien on le sale, on lave sa surface avec du petit-lait bouillant, on le fait sécher et on le porte à la cave, où il subit une espèce de fermentation ou maturation. Les *fromages gras* se font de la même manière avec le lait non écrémé. Pour certains fromages (gruyère, parmesan), la coagulation du lait a lieu à une température plus élevée et le caillé est soumis à une cuisson particulière. Les espèces de fromages salés sont extrêmement nombreuses et les différences qu'elles présentent proviennent de la nature du lait employé (lait de vache, lait de chèvre, lait de brebis, ou un mélange de ces différents laits) et du traitement auquel est soumis le caséum après sa coagulation. Ces fromages peuvent être divisés en trois catégories, suivant qu'ils sont mous, à pâte ferme et pressée ou cuits et à pâte plus ou moins dure et pressée. Les fromages de Brie, de Neufchâtel, de Camembert, de Livarot et de Pont-l'Évêque sont des fromages mous; ceux de Hollande, de Chester, de Roquefort sont à pâte ferme et pressée; et enfin ceux de Gruyère et de Parmesan sont à pâte cuite.]

Voici, d'après BENECKE, quels sont les principaux éléments renfermés dans les fromages suisses :

	FROMAGE GRAS D'EMENTHAL	FROMAGE MAIGRE D'EMENTHAL	FROMAGE DE SPALEN	FROMAGE DE GUYÈRE	FROMAGE DE VACHERIN	FROMAGE DE BELLELAY	SCHABZIGER DE GLARIS
Eau.....	30—37	43—48	28	41	54	40	47
Graisse.....	28—35	6—7	34	27	24	30	7
Substance sèche sans graisse.....	31—35	47—49	38	33	22	30	46
Cendre totale.....	5—7	10—11	7	5	3	5	10
Substance azotée.....	26—31	37—38	31	28	19	26	39
Azote total.....	3,7—4,4	5,5	4,5	4,2	2,7	3,7	5,9
Sel marin.....	1—4	7—8	4	2	2	3	8
Cendre sans sel marin.....	3	3	3	3	1	1	3
Substances protéiques.....	10—25	31	26	23	16	24	32
Azote des substances protéiques.....	2,0—3,7	4,6	4,0	3,6	2,4	3,5	5,1
Produits de décomposition de l'albumine.....	5—7	6	5	5	3	1	8
Azote de ces produits.....	0,6—0,8	0,9	0,5	0,6	0,3	0,2	0,8
Nucléine.....	0,15—0,23	0,15	0,28	0,18	0,47	0,22	(0,85)

Les acides gras libres qui se rencontrent dans le *fromage pendant qu'il se fait* proviennent de la matière grasse et non des substances albuminoïdes du fromage.

Le dédoublement de la matière grasse ne se passe pas uniformément pour tous les glycérides du beurre. Cela tient à ce que d'une part la nocuité pour les moisissures des acides gras devenus libres augmente à mesure que s'élève le poids moléculaire et d'autre part à ce que les glycérides des acides gras supérieurs se dédoublent plus facilement. Les acides gras volatils devenus libres sont ultérieurement décomposés par les moisissures. Le *Bacillus fluorescens liquefaciens* dédouble les glycérides aussi bien des acides gras volatils que des acides gras non volatils. Pour le *Penicillium* et le *Mucor*, le dédoublement de la matière grasse serait dû à la présence d'enzymes qui ont la propriété de décomposer la monobutyryne, ainsi que la graisse du beurre. L'ammoniaque qui se produit pendant que le fromage se fait est, du moins à la température de l'appartement, sans influence sur le dédoublement de la matière grasse.

D'après ADAMETZ, le fromage de ménage se distingue au point de vue bactériologique du fromage d'Emmenthal par sa teneur en bactéries beaucoup plus élevée (5 600 000 par gramme contre 850 000 pour le fromage d'Emmenthal), par le nombre plus grand des espèces de bactéries (11 contre 7), par la plus grande proportion de colonies liquéfiant la gélatine-peptone relativement à celle des colonies non liquéfiantes et enfin par la présence constante de plusieurs espèces de caséines.

La caséine fraîchement coagulée, mélangée avec de la chaux, est employée comme *mastic* et comme mordant et épaississant dans l'*impression des indiennes*. Une solution de caséine dans une solution de borax est employée à la place de la colle forte et de la colle à bouche.

[La fabrication des fromages est, pour certaines contrées de la France, une industrie très importante; les départements qui en produisent le plus sont : le Calvados, l'Orne, la Seine-Inférieure, la Creuse, l'Aveyron, le Cantal, les Vosges, l'Isère, le Jura, le Doubs, l'Ain, la Savoie, la Marne et Seine-et-Marne.]

## VIANDE

La viande se compose essentiellement de la substance musculaire des animaux de boucherie, avec plus ou moins de graisse et d'os.

**Extrait de viande.** — Lorsqu'on soumet le bouillon à une ébullition prolongée, il prend une couleur plus foncée et un goût délicat de rôti. Si on l'évapore au bain-marie, on obtient une masse molle brun foncé, dont 15 gr. suffisent pour transformer 500 gr. d'eau additionnée de sel marin en un bouillon fort et d'un goût agréable. D'après les indications de LIEBIG, cet *extrait de viande* est préparé par la LIEBIG'S EXTRACT OF MEAT COMPANY, à Fray-Bentos et, sous le nom d'*extrait de viande de BUSCHENTHAL*, dans une fabrique de Montevideo (Uruguay). Cet extrait contient par kg. tous les principes solubles dans l'eau bouillante de 34 kg. de chair musculaire pure ou de 45 kg. de viande brute. L'extrait de viande australien de ROBERT TOOTH, de Sidney, est aussi importé en grande quantité en Europe.

Différents *extraits de viande* et d'*extraits de bouillon* offraient, d'après R. SENDTNER (1887), la composition suivante (p. 100) :

	EAU	CENDRE	SUBSTANCE ORGANIQUE	AZOTE	SOLUBLE DANS L'ALCOOL A 80 P. 100	CHLORE DANS LA CENDRE
Extrait de viande de Pastoril.....	15,50	26,23	58,27	—	61,74	—
Extrait de viande de Pisoni.....	17,736	19,68	62,584	—	64,68	—
Extrait de viande argentin de Kemmerich...	18,88	19,46	61,66	—	59,06	—
Extrait de viande de Cibil.....	19,41	26,438	54,152	—	62,865	21,32
Extrait de viande de Liebig, Fray-Bentos...	18,79	23,02	58,19	8,00	61,85	10,00
Saladero Concordia.....	21,88	15,85	62,27	9,642	58,29	—
Peptone de viande Kemmerich.....	34,27	7,707	58,023	9,365	28,404	—
Cibils Hermanos (liquide).....	64,127	18,29	17,583	2,10	34,28	44,45
Bouillon-peptone de Koch.....	59,58	15,88	24,54	3,657	32,78	43,19
Bouillon de viande condensé de Kemmerich.	62,59	17,06	20,35	3,137	29,32	41,19
Extrait de bouillon Maggi.....	68,64	23,80	7,56	1,293	25,79	57,23
Bouillon concentré de Morris, Canning et C <sup>ie</sup> .	64,24	13,402	22,358	—	29,87	—

La teneur en chlore de la cendre permet de reconnaître la quantité de sel marin ajoutée. Si l'on retranche la teneur normale en chlore de la cendre de l'extrait de viande, c'est-à-dire 10 p. 100 de la quantité de chlore trouvée, et si l'on calcule le reste du chlore en chlorure de sodium, il en résulte que la quantité du sel marin ajoutée est égale à 56,7, 54,9, 52, 68 et 77,83 p. 100 pour les extraits de CIBIL, de KOCH, de KEMMERICH et de MAGGI. Si l'on tient compte de cette teneur en chlorure de sodium de la cendre, on trouve que la préparation de CIBIL renferme 10,4 p. 100 de chlorure de sodium ajouté, celle de KOCH de 8,68, celle de KEMMERICH de 8,99 et celle de MAGGI de 18,52.

**Conservation de la viande.** — Parmi les nombreux moyens proposés et employés pour *conserver la viande et les préparations de viande*, ceux qui consistent à empêcher l'accès de l'air sont sans contredit les meilleurs. L'expérience a montré que l'introduction de la viande dans des boîtes de fer-blanc hermétiquement closes, d'après la méthode d'APPERT, remplissait complètement le but. La viande préparée (volailles, ragoûts, etc.), qui dans ce cas doit être aussi cuite que possible, est introduite dans des boîtes en fer-blanc qu'on remplit à peu près complètement; on soude ensuite sur les boîtes un couvercle muni d'un petit trou; par ce trou, on remplit complètement avec de la sauce l'espace resté vide, et enfin on bouche aussi le trou avec de la soudure. Les boîtes sont ensuite placées dans un bain d'eau salée, où on chauffe au-dessus du point d'ébullition de l'eau pendant 1/2 heure à 4 heures, suivant leur grandeur, afin de tuer les micro-organismes présents.

La viande peut être conservée par la *dessiccation* ou par le *salage*. Les indigènes de l'Amérique ont coutume de *dépouiller avec soin de la graisse les provisions de viande* qu'ils emportent avec eux dans les expéditions, de couper la viande dégraissée en minces lanières, qui sont saupoudrées de farine de maïs, afin d'absorber les sucs de la chair, et de faire sécher au soleil ces lanières ainsi saupoudrées en les posant sur des bâtons horizontaux. Il reste une masse flexible et imputrescible, qui est nommé *pemmikan* dans l'Amérique du Nord, *tassajo* dans l'Amérique du Sud,

*biltonque* dans l'Afrique méridionale, *kadyd* ou *kélia* par les Arabes du Sahara; cette masse est roulée et comprimée, et dans cet état elle est facile à transporter; 100 parties de viande de bœuf donnent près de 26 parties de tassajo.

Le *salage* est employé depuis un temps immémorial pour la conservation de la viande. On ajoute généralement au sel marin un peu de salpêtre (et quelquefois aussi du sucre), qui agit comme le sel et qui en outre communique à la viande une couleur rouge vif.

E. VOIGT (1879) a effectué des expériences sur les changements qu'éprouve la viande par le salage. Il a abandonné à elle-même pendant 14 jours de la viande avec 6 p. 100 de sel marin. Le liquide écoulé de 926 gr. de viande donna 22,48 gr. de substance sèche offrant la composition centésimale suivante :

Substances organiques.....	19,88	contenant :
Albumine .....	9,68	
Substances extractives.....	10,19	
Cendre.....	80,12	contenant :
Sel marin.....	71,50	
Acide phosphorique.....	1,56	

Pour conserver les viandes et les préparations de viande, RÜPING (1901) propose de les munir d'une enveloppe capable de résister aussi bien à l'infection et aux agents atmosphériques qu'aux actions mécaniques accidentelles; dans ce but, il commence par stériliser la matière en la plongeant dans l'eau bouillante et il la recouvre ensuite d'un mélange de colle ou de gélatine et de dextrine, après quoi il durcit l'enduit à l'aide d'une solution de formaline à 5 p. 100 environ et dessèche l'objet à 30-40°.

Dans le *fumage* ou *boucanage de la viande*, la chaleur de la fumée joue un rôle important, parce que sous son influence la viande est desséchée; en outre, la fumée renferme de la *créosote*, de l'acide pyroligneux et d'autres substances agissant comme antiseptiques. Bien que les qualités nutritives de la viande fumée soient inférieures à celles de la fraîche, le fumage est cependant sans contredit préférable au salage, parce que dans ce cas il ne se perd rien des éléments de la viande et du liquide musculaire.

[Le fumage de la viande (bœuf, jambon, boudins, andouilles, etc.) est pratiqué sur une grande échelle principalement à Hambourg, où l'on prépare du bœuf fumé. Dans ce but, les quartiers de viande, préalablement salés, sont exposés, pendant environ un mois, dans une chambre où l'on fait arriver de la fumée produite par combustion de copeaux de chêne, de hêtre ou de bouleau bien verts. Le *sauvage* ou *saurissage*, que l'on fait subir aux harengs salés, consiste également à exposer ces poissons à l'action de la fumée de bois; la préparation des harengs saurs a lieu principalement en Hollande, dont les produits sont de beaucoup supérieurs à ceux des ports de la Manche, où cette industrie est également pratiquée.]

Le  *vinaigre* est un excellent moyen pour préserver la viande pendant quelque temps de la putréfaction (viande *marinée*).

Dans ces derniers temps, LAMY a proposé (comme l'avaient déjà fait autrefois BRACONNOT, ROBERT, M. DE DOMBASLE, et d'autres), pour conserver la viande, de la traiter par l'*acide sulfureux*. Des morceaux de viande de 2 ou 3 kg. sont exposés à



l'action du gaz acide sulfureux pendant 10 minutes; si l'on a affaire à des morceaux de 10 kg., on laisse agir l'acide sulfureux pendant 20 ou 25 minutes environ. Les substances traitées par l'acide sulfureux sont exposées quelque temps à l'air, afin que le gaz s'évapore, et ensuite enduites à l'aide d'un pinceau avec une dissolution d'albumine dans une décoction de racine de guimauve, mélangée avec de la mélasse.

On sait généralement qu'une *basse température* constitue un des meilleurs moyens de conservation que nous possédions. Depuis quelques années, on importe d'Australie en Europe de grandes quantités de viandes, qui ont été congelées à l'aide de machines à glace et conservées dans cet état sur les grands navires servant à les transporter.

### ALIMENTS CONCENTRÉS

Depuis quelque temps, on rencontre de plus en plus dans le commerce des aliments concentrés, généralement riches en azote, auxquels les fabricants attribuent des qualités extraordinaires (digestibilité extrêmement facile, pouvoir nutritif énergétique, etc.); quelques-uns sont même destinés à servir d'*aliments populaires* (tropon, etc.), ce qui toutefois ne s'est point réalisé.

COSINERU (1892) a cherché à utiliser pour l'alimentation l'albumine du sang, en la purifiant par l'alcool avec addition d'une petite quantité d'un acide, d'un alcali ou d'un carbonate alcalin et la traitant ensuite par le chlore, le permanganate de potassium ou le peroxyde d'hydrogène. COSINERU ne parvint pas à faire adopter son produit, principalement par suite de difficultés financières, parce que, à cette époque, un pareil aliment ne trouva pas l'accueil, que reçut plus tard (1898), pendant que florissait la thérapeutique alimentaire, le *tropon* de FINKLER (fabriqué par les TROPONWERKE, à Mühleim), qui est préparé avec de la poudre de viande additionnée de farine, d'après un procédé analogue à celui de COSINERU, par traitement avec des acides et oxydation subséquente, afin d'éliminer les principes colorants et odorants. Il y a aussi des mélanges de tropon avec des sels dits physiologiques, des phosphates principalement, ainsi qu'avec de la farine dextrinée, mélanges qui sont livrés au commerce sous les noms de *tropon au sel nutritif* (*Nährsalz-Tropon*) et de *tropon-sana*. — D'après des indications plus récentes de FINKLER (1901), les matières albuminoïdes sont d'abord débarrassées de la gélatine et des substances gélatigènes, par un lavage prolongé avec de l'eau acidifiée et ensuite transformées en albumoses par l'action d'acides ou d'alcalis employés à chaud.

*Préparation des albumoses.* — D'après FINKLER (1901), la teneur en gélatine des substances qui sont surtout employées pour préparer des albumoses, comme, par exemple, la poudre de viande, est extrêmement élevée, elle va dans certaines circonstances jusqu'à 15-20 p. 100. Pour extraire sous forme soluble l'albumine soluble de matières albuminoïdes brutes, il est nécessaire d'éliminer aussi complètement que possible non seulement la gélatine, mais encore les substances collagènes et les autres corps entrant en dissolution lors de la transformation de la matière en albumose, et de n'effectuer la transformation qu'après cette élimination. Dans ce but, la matière à traiter est d'abord, par un long lavage avec de l'eau acidifiée, désagrégée de façon que le liquide dissolvant transforme le tissu collagène en gélatine jusque dans les fibrilles musculaires, même au risque de perdre ainsi une petite

portion de l'albumine. L'élimination de la gélatine ou des substances collagènes est arrivée à son terme lorsque les eaux de lavage ne donnent plus de réaction avec la solution de tanin. En même temps, l'acide employé pour le lavage (acide chlorhydrique ou un autre acide minéral) reste adhérent à l'albumine de la matière primitive, ce qui donne lieu à la production d'acidalbumine, corps dont la formation précède celle de l'albumose. Si maintenant on fait bouillir pendant plusieurs heures au réfrigérant à reflux la matière ainsi préparée, après y avoir ajouté une quantité d'eau convenable, c'est-à-dire dix à vingt fois le poids de la matière brute, ou si on l'expose, dans la solution acide ou additionnée de carbonate de soude ou d'un alcali, à une pression de 1 à 2 atmosphères pendant 1 heure à 1 heure 1/2, toutes les substances albumineuses sont converties en la forme soluble, c'est-à-dire en albumoses. Dans ce traitement, il faut faire attention à ce que la transformation en albumose ne soit pas poussée jusqu'au point de la production des peptones.

Le *soson*, préparé par la EIWEISS- UND FLEISCHEXTRACT-COMPAGNIE, à Altona-Hambourg, est blanc grisâtre, en poudre extrêmement fine, peu volumineuse et insoluble dans l'eau. A l'état sec, il est sans odeur et même après avoir absorbé une petite quantité d'eau il n'offre aucune saveur spécifique. L'analyse a donné, outre 3,3 p. 100 d'eau et 0,85 p. 100 de cendre, 14,71 p. 100 d'azote, soit 92,5 p. 100 d'albumine. Pour le préparer, on élimine de la *poudre de viande*, de la *poudre de sang*, du *gluten* et d'autres substances albuminoïdes les matières odorantes et de saveur désagréable, en les traitant sous pression par l'alcool à une température supérieure au point d'ébullition de ce dernier.

La *somatose* est une viande transformée en albumose, c'est-à-dire une préparation qui, relativement à sa solubilité, tient le milieu entre la matière albuminoïde de la chair inaltérée et la peptone.

Pour préparer, d'après J. SCHÄFER (1901), de la *poudre de poisson sans odeur, ni saveur*, on traite par la vapeur sous pression dans leur humidité propre des poissons écaillés et vidés, puis on les laisse refroidir, on les dessèche et on les réduit en poudre, après quoi on fait bouillir plusieurs fois le produit ainsi obtenu avec de l'alcool contenant de l'acide citrique ou chlorhydrique, afin d'éliminer la matière grasse, la gélatine et les substances minérales; cela fait, on dessèche la matière et on la réduit de nouveau en poudre.

Pour préparer des *peptones exemptes d'albumose et de cendre*, la CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN (1901) sature les solutions de peptone brute par le sulfate d'ammonium, le sulfate de zinc ou un autre agent précipitant l'albumine, après quoi on élimine les derniers restes de celle-ci à l'aide d'acide sulfurique concentré et de sels ferriques. Du liquide filtré, on sépare ensuite au moyen de sels ferriques, en neutralisant l'acide, un précipité de peptonate de fer. Ce dernier est isolé par filtration, puis lavé avec une solution saturée de sulfate d'ammonium et délayé dans de l'eau avec addition d'un peu d'ammoniaque. Le fer et l'acide sulfurique sont séparés par l'hydrate de baryum, et dans le liquide filtré la baryte en excès est précipitée par l'acide carbonique. Le liquide filtré est évaporé dans le vide, le résidu est dissous dans l'acide acétique dilué et précipité par l'alcool.

La *roborine*, substance nutritive préparée avec du sang frais par l'abattoir de Berlin, est essentiellement formée d'hémoglobine. (Voy., pour d'autres préparations de sang, p. 246.)

La *nutrose*, qui est livrée au commerce par les HÖCHSTER FARBWERKE, est une combinaison de caséine et de sodium préparée d'après les indications de LIEBRECHT et RÖHMANN. — 100 gr. de caséine, 2,3 gr. d'hydrate de soude et 3 gr. de chlorure de calcium sont bien triturés ensemble et ensuite bouillis avec de l'alcool. Après expulsion de l'alcool et dessiccation, on obtient une poudre blanche, fine, soluble dans l'eau.

La *caséone*, nommée aussi *plasmone*, est une combinaison de caséine et de sodium, préparée avec de la caséine du lait et du bicarbonate de sodium. Les matières albuminoïdes extraites du lait écrémé sont mélangées avec la quantité de bicarbonate juste nécessaire pour la dissolution et elles sont ensuite traitées, à une température pouvant aller jusqu'à 70°, dans des malaxeuses, dans lesquelles on fait arriver un courant d'acide carbonique, après quoi elles sont pulvérisées. La caséone contient, d'après WINTGEN (1899) :

Eau .....	10,66
Substance azotée.....	70,51
Matière grasse.....	4,40
Sucre de lait.....	4,20
Cendre.....	6,96

Des expériences ont montré que 1 kg. d'albumine digestible coûte sous forme de caséone 11 fr. 25, sous forme de viande 10 fr. 95.

Le *globon* de KORNFIELD est également de la caséine traitée par la soude.

L'*eukasine* est une combinaison ammoniacale de la caséine (préparée, d'après les indications de SALKOWSKI, par MAJERT et EBERS, de Grünau).

La *sanose* est une combinaison ou peut-être seulement un mélange de 80 p. 100 de caséine et de 20 p. 100 d'albumose (elle est préparée à Berlin par la CHEMISCHE FABRIK VORMALS E. SCHERING).

Le *sanatogène*, préparé par BAUER ET C<sup>ie</sup>, de Berlin, se compose de 95 p. 100 de caséine et 5 p. 100 de glycérophosphate de sodium.

Pour obtenir une *combinaison de caséine et d'acide phosphorique soluble dans l'eau*, la CHEMISCHE FABRIK RHENANIA (1904) précipite la solution de la caséine dans l'acide phosphorique dilué au moyen d'un phosphate primaire et, par lavage avec de la solution du phosphate, elle élimine du précipité l'acide en excès. 1 kg. de caséine séchée à l'air ou une quantité correspondante de caséine humide fraîchement comprimée est dissoute à froid ou à une douce chaleur avec 300 gr. d'un acide phosphorique à 25 p. 100 en solution très étendue. A la solution on ajoute un phosphate alcalin primaire jusqu'à ce que la précipitation soit complète et que le liquide filtré soit limpide comme de l'eau. Le précipité est lavé et comprimé.

Pour préparer la caséine du lait sous une forme légère, sèche et poreuse, JUST (1904) prépare une solution alcaline de caséine, qu'il dispose en couches très minces et uniformes sur une surface métallique polie, chauffée à 100-105°. L'eau s'évapore presque instantanément et il reste une mince couche de caséine desséchée que l'on enlève à l'aide d'un couteau ou d'une brosse. Pour préparer une poudre, on fait passer le produit ainsi obtenu à travers un tamis fin.

LES FARBENFABRIKEN BAYER (1900) préparent des *albumoses* en traitant des matières albuminoïdes de toutes sortes, à des températures de 90° à 105°, par des solutions

d'acides organiques, ne contenant pas moins de 2 p. 100, mais pas plus de 4 p. 100 de ces derniers.

Le *sano*, préparé par la SANOGESSELLSCHAFT, de Berlin, serait de la farine d'orge dextrinée par la chaleur et qui aurait subi un commencement de saccharification par l'action d'un ferment. Il contient, d'après AUFRECHT (1898) :

Eau.....	13,72
Substance potéique.....	12,46
Matière grasse.....	1,62
Éléments minéraux.....	1,85
Hydrates de carbone solubles.....	4,07
Cellulose.....	1,43
Amidon.....	64,85

Le *roborat* contient de grandes quantités d'hydrates de carbone en partie dextrinés et on peut y reconnaître nettement au microscope des enveloppes, des débris d'enveloppes de grains. C'est probablement une farine végétale traitée par des agents chimiques. — Le *nutrol* consiste essentiellement en un mélange d'amidon et d'extrait de malt.

VULKAN (1901) procède de la manière suivante pour extraire l'albumine des semences végétales ou de leurs déchets, et surtout de la poudre de graine de cotonnier : Il traite d'abord la matière par des acides ne dissolvant pas l'albumine, tels que les acides sulfurique, azotique ou oxalique, afin de la débarrasser des substances colorantes ou odorantes, et il la lave ensuite avec de l'eau. De la matière ainsi purifiée, il extrait les matières albuminoïdes à l'aide d'acide chlorhydrique fortement étendu et il les précipite en neutralisant la solution. — Les tourteaux d'huile, les lupins peuvent être traités de la même manière.

Pour extraire l'albumine de la levure, BUCHNER (1900) expose, dans un ballon de verre, de la levure purifiée à l'action de vapeurs d'éther ; le contenu des cellules de levure riche en albumine est ainsi séparé. Après filtration, pour séparer les restes de cellules, on étend le filtratum avec de l'eau et on coagule l'albumine par la chaleur, puis on dessèche le coagulum, qui après dessiccation peut être ajouté à des aliments ou employé autrement.

Le *sitogène* est un extrait préparé avec de la levure ; il contient d'après FUSINGER (1901), 25,89 p. 100 d'humidité, 74,11 p. 100 de substance sèche, formée de 13,83 p. 100 de substances minérales (avec 6,14 d'acide phosphorique, 5,16 de soude, 2,44 de potasse et 0,09 d'autres substances minérales), 11,84 p. 100 de substances extractives non azotées et 48,44 p. 100 de substances azotées (avec 0,12 d'albuminates insolubles, 1,43 de combinaisons ammoniacales, 1,68 d'albumoses, 45,21 de bases de la viande, de peptones et de combinaisons analogues). L'échantillon analysé avait la consistance d'un extrait de viande épais. — Relativement à d'autres modes d'utilisation de la levure comme aliment, voy. Fabrication de la bière.

# CHAPITRE X

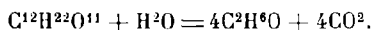
## INDUSTRIES DES FERMENTATIONS

### FERMENTATION ET LEVURE

On désigne sous le nom de *fermentation* le phénomène de la *décomposition des sucres* en alcool et acide carbonique par la *levure*. La dextrose donne d'après l'équation de la décomposition :



51,4 p. 100 d'alcool et 48,9 p. 100 d'acide carbonique; le sucre de canne et la maltose donnent :



PASTEUR (1839) a montré que dans la fermentation il se forme toujours de l'acide succinique et de la glycérine. Dans la fermentation de 100 parties de sucre, 5 parties de ce dernier environ sont employées à la formation de 0,6 partie d'acide succinique et de 3 à 3,5 parties de glycérine, tandis que 1 partie de sucre est employée par la levure pour former de la cellulose, etc. D'après LABORDE, la quantité de la glycérine formée oscille, avec les différentes levures, entre 2,5 et 7,75 gr. p. 100 gr. de sucre décomposé. La majeure partie des levures donne un chiffre moyen de 3 p. 100 de glycérine. La quantité de la glycérine formée croît avec la concentration de la solution sucrée, ainsi qu'avec l'augmentation de l'acidité naturelle par addition d'acide tartrique, et aussi avec la température.

Le ferment alcoolique, la *levure* (*Saccharomyces cerevisiæ*) se sépare pendant la fermentation à la surface du liquide — *levure superficielle* ou *levure haute* — ou se dépose au fond du vase où a lieu la fermentation — *levure basse* ou *levure de dépôt*. La levure superficielle est le ferment des bières légères désignées sous le nom de bières hautes et du levain. La levure de dépôt agit dans la fermentation du vin et de la bière dite basse (bière de garde). Dans la fabrication de l'eau-de-vie, la levure est généralement un mélange de levure superficielle et de levure de dépôt.

**Différentes espèces de levures.** — E.-CH. HANSEN distingue six espèces de levures; les plus importantes sont les suivantes :

*Saccharomyces cerevisiæ* I. C'est une forme vigoureuse d'une levure superfi-

cielle. Les cellules avec ascospores (fig. 905) sont, comme tous les saccharomyces, grisâtres, aussi bien à la lumière transmise qu'à la lumière réfléchi, et plus ou moins sphériques. Leur grandeur varie entre 2,5 et 6  $\mu$ . On en trouve ordinairement 1 à 4 dans chaque cellule mère, et on n'en observe 5 que très exceptionnellement (fig. 905, b). Les parois cellulaires des spores sont ordinairement beaucoup plus évidentes que dans les autres espèces, il est ordinaire que les ascospores d'une même cellule mère aient des dimensions différentes, on a aussi observé fréquemment que la même cellule mère a en même temps développé des ascospores et produit un bourgeon.

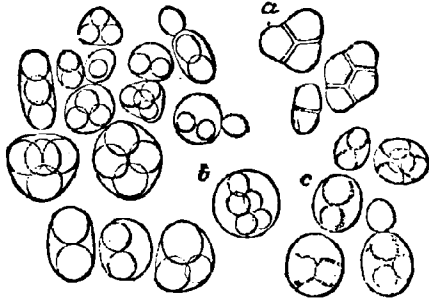


Fig. 905. — *Saccharomyces cerevisiae* I.

La figure 905, c, représente des cellules avec ascospores non développées, c'est-à-dire dans l'état de développement que l'on a choisi pour déterminer combien de temps exige le développement des ascospores, lorsque les cellules végétatives sont soumises dans les conditions décrites à l'influence d'une température déterminée. La figure 905, a, est une forme particulière de développement qui se rencontre fréquemment. Ici, les cellules sont divisées par des cloisons intermédiaires en plusieurs parties, dont chacune peut émettre des bourgeons.

*Saccharomyces Pastorianus* I. On désigne sous ce nom une levure que HANSEN a souvent recueillie dans la poussière de l'air d'une brasserie de Copenhague. Cultivée dans le moût, elle produit une fermentation basse.

Le *Saccharomyces ellipsoïdeus* I (fig. 906) a été recueilli avec d'autres saccharomyces sur des raisins des Vosges. Cultivé dans les moûts de bière et de vin, il développe des cellules qui sont analogues aux dessins que RESS et PASTEUR ont donnés du *Saccharomyces ellipsoïdeus* (le ferment alcoolique ordinaire du vin, de PASTEUR). Le diamètre des spores s'élève à 2-4  $\mu$ .



Fig. 906. — *Saccharomyces ellipsoïdeus* I.

On a en outre observé et décrit une quantité d'espèces ou de variétés et de races, qui se comportent différemment. Ainsi, d'après HANSEN (1890), quelques variétés de levures basses, par exemple, donnent ce que les praticiens nomment de belles fermentations, un chapeau bien développé, de beaux flocons d'écume et une belle clarification, tandis que d'autres ne le font pas. Relativement à l'atténuation et aux propriétés

des levures basses, il y a de grandes différences; la même chose a également lieu pour la saveur de la bière faite, ainsi que pour son odeur, pour le temps pendant lequel elle peut se conserver, etc. Tandis que quelques levures donnent une bière avec une saveur douce, surtout avec une saveur souvent plus douce que celle de la bière correspondante qui a été préparée avec une levure non encore parvenue à maturité, il se trouve au contraire des espèces qui donnent un produit avec une saveur plus forte, quelquefois un peu amère. — La figure 907 montre des cellules de levure basse n° 1 de Carlsberg, telles qu'elles se rencontrent dans le dépôt d'une cul-

ture dans le moût; dépôt qui s'est produit au bout de peu de jours à la température ordinaire dans un ballon à deux cols, ou que l'on trouve dans le dépôt de levure retiré des cuves de fermentation de brasseries, à la fin de la fermentation principale. Entre les cellules rondes et ovales, on en rencontre un grand nombre ayant la forme d'œufs et un très petit nombre avec la forme de saucisses courtes; cette espèce de levure est surtout caractérisée par ses cellules en forme d'œuf, un peu pointues à une extrémité.

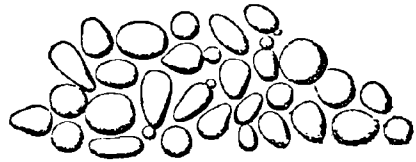


Fig. 907. — Levure basse n° 1 de Carlsberg.

**Préparation de la levure pure.** — La préparation et l'emploi de *levure pure*, indiqués par HANSEN, constituent un progrès important dans le domaine de l'industrie des fermentations.

La figure 908 montre sur une échelle réduite la coupe de la chambre humide employée par HANSEN. La culture est faite sur la face inférieure de la plaque *b* formant couvercle; *c* est la paroi latérale de la chambre et *d* est une couche d'eau qui se trouve sur son fond, afin d'empêcher la dessiccation. Tous ces objets doivent être passés dans une flamme de gaz ou d'alcool, ou mieux enveloppés dans plusieurs couches de papier à filtrer et ensuite stérilisés dans une étuve (à 150° pendant 2 heures). Le bord supérieur de l'anneau qui forme les parois latérales de la chambre humide doit être enduit de vaseline<sup>1</sup>. On a tout préparé un bain-marie chauffé à 30-33°, ainsi qu'un support pour y placer les ballons de CHAMBERLAND (fig. 909). On a besoin de deux ballons semblables (de chacun 30 cm<sup>3</sup> environ de capacité), remplis à moitié de gélatine nutritive. Leur surface extérieure est

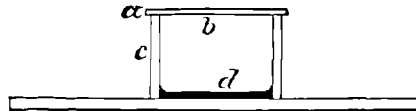


Fig. 908. — Chambre humide de Hansen.

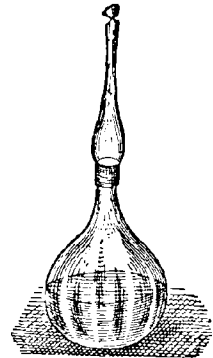


Fig. 909. — Ballon de Chamberland.

passée dans la flamme et ils sont ensuite placés sous une cloche jusqu'au moment de leur emploi. Ils sont fermés au moyen d'un capuchon en verre, dont le tube effilé est rempli de coton stérilisé. Comme liquide nutritif, on prend une solution à 5 p. 100 de gélatine dans du moût houblonné limpide (à environ 14 p. 100 Balling).

Pour l'établissement de *cultures pures*, on chauffe avec précaution les ballons contenant la gélatine nutritive, jusqu'à ce que leur contenu soit devenu liquide, et ensuite on les place dans le bain-marie. Ayant choisi des cellules jeunes et végétant vigoureusement, on les étend dans un ballon avec de l'eau stérilisée, jusqu'à ce que celle-ci soit légèrement troublée; on agite le ballon, afin d'y disséminer les cellules aussi uniformément que possible, avec une baguette de verre on prend quelques gouttes du mélange et on les examine au microscope. On se sert d'un faible grossis-

1. Pour fixer l'anneau, on se sert d'une solution de gélatine dans l'acide acétique cristallisable, mélangée avec du bichromate de potassium.

sement, de façon à pouvoir encore distinguer les cellules des autres petits corps qui les accompagnent. Ce premier examen microscopique a pour but de permettre d'apprécier la richesse du mélange en cellules. Après avoir suffisamment agité ce dernier à plusieurs reprises, on y plonge un fil de platine stérilisé et on le transporte rapidement dans un des ballons contenant de la gélatine nutritive. La température de la gélatine ne doit pas dépasser 35°; il suffit qu'elle se maintienne liquide. Si l'examen microscopique a montré que le mélange aqueux est riche en cellules, on n'y plonge que très peu le fil de platine (de 2 mm. environ); dans le cas contraire, on l'enfonce plus profondément.

Après avoir agité la gélatine ensemencée, afin que les cellules se disséminent aussi uniformément que possible, on en prend quelques gouttes avec une petite baguette de verre et on les examine au microscope. Pour plus de sûreté, on doit faire deux préparations; si toutes deux donnent le même résultat, on peut admettre que les cellules sont également disséminées et que l'on a obtenu des échantillons moyens. Ensuite, il faut encore déterminer si la gélatine a reçu ou non une quantité convenable de cellules; si à ce point de vue on commet une grosse erreur, tout travail ultérieur est inutile. Pour que les cellules soient disséminées dans la gélatine de façon que l'on puisse obtenir avec certitude des cultures pures, il faut que les colonies qui se forment plus tard, aient suffisamment de place pour qu'elles ne puissent pas se fondre les unes dans les autres, ou du moins pour que cela n'arrive pas souvent. Pour opérer avec certitude, il faut prendre les gouttes de même grosseur, de même forme, etc. que celles que l'on emploiera plus tard; on les dépose sur un porte-objet ordinaire ou mieux un porte-objet sur lequel on a tracé à l'aide du diamant un certain nombre de carrés. Ces carrés fournissent des points de repère pour l'examen microscopique, qui est ainsi rendu plus facile et plus sûr. Si le contrôle montre que l'on a ensemencé pas assez ou trop de cellules, on ajoute dans le premier cas plus de cellules et dans le second plus de gélatine nutritive, - mais les quantités à ajouter doivent être préalablement calculées. Si l'on trouve, par exemple, que le mélange contient deux fois plus de cellules qu'on ne l'a voulu, on obtient la solution convenable en ajoutant autant de gélatine qu'il y en a déjà. On porte ensuite rapidement une petite portion de gélatine nutritive ensemencée sur les lamelles de verre destinées à former le couvercle de la chambre humide et on recouvre celles-ci immédiatement avec une petite cloche. La gélatine doit naturellement être toujours maintenue liquide au bain-marie et les cellules disséminées uniformément par agitation, en évitant toutefois qu'il se forme de la mousse. A la température ordinaire de l'appartement, la gélatine (environ 5 p. 100 de gélatine dissoute dans du moût houblonné limpide à 14 p. 100 Balling) est habituellement figée au bout d'un quart d'heure à peine. Si l'on met la gélatine à l'état liquide sur la lamelle de verre et si on ne doit renverser celle-ci qu'après que la gélatine est figée, c'est parce que l'on peut alors, facilement et sans crainte de troubler la culture, fixer la lamelle sur le bord de l'anneau de la chambre humide enduit avec de la vaseline. Dès que la gélatine est figée, on met donc la lamelle en place, en plaçant en dessous la face portant la culture. En pressant avec précaution sur les points du verre qui touchent l'anneau, on fait en sorte de rendre l'union complète, de façon que la chambre n'ait aucune communication avec le milieu ambiant. Lorsque les chambres sont prêtes, on les examine à un faible grossissement. On doit s'assurer si les taches végétatives mar-



quées d'une manière quelconque, qui plus tard doivent servir pour l'établissement de cultures en grand, sont réellement des cultures tout à fait pures, c'est-à-dire si chacune d'elles provient d'une cellule unique.

Le travail exécuté depuis le commencement de l'expérience jusqu'ici exige pour un expérimentateur un peu exercé trois heures environ. Maintenant on place les chambres humides dans une étuve chauffée à 24-25°. A défaut d'étuve, on peut les abandonner à la température ordinaire du local où elles se trouvent. Si l'on a un microscope libre, on peut aussi visser une chambre sur la platine de celui-ci et mettre au point de façon que l'on puisse voir nettement la cellule dont on veut employer la végétation; on peut alors très facilement suivre pas à pas les progrès de celle-ci. Dans les conditions indiquées, les taches végétatives, qui sont visibles à l'œil nu, se développent en deux ou trois jours, suivant que les cultures sont exposées à 24-25° ou à la température ordinaire du local. Avec les saccharomycètes les taches végétatives ont la forme et la grosseur de toutes petites têtes d'épingles et une couleur jaune grisâtre clair; çà et là, elles ont l'apparence de la cire; leur surface peut être mate ou un peu brillante; le bord vu à un faible grossissement est assez nettement limité ou inégal. Les colonies de *Mycoderma vini* et de *Mycoderma cerevisiæ*, ainsi que celles de quelques espèces voisines, sont, lorsqu'elles sont complètement développées, d'un gris tout à fait clair, avec une surface mate et étalées comme une pellicule, offrant souvent la forme conchoïdale. Tant qu'elles sont couvertes de gélatine, elles ressemblent aux taches des saccharomycètes. Dans la couche de gélatine d'une des lamelles de verre il peut se développer 60 taches végétatives et c'est pour cela que, même lorsqu'on n'en emploie que la moitié, ce qui arrive quelquefois, une seule chambre est suffisante pour un grand nombre de cultures pures.

Pour transporter les cultures pures dans le liquide nutritif, l'air doit être très pur et très tranquille, et les appareils complètement stérilisés. On doit avoir sous la main une couple de pinces et de fils de platine passés dans la flamme, et en outre, si l'on doit employer plus d'une des colonies de la même lamelle de verre, un nombre correspondant de petites cloches avec leurs plaques de verre. Pour la culture, dans un liquide nutritif, on se sert ordinairement du ballon à deux cols de PASTEUR (1/8 de litre, fig. 910) avec moult houblonné stérilisé (à environ 14° Balling). Le tube mince est fermé à sa pointe avec un bouchon d'amiante; sur le tube droit est adapté un bout de tube en caoutchouc, qui est fermé avec un bouchon de verre. Si l'on ne doit obtenir qu'une culture pure d'une seule espèce, on emploie 4 ou 5 de ces ballons.

Ce grand nombre a pour but de mettre l'expérimentateur en état d'exercer une sorte de contrôle, en lui permettant de comparer les végétations développées dans les ballons, et de s'assurer que ce sont bien les cellules ensemencées qui se développent. Ainsi, il peut arriver qu'un des ballons soit envahi par un organisme étranger ou qu'il ne s'y développe aucune végétation, par exemple, si le fil de platine employé pour l'ensemencement était trop chaud. Les chambres sont examinées au microscope; on recherche les végétations, de l'origine desquelles

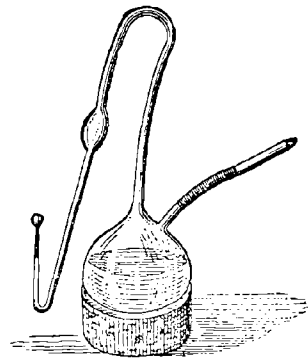


Fig. 910. — Ballon de Pasteur.

on s'est assuré, de façon à être certain que les colonies à employer proviennent chacune d'une cellule unique. Ensuite, à l'aide d'un petit pinceau et un peu de couleur blanche on limite sur la lamelle de verre les colonies choisies. Cela fait, on sépare une lamelle de verre de l'anneau auquel elle adhère et on la retourne, de façon que les taches se trouvent sur sa face supérieure, et en la posant, si c'est possible, sur un fond noir, afin que les taches apparaissent avec plus de netteté. A l'aide d'une pince, on prend de la main droite un fil de platine et après l'avoir passé rapidement dans une flamme de gaz ou d'alcool on l'appuie sur les taches marquées. Si l'on doit prendre sur la lamelle plusieurs échantillons, il faut naturellement à chaque fois couvrir celle-ci avec une petite cloche. Avec la main gauche, on enlève le tube en caoutchouc du ballon de PASTEUR et à l'instant on introduit à l'aide de l'autre main le fil de platine dans l'orifice du tube, où on le laisse tomber. Maintenant, on incline le tube juste assez pour que le liquide ne s'écoule pas, et en même temps on l'introduit dans la flamme, pendant qu'on le recouvre avec le tube en caoutchouc. Les ballons sont placés dans une étuve chauffée à 25-28°. Au bout de deux jours, le liquide est ordinairement en pleine fermentation et il s'est formé une assez grande quantité de levure; à la condition que, pendant le transport des cellules dans les ballons, on ait évité tout contact avec des corps étrangers, chaque ballon contiendra alors une *culture pure*. On prend ensuite dans chaque ballon avec les plus grandes précautions un échantillon, que l'on examine au microscope. Les ballons dont les cellules sont semblables entre elles contiennent aussi généralement les mêmes espèces. Seulement, il ne faut pas oublier que les différences qui peuvent se rencontrer dans les conditions indiquées sont ordinairement très faibles, qu'il faut un œil très exercé pour les reconnaître.

Pour obtenir de grandes quantités de *levure pure*, on remplit d'air comprimé à 3 ou 4 atmosphères, à l'aide de la pompe *t, u* (fig. 911) et par le tube *s*, le réservoir *C*,

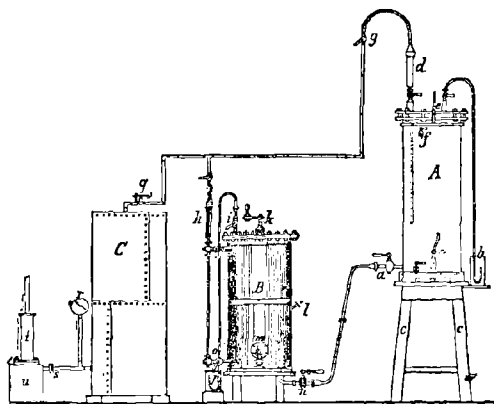


Fig. 911. — Appareil pour la préparation de la levure pure.

muni de la soupape de sûreté *q*, et du manomètre *r*. On stérilise le cylindre à moût *A* avec de la vapeur en tension, qui chasse l'air par le tube *b*, et ensuite on laisse rentrer l'air par le robinet *g* et le filtre de colon *d*. Le moût est introduit bouillant dans le cylindre *A*. On le refroidit ensuite avec de l'eau froide tombant sous forme de pluie du tube circulaire *e*; on fait arriver par le filtre *d* les quantités d'air nécessaires pour l'aéragé. Le cylindre à fermentation *B* est stérilisé de la même manière que le cylindre à moût; il a un filtre *h* semblable à *d*, un tube de verre *o*,

permettant d'observer le niveau du liquide, un petit tube *l* pour l'introduction de la levure pure et la prise d'échantillons. La levure n'est ajoutée qu'une seule fois, l'appareil travaille ensuite une année ou plus, comme on veut. Le robinet de vidange *m* est disposé de façon que le liquide lui-même assure le nettoyage

et qu'aucune infection ne puisse se produire de l'extérieur, seulement il faut que l'intérieur soit sous pression. Par le tube *a*, *n*, qui met les deux cylindres en communication, on fait passer le moût de A en B. Aussitôt qu'il est arrivé dans le voisinage du petit tube *l*, on ferme le robinet *n*, et après avoir ajouté la levure, on remplit B jusqu'à la marque, qui est tracée à la partie supérieure du tube de verre *o*, on agite et 220 litres de moût stérile sont de cette manière mis en fermentation avec de la levure absolument pure. Environ 10 jours après, la bière est soutirée par le robinet *m*. Pendant cette opération, on laisse entrer l'air par le filtre *h*. Dès qu'il coule un peu de lie, on s'arrête, on ajoute du moût, on agite et l'on soutire de ce mélange de moût et de levure 27 litres. On ajoute encore du moût, on agite de nouveau et l'on soutire encore 27 litres du dernier mélange. Les mesures sont indiquées par des traits sur le tube de verre *o*. Dans les 54 litres ainsi obtenus on a de la levure pour mettre en fermentation 8 hectolitres de moût. Le reste de levure qui se trouve dans le cylindre suffit pour mettre de nouveau en fermentation 220 litres de moût, et on continue ainsi sans interruption.

[L'appareil imaginé par FERNBACH (fig. 912) se compose, d'après E. KAUSER<sup>1</sup>, de trois vases cylindriques en cuivre, étamés intérieurement : le vase producteur de levure, le stérilisateur et le collecteur de levure; la fermeture de ces vases est partout hermétique et l'appareil fonctionne d'une façon continue. Au fond du vase producteur se trouve une boîte plate dont le couvercle est percé de petits trous et dont l'intérieur est en communication avec l'air extérieur au moyen d'un tube à coton. Deux autres tubes pénètrent dans ce vase, l'un (le tube à levure) descendant jusqu'au fond, l'autre (le tube à bière) jusqu'à une certaine hauteur; ce vase est également muni d'un indicateur de niveau et d'un thermomètre, d'une tubulure pour ensemençer la levure, et d'un ajutage permettant de faire ruisseler de l'eau le long de ses parois. Le stérilisateur offre beaucoup de ressemblance avec le producteur. Le collecteur est muni de trois tubulures, D, F et V. Le travail avec cet appareil est effectué de la manière suivante :

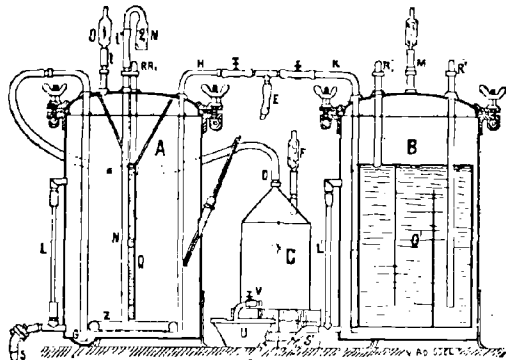


Fig. 912. — Appareil de Farnbach pour la préparation de la levure pure.

Après avoir muni le tube inférieur *s* d'un bout de tube en caoutchouc et fermé celui-ci avec un bouchon de verre, on verse du moût bouillant dans les vases A et B, on met les couvercles en place et on les serre fortement à l'aide de pincés à vis servant à les fixer. On réunit les tubes P et D et les tubes H et K au moyen de tubes en caoutchouc. Tous les orifices étant bouchés par des baguettes de verre, on fait passer un courant de vapeur et dès que celle-ci sort en un jet continu par le tube F, on adapte sur cet orifice un filtre à coton stérile, dont le bord inférieur a été préalable-

1. *Les levures*, Paris, MASSON ET C<sup>ie</sup>.

ment passé dans une flamme. On supprime le passage de la vapeur à travers P, D à l'aide d'une pince, puis on enlève le tube adducteur de vapeur de A, on place une pince sur le caoutchouc de V et on adapte dans ce dernier un bout de tube U, coupé obliquement. On enlève la pince qui est sur le tube F, on adapte ensuite le tube de vapeur sur E et on fait passer celle-ci; au bout de quelques instants, on met une pince sur le caoutchouc du côté de l'orifice H. La vapeur passe alors par K et porte peu à peu le liquide de B à l'ébullition. Quand la vapeur sort depuis quelques instants en jet continu par le tube M, on l'arrête en plaçant une pince sur le tube en caoutchouc K et en même temps sur M un tube, en prenant les mêmes précautions que pour F. On retire alors le tube qui amène la vapeur en E et on le remplace par un bouchon de verre passé dans une flamme. On fait passer la vapeur par N et lorsqu'elle sort en jet continu, par  $\alpha$ , on arrête la vapeur en plaçant une pince sur N, et immédiatement on met sur O un tube à coton et à la partie supérieure de N on remplace le tube de vapeur par un tube à coton recourbé et on enlève la pince qui serre le caoutchouc de N.

Lorsque l'appareil est refroidi, onensemence par l'orifice O, et immédiatement on fait passer un courant d'air pendant une heure, en adaptant sur O un tube en caoutchouc communiquant avec une trompe à eau, opération que l'on peut répéter à certains intervalles ou faire marcher sans interruption suivant que la levure exige une aération intermittente ou continue. Lorsque la levure s'est bien déposée, on siphonne la bière et on fait passer la levure dans le collecteur C, à l'aide de la trompe, et on la recueille par l'orifice V.]

D'après BENDIXEN (1899), le vase à fermentation A (fig. 913) servant à la multi-

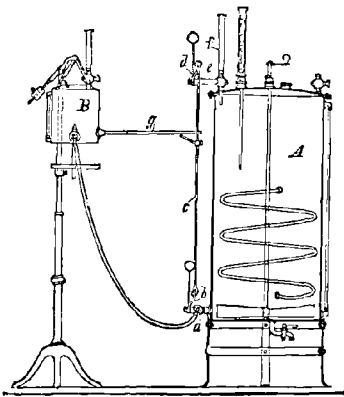


Fig. 913. — Appareil de Bendixen pour la préparation de la levure pure.

plication de la levure est mis en communication avec le vase à levure mère B, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc et du robinet  $a$ . Le robinet  $a$ , est relié au moyen du levier  $b, c, d$  au robinet  $e$  du filtre à air  $f$  de telle façon que les deux robinets fonctionnent en même temps et de telle sorte que quand l'un se ferme l'autre s'ouvre. Sous l'influence de la pression de l'acide carbonique produit par la fermentation, de la levure mère est refoulée du récipient A dans le récipient B. Lorsque le vase B est plein, il s'abaisse et agit alors, par l'intermédiaire de la tige  $g$  et du levier  $b, c, d$ , sur les robinets  $a$  et  $e$ , de façon que  $e$  est ouvert, tandis que  $a$  est fermé. L'acide carbonique se dégage alors par le robinet  $e$ , après quoi le récipient A peut être

vidé. — BARRET (1900) recommande comme vase à fermentation un récipient avec plateaux superposés.

A l'aide de ce procédé de culture de levure pure, on parvient à obtenir notamment pour la vinification (p. 614), la fabrication de l'alcool (voy. p. 697) et celle de l'alcool des levures industrielles avec des propriétés tout à fait spéciales.

Les théories de la fermentation de STAHL, de LIEBIG, de PASTEUR, de NÄGELI et d'autres appartiennent à l'histoire. D'après les recherches de BUCHENER (1898), la

décomposition du sucre en alcool et acide carbonique doit être considérée comme un dédoublement produit par un *enzyme*, désigné sous le nom de *zymase*. La fermentation ne dépend pas de l'*activité vitale* de la levure, elle est produite même par la levure morte. En déchirant les cellules de la levure vivante et les soumettant à une forte pression, on peut en extraire un suc exempt de cellules, produisant la fermentation, qui même après stérilisation est encore actif. En introduisant du suc de levure fraîchement exprimé, dans un mélange d'alcool et d'éther, on peut aussi transformer à l'état sec les éléments solides sans altérer le pouvoir ferment, c'est-à-dire sans perte de zymase active.

Les solutions de sucre concentrées ralentissent les fermentations, soit directement, soit par l'alcool formé. Les chiffres groupés dans le tableau suivant montrent que la fermentation devient de moins en moins active, à mesure que la *concentration* augmente :

TENEUR EN SUCRE DE LA SOLUTION P. 100	POIDS TOTAL DU SUCRE DISSOUS GR.	TENEUR EN ALCOOL APRÈS FERMENTATION AVEC 10 GR. DE LEVURE P. 100 EN VOL.	TENEUR EN ALCOOL APRÈS LA FERMENTATION P. 100 EN POIDS	POIDS TOTAL DE L'ALCOOL FORMÉ GR.	SUCRE DÉCOMPOSÉ PAR FERMENTATION GR.
30	120	15,40	12,48	24,92	92,7
50	200	7,65	6,18	24,72	45,9
60	240	4,20	3,36	13,44	24,9
70	280	1,00	0,80	3,20	5,9

En vases clos, la pression de l'acide carbonique qui se dégage dans la fermentation s'élève au-dessus de 12 atmosphères.

La température la plus favorable à la fermentation est entre 20° et 30°; les températures extrêmes auxquelles la fermentation peut encore se développer sont 0° et 60°.

L'*oxygène* ou l'aération favorise pour quelques levures l'énergie de multiplication et le pouvoir ferment, pour d'autres l'aération est nuisible.

D'après ORTLOFF (1900), l'énergie de multiplication des cellules est un peu entravée par l'acide carbonique; le pouvoir de multiplication est aussi entravé par l'acide carbonique. L'énergie fermentative est également gênée par l'acide carbonique. Le pouvoir ferment est au contraire beaucoup accru par l'acide carbonique dans presque tous les cas. La cellule isolée dans un courant d'acide carbonique forme presque toujours plus d'alcool que dans la fermentation ordinaire. De même, dans la fermentation au milieu d'un courant d'acide carbonique, il est formé par la cellule isolée plus d'acide que dans la fermentation ordinaire.

D'après WEHMER (1901), l'acide lactique ne retarde en général le bourgeonnement et la fermentation qu'au-dessus de 1 p. 100; les moûts peuvent même avec une addition de 1 à 2 p. 100 entrer encore spontanément en fermentation (avec un abondant développement de levure), mais 7 à 8 p. 100 produisent déjà dans des conditions favorables des perturbations notables.

Une solution de glucose ne fermente plus, d'après REGNARD (1889), lorsqu'on y a

ajouté 20 p. 100 d'alcool méthylique, 15 p. 100 d'alcool éthylique, 10 p. 100 d'alcool propylique, 2,5 p. 100 d'alcool butylique, 1 p. 100 d'alcool amylique, 0,2 p. 100 d'alcool caproylique, 0,1 p. 100 d'alcool caprylique.

D'après BIERNACKI (1891), tous les agents antiseptiques en grande quantité arrêtent la fermentation. Les désinfectants les plus énergiques, comme le sublimé et le thymol, peuvent aussi accélérer le plus la fermentation. La concentration la plus faible empêchant la fermentation et la concentration la plus forte l'accélération sont différentes avec les différents agents. Comme la quantité d'un toxique pour la levure favorisant la fermentation est proportionnelle à la quantité de la levure, il est possible qu'à toute concentration d'un toxique la fermentation puisse être accélérée :

	CONCENTRATION LA PLUS FAIBLE EMPÊCHANT LA FERMENTATION	CONCENTRATION LA PLUS FORTE ACCÉLÉRANT LA FERMENTATION
Sublimé.....	1 : 20 000	1 : 300 000
Permanganate de potassium.....	1 : 10 000	1 : 100 000
Brome.....	1 : 4 000	1 : 50 000
Thymol.....	1 : 3 000	1 : 20 000
Acide benzoïque.....	1 : 2 000	1 : 10 000
Acide salicylique.....	1 : 1 000	1 : 6 000
Quinine.....	1 : 400	1 : 80 000
Carbol.....	1 : 200	1 : 1 000
Acide sulfurique.....	1 : 100	1 : 10 000
Acide borique.....	1 : 25	1 : 8 000

Dans la fermentation de 100 kg. de sucre par la levure elliptique, il se forme, d'après CLAUDON et MORIN :

Aldéhyde.....	traces
Alcool éthylique.....	50 615 gr.
Alcool propylique normal.....	2 —
Alcool isobutylique.....	1,5 —
Alcool amylique.....	51 —
Éther cœnanthique.....	2 —
Isobutyglycol.....	158 —
Glycérine.....	2 120 —
Acide acétique.....	205,3 —
Acide succinique.....	452 —

L'absence de l'alcool butylique normal et de l'acide butyrique, qu'ORDONNEAU (1886) a constatée dans le *cognac*, mérite d'être signalée. Le produit de la distillation d'un *cognac* renfermait :

Eau.....	18,5
Alcool éthylique.....	10,5
Alcool propylique.....	8,3
Alcool isobutylique.....	3,2
Alcool butylique normal.....	34,5
Alcool amylique.....	24,1
Essences, alcools supérieurs.....	0,9

L'huile de fousel du cognac examiné contenait par suite en réalité de l'alcool butylique, ainsi que 117,4 gr. d'acide butyrique par hectolitre de cognac. D'après les expériences de MORIN et CLAUDON, cet acide butyrique provient d'une fermentation secondaire produite par le *Bacillus butyricus*, par lequel l'alcool butylique normal est transformé en acide butyrique. Si l'on compare les quantités des alcools supérieurs (l'alcool butylique excepté) du cognac et de l'alcool obtenu par fermentation du sucre au moyen de la levure elliptique, on trouve par hectolitre d'alcool à 100 p. 100 :

	Cognac.	Produit de la fermentation du sucre avec la levure elliptique.
Alcool propylique.....	48,1	3,1
Alcool isobutylique.....	18,5	2,4
Alcool amylique.....	139,5	80,0
	206,1	85,5

La levure elliptique fournit donc beaucoup moins d'huile de fousel que le cognac de 25 ans soumis à l'analyse.

LINET (1891) a pris 420 litres de moût, pour la préparation desquels on avait employé 8 kg. de maïs, 8 kg. de seigle et 8 kg. de malt d'orge par hectolitre de moût, il les a acidifiés avec de l'acide sulfurique (26 gr. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> par litre) et les a mis en fermentation dans une cuve couverte avec 750 gr. de levure. La fermentation dura 38 heures et se passa normalement; pendant ce temps, la température monta de 20° à 27° et revint ensuite à 20°. L'analyse des échantillons donna les résultats suivants :

PÉRIODES DE LA FERMENTATION	ALCOOL ORDINAIRE DANS 100 LITRES DE MOÛT LITRES	ALCOOLS SUPÉRIEURS DANS 100 LITRES DE MOÛT CM <sup>3</sup>	ALCOOLS SUPÉRIEURS PAR 100 LITRES D'ALCOOL ORDINAIRE CM <sup>3</sup>
De 0 à 14 heures.....	1,84	6,62	0,36
De 14 à 20 — .....	1,60	8,69	0,54
De 20 à 38 — .....	2,83	25,13	0,88
24 heures après la fermentation.	0,28	39,82	14,07

D'autres expériences ont montré que les alcools supérieurs ne sont pas en majeure partie les produits normaux de la fermentation alcoolique, mais proviennent d'organismes microscopiques.

**Levure pressée.** — Dans la fabrication de la levure, le moût doit être riche en substances albuminoïdes facilement absorbables par la petite plante. On démêle du malt d'orge concassé avec du seigle moulu et de l'eau, on chauffe à 60° et on abandonne le tout au repos jusqu'à saccharification complète, c'est-à-dire pendant 1 heure environ. Maintenant, on ouvre le vase de façon qu'il y tombe le ferment lactique qui se trouve dans l'air de toute brasserie. A 38-45°, la fermentation lactique se déclare rapidement, et en même temps a lieu la transformation en peptones des matières albuminoïdes par la peptase contenue dans le malt. Lorsque, au bout

de 20 à 24 heures, la teneur en acide lactique s'élève à 1-1,5 p. 100, on refroidit à 18-20°, on ajoute de la levure et on laisse fermenter. Du liquide en fermentation on enlève la levure à l'aide d'une écumoire, on la passe à travers une toile de lin ou un tamis et on la reçoit dans de l'eau froide, où on la laisse se déposer. Le dépôt est pressé jusqu'à ce qu'il forme une pâte malléable, que l'on mélange ordinairement avec 4 à 10 p. 100 (quelquefois même 24 p. 100) de fécule de pommes de terre, pour la mieux déshydrater. Quelquefois, on élimine l'eau de la levure pressée en plaçant celle-ci sur des corps absorbants (briques poreuses ou plaques de plâtre), ou en la turbinant ou enfin en la soumettant à l'action de filtres-presses. 100 kg. de seigle, y compris le malt nécessaire, donnent environ 15 à 16 kg. de levure pressée (voy. *Alcool*).

D'après BÜCHELER (1901), les sels à acides organiques qui se trouvent dans le moût de pommes de terre sont utilisés pour la production d'un substratum de fermentation ne contenant que des acides organiques. Au moyen d'une addition d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique variant dans certaines limites, on produit une décomposition des acides organiques du moût-levain, l'acide minéral ajouté s'unit avec les bases en formant des sels, et les acides organiques restent libres. L'addition de l'acide sulfurique ou phosphorique doit être ménagée de façon qu'il n'y ait jamais d'acide minéral libre dans le moût-levain, ce dont on peut s'assurer au moyen du violet de méthyle. Le degré d'acidité très bas ainsi obtenu ne doit être produit que par les acides organiques rendus libres.

Deux procédés sont en usage pour la préparation de la *levure pressée avec les céréales*. D'après l'ancien procédé, à l'aide duquel est préparée la levure dite viennoise, la levure-mère est ajoutée directement au moût saccharifié et acidifié et une fois la fermentation achevée, la levure qui s'est rassemblée à la surface du moût est recueillie, tamisée, lavée et pressée. La levure viennoise est la plus chère et elle est importée en grandes quantités surtout en Angleterre. Elle ne part pas aussi rapidement que la levure préparée avec aération, mais la fermentation est très soutenue et elle fait bien lever les pâtes. Le second procédé, d'après lequel la levure est préparée *avec aération*, donne des rendements beaucoup plus grands, la levure part plus rapidement, mais la fermentation n'est pas aussi soutenue qu'avec la levure viennoise. Pour la culture de cette espèce de levure, le moût peu concentré est, après saccharification et acidification, refroidi au point convenable, puis aéré dans des cuves très profondes par insufflation d'air stérilisé et il est ensuite mis en levain. La fermentation s'accomplit avec un vif bouillonnement, elle est achevée au bout de peu de temps, et la levure pure se dépose au fond de la cuve, où elle est pressée après soutirage du moût et ensuite extraite de la cuve. Indépendamment de ces deux sortes de levures pures, on emploie aussi beaucoup un mélange des deux; ces trois sortes de levures sont livrées au commerce mélangées avec des quantités variables de fécule de pommes de terre et parfois aussi avec de la levure de bière<sup>1</sup>. La qualité d'une levure pressée dépend de son pouvoir ferment et de l'énergie avec laquelle elle commence la fermentation.

1. Les fabriques allemandes de levure pressée livrent chaque année 24 000 tonnes environ de ce produit.



## PRÉPARATION DU VIN, DU CIDRE ET DU POIRÉ

## PRÉPARATION DU VIN

Le *vin* est une boisson alcoolique, qui est obtenue par fermentation du jus de raisin. Dans une acception plus générale, on met au nombre des vins tout liquide alcoolique produit par fermentation d'un jus de fruits (pommés, poires, etc.).

**La vigne et le raisin.** — La *vigne* prospère sur le continent européen jusqu'au 50° degré de latitude nord, et cultivée dans des conditions particulièrement favorables elle donne encore du vin potable jusqu'aux 51° et 52° degrés (Meissen et Dresde, Grüneberg, Crossen, Guben). Elle exige une température annuelle moyenne de 10° à 11° et une température moyenne estivale de 18° à 20°. Un climat avec des hivers rigoureux et des étés chauds est plus favorable pour la culture de la vigne qu'un climat avec des hivers et des étés tempérés. L'Angleterre avec une température moyenne annuelle de 11° est par suite tout à fait impropre à la culture de la vigne. — Les raisins préparés par dessiccation, de manière à ce qu'ils puissent se conserver pendant longtemps, portent le nom de *raisins de Damas* et de *raisins de Corinthe*.

La formation du sucre dans les raisins commence de bonne heure, et à mesure que la teneur en sucre augmente, l'acide diminue. En même temps qu'à lieu cette diminution, les éléments minéraux éprouvent une augmentation toujours croissante. Comme les raisins renferment d'autant plus de sucre qu'ils sont plus mûrs, et qu'ils donnent un vin d'autant plus riche en alcool qu'ils renferment plus de sucre, la *récolte des raisins* (les vendanges) ne doit avoir lieu que lorsque les baies sont aussi mûres que possible. [En France, les vendanges se font du 8 au 20 septembre dans les départements du Midi, du 20 au 30 septembre dans ceux du Centre et au commencement d'octobre dans la région plus au Nord. Pour faire certains vins, comme le muscat de Rivesaltes, celui de Tokay, les vins liquoreux d'Espagne, on laisse le raisin se faner sur le cep; à Arbois et à Château-Châlon (Jura), on ne vendange qu'à la fin de décembre.]

Les raisins sont ou ne sont pas égrappés. L'*égrappage* (ou dérapage) s'effectue soit avec la main seule, soit avec une claie d'osier, dont les interstices sont larges de 18 à 20 mm., et à travers lesquels on laisse tomber les baies détachées dans une cuve sous-jacente, ou bien à l'aide de la râpe, qui est une grille en bois ou en laiton, dont les barreaux sont à angle aigu en dessous, et entre lesquels se trouvent des intervalles qui peuvent laisser passer les baies et non la rafle, ou enfin à l'aide d'une fourche consistant en un morceau de bois long de 50 à 60 cm., qui en son milieu se partage en trois doigts. Les rafles contiennent beaucoup d'acide tannique, aussi doit-on généralement recommander de séparer toutes les baies de leur pédicule avant de les écraser, même pour les vins rouges, afin que ceux-ci soient plus moelleux et puissent être bus plus vite. Dans quelques cas isolés, lorsque les baies renferment trop peu d'acide tannique et trop d'éléments muqueux, on doit conseiller de ne pas séparer les baies de la rafle; les vins se clarifient alors plus facilement et plus rapidement, et se conservent mieux.

**Foulage des raisins.** — Les baies encore adhérentes aux rafles ou séparées de celles-ci sont écrasées (*foulage des raisins*); elles sont ainsi ouvertes et le jus qu'elles renferment est mis en liberté. Ordinairement, on commence d'abord par les écraser et ce n'est que plus tard qu'on les presse. L'écrasage ou foulage, pratiqué quelquefois immédiatement dans la vigne elle-même, s'effectue dans une cuve, par foulage avec un pilon de bois, au moyen de meules ou à l'aide des pieds. On peut aussi se servir avec avantage pour le foulage des raisins d'un écraseur composé de deux cylindres cannelés, placés à une certaine distance l'un de l'autre, que l'on peut faire tourner en sens contraire à l'aide d'une manivelle (voy. la figure 916, p. 617). Si l'on veut séparer immédiatement le jus obtenu (*moût*) des rafles, des pépins et des pellicules, on emploie une cuve percée de trous au fond et sur les côtés, dans laquelle restent les rafles et les pellicules, lorsque le jus s'est écoulé. La cuve à fouler peut être disposée au-dessus de la cuve à fermentation. Il faut faire attention à ce que toutes les baies soient ouvertes et écrasées, afin de mettre tout le jus en liberté et de le disposer à entrer en fermentation spontanée. Si le moût doit fermenter sur les rafles et les pellicules, on laisse le tout ensemble et l'on ne sépare le jus des rafles que lorsque la fermentation est plus ou moins avancée. Lorsque le jus a fermenté seul, le moût donne un vin moins coloré, d'une saveur plus franche, mais se conservant moins bien. Si on laisse fermenter le moût avec les pellicules, le vin se charge, lorsque les raisins sont bleus et rouges, d'une couleur rouge et des éléments aromatiques, qui sont contenus dans les pellicules et qui se dissolvent, pendant la fermentation, sous l'influence de l'alcool produit; un tel vin est beaucoup plus tôt potable, parce que l'acide tannique cédé au liquide par les pépins produit une séparation beaucoup plus rapide des corps protéïques qui troublaient le vin. On obtient le même résultat, si l'on mélange la totalité ou seulement une partie des rafles pressées avec le moût en fermentation. — 100 parties de raisins donnent 60 à 70 parties de moût.

La teneur en sucre des raisins oscille entre 10 et 30 p. 100. La proportion de l'acide par rapport à celle du sucre est, dans les bonnes années, et pour les bonnes espèces comme 1 : 29, mais dans les années moyennes, et pour les espèces médiocres, elle est comme 1 : 16. Si la proportion entre l'acide et le sucre est encore moins favorable, par exemple comme 1 : 10, les raisins ne sont pas mûrs et ont une saveur acide. La proportion entre l'acide et le sucre du moût d'une seule et même espèce de raisin caractérise mieux les années que toute autre indication.

**Fermentation du moût.** — La levure du vin, surtout le *Saccharomyces apiculatus*, se rencontre dans le sol de la vigne jusqu'à 12 cm. de profondeur et elle est transportée par des insectes sur les baies du raisin, d'où elle passe dans le moût. La fermentation du jus de raisin est ordinairement produite au début par le *Saccharomyces apiculatus*, auquel vient ensuite se joindre le *Saccharomyces ellipsoïdus*, ainsi que des bactéries et des mycodermes. C'est pour cela que, dans la fermentation spontanée des moûts de raisins telle qu'elle est effectuée dans la pratique, on voit apparaître, suivant le degré de pureté de cette fermentation, des quantités d'acide lactique plus ou moins grandes (pouvant s'élever jusqu'à 0,4 p. 100). L'emploi de levures de vin de culture pure pour la fermentation des moûts permet d'obtenir des vins de qualité bien supérieure à ceux que fournit le moût abandonné à la fermentation spontanée, de sorte que le viticulteur est à même de préserver ses

produits de toute altération éventuelle et en outre, en choisissant une levure déterminée, il peut préparer avec un moût de raisin quelconque un vin se rapprochant plus ou moins de celui qui a fourni la levure. PASTEUR a en effet remarqué il y a déjà longtemps que les levures qui se trouvent sur les différents raisins ne sont pas toujours les mêmes, et plus récemment JACQUEMIN a montré que le bouquet des différents vins était dû non seulement à la nature du cépage et du sol, mais aussi dans une certaine mesure à l'espèce de la levure sous l'influence de laquelle le moût a fermenté.

Des expériences avec addition d'espèces de levures déterminées ont donné les résultats suivants :

	FERMENTÉ		
	Sans addition particulière.	Avec levure de Bourgogne.	Avec levure de Beaujolais.
Alcool (vol. p. 100) .....	12,80	12,70	12,60
Extrait .....	28,70	21,15	20,25
Sucre réducteur.....	9,61	1,00	1,15
Déviatiou au polarimètre.....	2,00	—	—
Acides (acide carbonique excepté).....	3,28	3,02	3,75
Crème de tartre.....	2,96	2,92	2,86
Tanin.....	1,10	1,00	1,10
Glycérine .....	3,45	4,45	6,62
Acide succinique.....	0,89	1,02	1,31
Cendre totale.....	2,69	2,51	2,60
Cendre soluble.....	1,88	1,92	1,86
Acide phosphorique, soluble dans les acides.	0,16	0,13	0,13
Acide sulfurique.....	0,42	0,42	0,42
Fer.....	0,004	0,004	0,004
Alcalinité de la cendre.....	1,08	1,08	1,01

La qualité du vin dépend du sol où la vigne est cultivée et de sa situation, ainsi que de l'espèce du raisin et du climat. — La fermentation vineuse est une fermentation avec dépôt.

Les vases à fermentation sont des cuves en bois, en pierre, en ciment ou en terre cuite; les cuves en bois exigent, il est vrai, une plus grande dépense pour leur entretien, et elles sont influencées d'une manière fâcheuse par la sécheresse et l'humidité, mais elles conduisent moins facilement la chaleur et elles sont d'un usage presque général en France et en Allemagne. Les cuves sont ouvertes ou fermées. Lorsque le moût est préparé sans marc ni râbles, la fermentation s'établit peu à peu à 9° ou 12° et au bout de 4 à 5 jours elle est en activité; le moût se trouble et de l'acide carbonique se dégage avec formation d'une couche d'écume hémisphérique, appelée le *chapeau*, dont l'épaisseur est d'autant plus faible que la fermentation s'effectue plus lentement. En même temps le liquide en fermentation prend une odeur alcoolique, le moût perd la saveur sucrée qu'il avait au début et si on en examine une gouttelette au microscope on y trouve en suspension une quantité innombrable de cellules du ferment alcoolique, se présentant sous la forme de petits globules transparents, assez semblables à de petites lentilles un peu elliptiques et aplaties (fig. 914). Vers le septième jour, les phénomènes de la fermentation deviennent moins intenses, et au bout de 10 ou 14 jours le liquide commence à se clarifier, le dégagement de l'acide carbonique cesse et le chapeau s'affaisse. Si à ce moment on

examine les cellules du ferment alcoolique, on remarque que leur convexité s'est affaissée, qu'elles se sont aplaties et que leurs parois extérieures se touchent (fig. 915). La levure, qui pendant la fermentation absorbe des matières colorantes et tannantes,

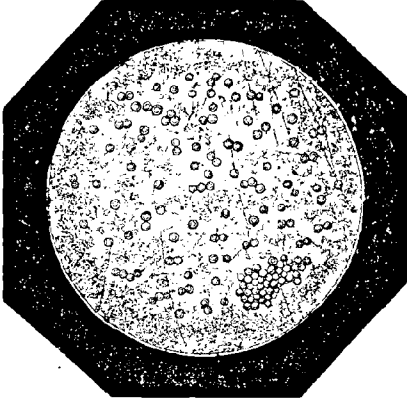


Fig. 914. — Cellules du ferment alcoolique, le vin étant en pleine fermentation.

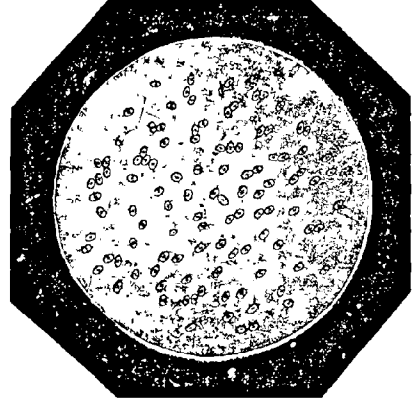


Fig. 915. — Cellules du ferment alcoolique, la fermentation étant achevée.

s'est déposée au fond du vase et le vin nouveau, qui a subi la *fermentation principale*, éprouve dans les tonneaux la fermentation complémentaire.

Suivant BREFFLU, les cuves ouvertes sont nuisibles; il considère aussi comme irrationnel l'aérage du moût fréquemment pratiqué dans ces derniers temps, parce que la levure (sans l'aérage du moût) suffit parfaitement pour produire la formation complète du vin; l'aérage consiste à mettre le moût en mouvement à l'aide d'une roue à palettes ou du *fouet à moût* de BABO, de façon que l'air le traverse pendant longtemps en se mettant en contact avec lui aussi intimement que possible. BLANKENHORN (1878) pense au contraire que l'aérage mérite d'être recommandé pour les vins de qualité moyenne, notamment avec une teneur élevée en albumine et en sucre. [L'emploi des cuves ouvertes présente d'ailleurs différents inconvénients : si l'atmosphère est sèche, le chapeau se dessèche, l'air le pénètre, et il se forme de l'acide acétique, et quand on le foule ou qu'on le plonge, comme cela se fait quelquefois lorsque la marche de la fermentation se ralentit, et surtout lorsque celle-ci a lieu sur le marc et les rafles, il communique au vin une tendance à devenir aigre. Si l'air est humide, le chapeau s'imprègne d'eau, il se développe une fermentation putride et des moisissures, et ce chapeau, si l'on vient à l'immerger dans le vin, ne pourra produire que de mauvais effets. Enfin, si la température varie, la durée de la fermentation variera également. Avec les cuves fermées presque tous ces inconvénients disparaissent, mais elles ne permettent pas aisément le foulage du chapeau, que du reste on peut éviter, aussi bien dans les cuves ouvertes que dans les cuves fermées, en procédant comme l'indique MAUMENÉ : Au moyen de filets de cordes, maintenus par des crochets renversés fixés à l'intérieur de la cuve, on partage celle-ci suivant sa hauteur en plusieurs compartiments; de cette façon, le chapeau ne peut jamais se former d'une seule masse, il s'en fait un sous chaque filet; chacun d'eux est alors d'une faible épaisseur et ne s'oppose pas sensiblement aux mouvements du

vin.] Le dispositif imaginé par PERRET conduit au même résultat (fig. 916). Sur le fond d'une cuve à fermentation sont fixées verticalement six pièces de bois, munies chacune de six chevilles dirigées obliquement par en bas et distancées de 25 cm. Six claies faites avec des tringles espacées de 6 à 8 cm. sont disposées dans la cuve de façon que lors du remplissage de celle-ci elles peuvent s'élever, mais seulement de la quantité permise par les chevilles, et ces claies empêchent alors l'ascension des rafles. Au-dessous de la claie la plus haute, il est bon de placer une couche mince de paille, afin de retenir les grains de raisin qui pourraient être entraînés vers la surface par le bouillonnement qui règne à l'intérieur de la cuve pendant la fermentation. Lorsqu'on décante le vin, les claies descendent au fond avec les rafles qui se trouvent entre elles. Ce dispositif mérite d'être recommandé.

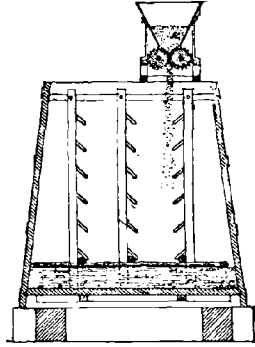


Fig. 916. — Cuve de Perret.

[G. JACQUEMIN a montré que la levure peut, au moyen d'une diastase qu'elle sécrète, dédoubler certains glucosides contenus dans les feuilles de la vigne en un produit aromatique spécial et en sucre fermentescible, et il est parvenu, en se basant sur cette propriété de la levure, à préparer des extraits de vigne (*ampelosides*), qui ajoutés à la vendange auraient pour effet d'améliorer notablement le vin.]

**Décuvage, pressurage et soutirage du vin.** — Lorsque sous l'influence de la fermentation principale la plus grande partie du sucre du moût a été transformée en alcool, en acide carbonique et en les autres produits de la fermentation (glycérine et acide succinique), il se produit dans le liquide en fermentation un abaissement de température, qui conjointement avec l'augmentation de la teneur en alcool ralentit la fermentation, de telle sorte qu'il n'est pas possible d'observer sûrement le moment où celle-ci est complètement terminée. Cette deuxième fermentation, qui se manifeste après la fermentation tumultueuse, se nomme *fermentation complémentaire*. Si l'on attendait que celle-ci fût complètement terminée dans les cuves à fermentation, le vin s'aigrirait infailliblement, parce que maintenant, contrairement à ce qui avait lieu pendant la fermentation tumultueuse, le vin n'est plus protégé contre l'action de l'air par une couche d'acide carbonique. Dès que le dégagement de l'acide carbonique n'est plus qu'à peine perceptible et que la température du liquide en fermentation est descendue à peu près au degré de celle du local où s'effectue la fermentation, on sépare le marc de la partie liquide, le vin, que l'on reçoit dans des tonneaux; on donne à cette opération le nom de *décuvage*. — Après le décuvage, on procède au *pressurage* du marc, après l'avoir porté sous le pressoir, afin d'en extraire ce qui reste de liquide. Les pressoirs sont construits très différemment, et ceux que l'on emploie aujourd'hui sont généralement des presses à vis.

Le vin obtenu par le décuvage, c'est-à-dire par simple décantation, est appelé *mère-goutte*, quelquefois aussi *vin du pied de la cuve*, ou plus simplement *pied de cuve*. Le vin fourni par le pressoir est désigné sous le nom de *vin de presse*; ce dernier est ordinairement mélangé, en partie du moins, avec la mère-goutte, le plus souvent dans la proportion de 75 de celle-ci et 25 de vin de presse. Le résidu du pressurage, le *marc*, qui contient encore, outre l'acide tartrique et le tannin, des substances

qui forment le bouquet, est arrosé avec un peu d'eau et pressuré de nouveau; on obtient ainsi une espèce de petit vin, auquel on donne le nom de *piquette*. Depuis quelque temps on arrose le marc, d'après le procédé de PÉRIOT, avec de l'eau sucrée et on laisse celle-ci fermenter sur le marc; le liquide vineux ainsi obtenu se nomme *vin d'eau sucrée*, *vin petiotisé* ou, d'après MAUMENÉ, *vin raisin-sucré* (voy. p. 635).

Dans les tonneaux de décuvage, qui sont remplis jusqu'à la bonde, que l'on ne bouche qu'incomplètement, a lieu la fermentation complémentaire du vin de goutte (mêlé ou non avec une certaine quantité de vin de presse), sans que l'on ait à craindre la formation d'acide acétique. [Au lieu de laisser le tonneau ouvert, il est préférable de le fermer avec une bonde hydraulique ou à soupape, qui laisse dégager l'acide carbonique, sans mettre le liquide en contact avec l'air; la bonde de SÉBILLE-AUGER, qui se recommande par sa grande simplicité, consiste en une bonde en bois ordinaire, percée à son centre d'un trou évasé supérieurement, où se loge une soupape en os; celle-ci est guidée par une bride en fer étamé fixée sur la partie supérieure de la bonde et est maintenue par un ressort ou par un bout de tube en caoutchouc, comme dans le dispositif de MAUMENÉ; sous l'effort de l'acide carbonique, la soupape se soulève, laisse échapper le gaz et retombe immédiatement, sans permettre la rentrée de l'air extérieur.]

Tous les jours ou tous les deux jours, on achève de remplir le tonneau (en *ouille*), afin qu'il reste toujours plein. On préfère pour la fermentation complémentaire les grands tonneaux aux petits, non seulement parce que de grandes masses de liquide fermentent plus facilement et plus uniformément, mais encore parce que les grands tonneaux offrent proportionnellement moins de surface à l'action de l'oxygène atmosphérique. Pendant la fermentation complémentaire, il se dépose sur les parois internes des tonneaux du tartre et de la levure: celui-là sous forme cristalline et celle-ci sous forme d'une masse spongieuse, désignée sous le nom de *lie*, de laquelle le vin doit être séparé par *soutirage*, dès que la fermentation complémentaire est terminée. Suivant les conditions climatiques et l'usage, on soutire le vin dans les tonneaux où il doit être conservé en février, ou en mars, quelquefois même dès la fin de décembre. Quelquefois le vin reste même pendant un an sur la lie avant d'être soutiré.

Pendant que le vin reste dans les tonneaux où on le conserve, il se produit encore une sorte de fermentation complémentaire (troisième fermentation) et le vin s'améliore, non seulement parce que sous l'influence de la fermentation la richesse alcoolique augmente un peu, mais encore parce que les éléments du vin, aux dépens desquels se développe le bouquet, réagissent les uns sur les autres, et en outre le vin se clarifie par la précipitation de toutes les particules de levure qu'il tenait en suspension et il se dépose encore du tartre. Dans certains vins, l'acide libre augmente quand ils sont dans les tonneaux et sous l'influence de l'ouillage; ce phénomène se produit quelquefois d'une manière assez prononcée pour que le vin ne puisse pas être consommé. Les vins les moins fins sont, après avoir été conservés dans les tonneaux, soutirés dans des barriques, qui ont été préalablement souffrées; les meilleures espèces de vins sont mises en bouteilles, que l'on bouche bien et que l'on conserve couchées.

**Composition du vin.** — Lorsque la fermentation du vin est complètement ter-

minée et que tout le sucre est décomposé, on donne au produit obtenu le nom de *vin sec* ou *acide*; s'il y a encore dans le vin une partie du sucre non décomposée, on a des *vins doux* ou *sucrés*; les vins sucrés et en même temps sirupeux sont appelés alors *vins de liqueur*. Les vins sucrés naturels sont obtenus par évaporation partielle du moût (*vins cuits*), par mélange du moût avec environ 20 p. 100 d'alcool, ou par addition de moût. Lorsque le vin a fermenté avec les pellicules des raisins bleus et rouges, il se charge de la matière colorante contenue toute formée dans les pellicules ou qui n'a pris naissance que pendant la fermentation, et il se nomme, s'il est coloré en rouge, *vin rouge*, s'il est rouge clair, *vin clair*, et s'il n'est que rougeâtre, *vin paillet*. On fabrique maintenant par la méthode de PÉRIOR beaucoup de vin rouge, dont on rehausse la couleur avec des baies de myrtille, des fleurs de mauve ou des baies de sureau et de l'alun, quelquefois aussi avec de la fuchsine.

Le procédé usité dans quelques provinces du centre et du sud de l'Italie pour la préparation des *vins cuits* (*vinì cotti*) consiste à faire fermenter le jus de raisin après l'avoir réduit par chauffage à feu nu à la moitié ou à un peu moins de son volume et l'avoir ensuite mélangé avec un peu de moût frais. Ce traitement a pour but d'obtenir un moût plus riche en sucre et par suite un vin plus riche en alcool et plus facile à conserver.

Le vin obtenu à l'aide d'un chauffage artificiel et de la fermentation plus rapide qui en résulte est désigné sous le nom de *vin chauffé*; le vin jeune est appelé *vin nouveau* (dans la première année vin doux), et l'on nomme *vin vieux* celui qui est préparé depuis plusieurs années. Les éléments odorants du vin sont de deux sortes : 1° l'arome que certains moûts possèdent déjà, comme celui du raisin muscat; 2° les principes odorants qui se produisent pendant la fermentation, c'est-à-dire la substance à laquelle est due l'odeur de vin, qu'on désigne en général sous le nom d'éther œnanthique (voy. p. 623).

Lorsque le vin est riche en alcool et en principes extractifs, on dit qu'il a *du corps*; s'il est riche en alcool et en substances éthérées, on dit qu'il est *fort*.

Parmi les éléments du vin, les uns proviennent des raisins, les autres se sont formés pendant la fermentation du moût et ultérieurement. Les éléments provenant des *raisins* sont les suivants :

- Eau,
- Sucre (lévulose, dextrose, inosite),
- Acides organiques (acides tartrique, racémique, malique, tannique),
- Sels de ces acides (crème de tartre, tartrate de chaux, etc.),
- Substances azotées,
- Gomme,
- Substances pectiques,
- Matières grasses,
- Quercétine,
- Matières colorantes,
- Vanilline, huile éthérée et autres principes odorants,
- Substances minérales (potassium, sodium, calcium, magnésium, aluminium, fer, manganèse, acides phosphorique, sulfurique, silicique, borique, chlore).

Les éléments produits pendant la fermentation du moût et ultérieurement dans le vin fait sont :

Alcool éthylique,  
 Alcools supérieurs (alcool propylique normal, alcool isobutylique, alcool amylique de fermentation, alcool hexylique, alcool heptylique),  
 Isobutylglycol,  
 Glycérine,  
 Aldéhydes,  
 Acides gras (acides formique, acétique, caproïque, œnanthique, caprylique, pélagonique, caprique),  
 Acides succinique et carbonique,  
 Éthers composés (esters), éther acétique, les esters des acides gras supérieurs, qui sont désignés collectivement sous le nom d'*éther œnanthique*, les esters de l'acide tartrique, de l'acide malique et de l'acide carbonique,  
 Matière grasse,  
 Huiles étherées,  
 Ammoniaque et bases organiques volatiles.

Tous ces éléments peuvent se rencontrer dans le vin en proportions différentes, qui dépendent de la composition du sol, des conditions climatiques, des circonstances pouvant influencer la fermentation, de l'âge du vin, etc.

[En prenant pour base la composition chimique, on peut partager les vins en deux grandes classes, dont l'une renferme les vins dans lesquels domine un des éléments constitutifs, et dont l'autre contient ceux où l'on n'observe la prédominance d'aucun de ces éléments. Les vins de la première classe sont *alcooliques*, *astringents*, *acides* ou *mousseux*. Les *vins alcooliques* se subdivisent à leur tour en *vins secs*, tels que le Madère et le Marsala, où l'alcool est en très forte proportion, et en *vins sucrés*, dont les plus renommés sont le Malaga, le Bagnols, le Frontignan et le Lunel. Parmi les *vins astringents*, les uns sont sans bouquet comme le Cahors, et les autres avec bouquet comme l'Hermitage. La même distinction s'applique aux *vins acides*; on peut citer comme exemples les vins du Rhin, qui ont un bouquet, et ceux d'Argenteuil, qui en sont dépourvus. La catégorie des *vins mousseux*, qui sont caractérisés par le gaz acide carbonique qu'ils contiennent, comprend les vins de Champagne et leurs imitations. Les vins de la seconde classe, que l'on peut appeler *vins mixtes* ou *complets*, sont ceux qui conviennent le mieux pour l'usage ordinaire. On distingue parmi ces vins des sortes sans bouquet, comme le Bourgogne et le Bordeaux ordinaires, et des variétés avec bouquet, telles que les vins de Langlade et de Saint-Georges, dans les départements du sud; ceux de Clos-Vougeot et de Montrachet en Bourgogne, de Sauternes et de Château-Laroze, dans le Médoc.]

Les vins de France contiennent de 9 à 14 pour 100 d'alcool (en volume). [Voici, d'après E. HOUDART, quelle est la *richesse alcoolique* centésimale des vins des meilleurs crus (ainsi que leur teneur par litre en *extrait sec*) :

VINS BORDELAIS :		Alcool.	Extrait sec.
Château-Yquem.....	1871	13,3	140,70
— .....	1865	15,0	82,84
Barsac .....	1876	8,0	120,88
Château-Dubrassier .....	1874	10,0	23,64
Côtes Bassens.....	1870	10,9	22,24
Sainte-Eulalie.....	1873	10,5	19,96



VINS BORDELAIS :		Alcool.	Extrait sec.	
Montferrant.....	1875	10,2	20,32	
Entre-deux-Mers.....	1874	9,2	16,80	
VINS DE BOURGOGNE ET DU CENTRE :				
Chambertin.....	1858	10,5	24,24	
Richebourg.....	—	12,5	24,64	
Beaujolais.....	1874	10,5	20,72	
Fleury.....	1870	10,5	19,62	
Petit bourgogne (Coulange).....	1875	7,8	15,52	
Cher.....	1875	9,3	18,74	
Vouvray.....	1874	9,7	133,80	
Chablis.....	1872	9,8	14,56	
VINS DU MIDI (PLATRÉS) :				
Beaufort (viné).	} Types beaux Narbonne.	1874	14,9	23,48
— —		1875	10,5	24,72
— —		1876	12,6	26,41
Lézignan.....		1875	10,8	24,08
— .....		1876	12,0	27,20
Petit-Narbonne.....	1876	7,8	22,64	
Roussillon (viné).....	1875	15,0	25,31	
— —	1876	14,7	27,28	
Villeprae (Hérault) (viné).....	1875	15,0	25,31	
Loupian (non viné).....	1876	10,0	10,12	
— (viné).....	1876	15,0	17,08	
Vins de coupage.....		11,1	21,08	
— — vieux.....		10,2	16,58]	

WEIGELT a préparé des vins avec un certain nombre de raisins de la Lorraine de l'année 1881 et les a ensuite analysés :

	MORCHING	HAYINGEN	NOVÉANT	CORNY	SAINT-JULIEN- LÈS-METZ	ARS-SUR-MOSELLE	WALLÈRES	MARSAL	BARZELONA
Alcool p. 100 en poids.....	6,21	6,28	6,57	7,00	7,27	7,47	7,93	10,46	12,00
Extrait.....	2,118	2,067	2,000	2,078	1,981	2,264	2,787	2,261	2,528
Acides non volatils.....	0,420	0,420	0,495	0,528	0,495	0,480	0,480	0,907	0,412
Acides volatils.....	0,195	0,117	0,117	0,157	0,170	0,155	0,202	0,135	0,187
Acide tartrique libre.....	0,026	0,015	0,023	0,028	0,034	0,029	0,033	0,041	0,059
Glycérine.....	0,638	0,503	0,403	0,244	0,529	0,439	0,380	—	0,773
Substances minérales.....	0,168	0,169	0,156	0,190	0,176	0,206	0,255	0,155	0,205
Acide sulfurique.....	0,006	0,008	0,004	0,004	0,002	0,009	0,007	0,004	0,126
Acide phosphorique.....	0,024	0,035	0,026	0,028	0,030	0,047	0,033	0,036	0,031
Polarisation (200 millim., appareil à pénombre).....	± 0	-0,1	± 0	± 0	+0,1	-0,2	-0,1	+0,2	-0,2

Les vins d'Alsace sont généralement pauvres en alcool.

Les vins de raisins d'Allemagne donnent généralement comme valeurs limitées en moynene, les chiffres suivants :

	Valeur maxima.	Valeur minima.	Moyenne.
Alcool.....	10,39	6,42	8,98
Extrait.....	3,30	1,86	2,47
Acide libre.....	1,01	0,48	0,65
Substances minérales.....	0,35	0,15	0,23
Glycérine.....	1,34	0,60	0,96
Acide sulfurique.....	0,082	0,006	0,035
— phosphorique.....	0,065	0,023	0,042
Chaux.....	0,021	0,006	0,010
Potasse.....	0,125	0,056	0,091
Magnésie.....	0,021	0,012	0,016

Des vins cuits préparés en Italie (voy. p. 619) offraient la composition suivante :

100 CM <sup>3</sup> DE VIN CONTIENNENT, GR.	1895	1887	1875	1873
Poids spécifique.....	0,997	0,997	1,001	—
Alcool, gr.....	12,39	10,21	11,37	8,66
Acides en totalité.....	0,75	1,02	1,05	2,46
Acides volatils.....	0,06	0,06	0,11	0,22
Acides non volatils.....	0,68	0,94	0,91	2,37
Sucre réducteur.....	0,92	0,65	1,29	31,02
Polarisation directe.....	— 0°,60	— 0°,36	— 1°,00	—
— après inversion.....	— 0°,60	— 0°,36	— 1°,00	—
Rotation (Ventzke) trouvée.....	1,80	1,05	2,90	—
— — calculée.....	1,12	0,79	1,57	—
Extrait total.....	3,93	3,58	5,18	37,71
Extrait exempt de sucre.....	3,01	2,93	3,90	6,69
Crème de tartre.....	0,19	9,07	0,99	—
Glycérine.....	0,89	0,75	0,81	1,20
Gr. de glycérine p. 100 d'alcool.....	7,20	7,40	7,20	13,90
Cendre.....	0,30	0,24	0,21	0,31
Acide phosphorique.....	0,0588	0,0387	0,0422	0,1920
Peroxyde de fer.....	0,0033	0,0038	0,0071	0,0031
Tartrate de fer.....	0,0071	0,0081	0,0153	0,0061
Acide phosphorique dans 100 gr. de cendre.	19,34	19,26	16,81	61,93
Peroxyde de fer — — —	1,08	1,60	3,35	1,00

Les vins analysés étaient de couleur jaune foncé, limpides, sans goût de cuit prononcé, et à l'exception du dernier, qui est un véritable vin sucré, ils avaient un goût très net de bon vin vieux de Marsala; ils offraient quelquefois une odeur de goudron.

[Lorsqu'on évapore le vin à sec, ses éléments non volatils forment le résidu, qui constitue ce qu'on appelle *l'extrait*; celui-ci se compose d'un mélange des acides non volatils, des sels à acides organiques et minéraux avec de l'œnanthine, des matières colorantes, du sucre, des substances protéiques et des principes extractifs, dont la nature n'est pas connue. La quantité de l'extrait est très variable et elle dépend de l'espèce du vin et du degré de fermentation du sucre. Suivant A. GAUTIER, le poids moyen des extraits des vins rouges français non plâtrés varie de 15 à 28 gr. par litre; quand les vins ont été plâtrés avant la fermentation, le poids de

l'extrait augmente de 3,50 gr. par litre; le collage diminue un peu (de 0,35 gr. en moyenne) la quantité de l'extrait; dans les vins conservés en fûts, le poids de l'extrait augmente en un an d'environ 1 à 1,20 gr., les vins vinés jusqu'à 15° perdent par litre environ 1,35 gr. d'extrait; enfin, le mutage (arrêt de la fermentation au moyen de l'acide sulfureux, de l'alcool ou de l'acide salicylique) augmente très notablement le poids de l'extrait sec. HOUDART analysant les vins des meilleurs crus de France est arrivé aux résultats consignés dans le tableau donné précédemment (p. 620). Les vins allemands renferment de 18 à 33 gr. d'extrait par litre, soit en moyenne 24,7 gr.

Les sels contenus dans les vins sont en grande partie des sels organiques, qui se décomposent lorsqu'on calcine l'extrait pour former des sels minéraux. Le plus important des sels du vin est le bitartrate de potassium, à côté duquel se trouvent de petites quantités de tartrates de calcium, d'aluminium, de magnésium et de fer; les vins renferment aussi des malates, des pectates, des acétates, des propionates et des butyrates. Parmi les sels minéraux, on distingue le phosphate de calcium et de magnésium, le phosphate d'aluminium et de fer, du chlorure de potassium, du sulfate de potassium et un peu de sulfate de calcium. La proportion totale des sels minéraux ne dépasse guère 1 gr. par litre; elle descend même quelquefois à 0,15 gr.

La cendre du vin, le résidu de la calcination de l'extrait, se compose de tous les sels fixes minéraux et des alcalis qui, combinés avec les acides organiques, se sont transformés en carbonates pendant l'incinération. Les vins contiennent ordinairement, suivant A. GAUTIER, de 0,8 à 4 gr. de cendre par litre.

Le bouquet naturel des vins provient du raisin et de la fermentation, tandis que celui qu'ils acquièrent en vieillissant est dû à une oxydation, et la substance odorante qui donne le bouquet est un mélange de différents éthers, dans lequel l'éther œnanthique serait le plus abondant; toutefois, le bouquet de chaque espèce de vin semble produit par une essence spéciale (voy. p. 619).]

**Maladies du vin.** — Pendant et après sa fabrication, le vin subit souvent certaines altérations, ayant pour conséquence d'amener des changements dans les proportions de ses éléments et de produire des décompositions qui nuisent à sa qualité normale, et que l'on désigne sous le nom de *maladies du vin*. D'après PASTEUR, ces maladies sont provoquées par des ferments organiques, par des organismes microscopiques, dont les germes tombent dans le vin, où ils trouvent des conditions favorables à leur développement.

La *graisse*, une des maladies les plus fréquentes, rend le vin visqueux, épais comme un mucilage de graine de lin ou de racine de guimauve; la graisse se rencontre principalement dans les vins pauvres en tannin, par conséquent beaucoup plus fréquemment dans les vins blancs que dans les vins rouges, et elle se développe facilement dans ceux qui ont été mis trop tôt en bouteilles. Dans les vins généreux, riches en alcool et en acide tartrique, la maladie disparaît quelquefois d'elle-même, elle disparaît quelquefois aussi subitement lorsqu'on agite fortement le vin au contact de l'air, et la plupart du temps lorsqu'on provoque une nouvelle fermentation en ajoutant du sucre. [Pour préserver le vin de la graisse, on a recommandé d'y ajouter de l'acide tannique (15 gr. par fût de 275 litres), de le coller et ensuite de le soutirer dans un fût soufré.]

L'*acidité* ou *acescence* du vin provient de la transformation de son alcool en

acide acétique. La cause de cette maladie est le *Mycoderma aceti*, champignon que PASTEUR est parvenu à découvrir dans tous les échantillons de vins devenus acides (fig. 917). Le vin est très fréquemment exposé à devenir acide; une faible richesse en alcool, une température élevée, le contact de l'air atmosphérique sont les causes

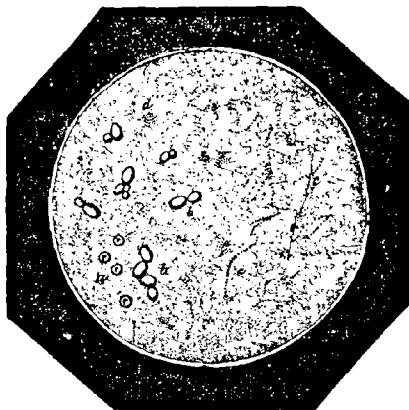


Fig. 917. — c, *Mycoderma aceti*; d, *id.* âgé; a, ferment alcoolique; b, *Mycoderma vini*.

de l'acescence du vin. Lorsque cette maladie a commencé à se développer, on peut l'arrêter en augmentant, au moyen d'une nouvelle fermentation provoquée par une addition de sucre, la richesse alcoolique et l'acide carbonique; c'est le meilleur préservatif contre l'acidité. Lorsqu'un vin a acquis un degré d'acidité déjà assez sensible, et qu'il n'est pas possible d'y remédier, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de laisser ce vin se transformer complètement en *vinaigre*.

L'amertume des vins est une maladie particulière aux vins rouges, qui, d'après PASTEUR, est produite par un ferment particulier composé de longues arborescences, formées elles-mêmes de rameaux branchus,

noeux, enchevêtrés les uns dans les autres et dont la couleur, l'épaisseur, etc. varient suivant que la maladie est récente ou ancienne (fig. 918 et 919). La maladie de l'amertume peut être enrayée complètement par chauffage du vin à 60°.

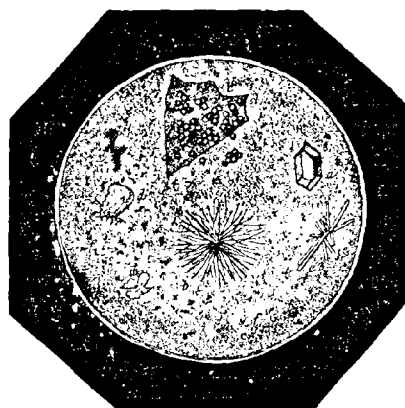
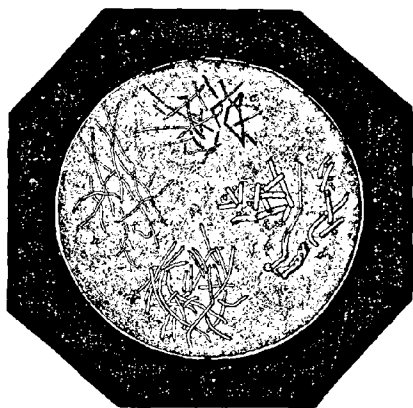


Fig. 918. — a, ferment de l'amertume jeune; b, *id.* plus âgé; c, *id.* couvert de matière colorante; d, *id.* incrusté par la matière colorante.

Fig. 919. — e, maladie de l'amertume; f, maladie des vins du Midi; a, tartrate de calcium; b, tartrate de potassium; c, dépôts de matières colorantes.

Lorsque à la surface des vins pauvres en alcool il se forme une pellicule de champignons blanchâtres (fleurs du vin, *Mycoderma vini*), on dit que ces vins sont piqués; ces champignons sont toujours un obstacle au développement de l'acidité. Les fleurs peuvent être éliminées en versant du vin dans le tonneau, à l'aide d'un tube, jusqu'à ce qu'elles arrivent à la bonde; si les fleurs sont suspendues dans le

vin, on coule le liquide à travers une toile et on le boit le plus promptement possible. [Le *Mycoderma vini* (fig. 920) se compose de globules offrant quelque ressemblance avec les cellules du ferment alcoolique, mais plus allongés et plus aplatis.]

Quand l'alcool disparaît et que les acides se décomposent, on dit que le vin est *tourné* ou *poussé*; il prend alors un goût fade et une couleur foncée. [Suivant PASTEUR, le trouble du vin tourné est toujours dû à la présence de champignons filamenteux d'une extrême ténuité, qui ont souvent moins de  $1\ \mu$  de diamètre et une longueur très variable (fig. 921), et la maladie du tourné consiste en une fermentation provoquée par ces champignons.]

Les recherches bactériologiques de KROMER (1890) ont montré que la maladie du vin tourné doit être considérée comme une fermentation putride, à laquelle contribuent neuf espèces de bactéries. Les matières albuminoïdes sont d'abord décomposées de façon qu'il ne se forme que des acides aminés, des combinaisons azotées du groupe aromatique, des restes de peptone, etc. Mais les produits de dédoublement formés en premier lieu sont eux-mêmes rapidement décomposés, de sorte qu'ils se font peu remarquer. Ainsi les acides aminés sont décomposés en ammoniaque et acides gras volatils, et ces derniers sont à leur tour dédoublés, avec mise en liberté d'acide carbonique et d'hydrogène. Dans la fermentation putride du vin, on rencontre

les acides gras suivants : acides formique, acétique, succinique, butyrique, lactique, propionique et tartrique, et peut-être aussi l'acide caproïque. Il n'est pas douteux que de petites quantités de l'un ou de l'autre de ces acides proviennent de la décomposition de la molécule albuminoïde au début de la fermentation putride du vin; on peut cependant admettre que la majeure partie de ces acides sont des produits primaires et secondaires de décomposition de l'acide tartrique et de l'acide malique, ainsi que de la crème de tartre, et qu'ils résultent de processus d'oxydation et de réduction provoqués par les bactéries. Au début, cette maladie du tourné peut être enrayée par une addition d'une petite quantité d'éther sulfurique ou par le chauffage.

[La *maladie de la mannite* est produite par le *ferment mannitique*, qui, d'après GAYON, transforme dans la cuve même une partie du sucre en mannite et en acide

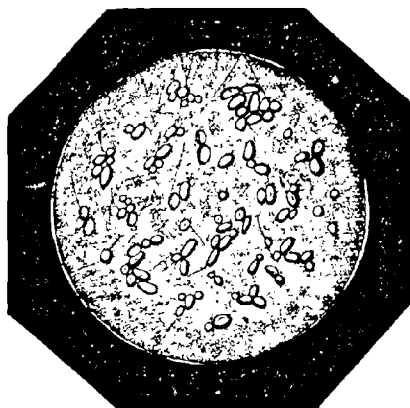


Fig. 920. — *Mycoderma vini* (fleurs du vin).

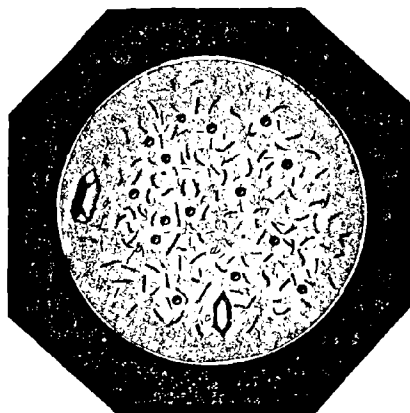


Fig. 921. — a, Maladie de la pousse; b, ferment alcoolique; c, cristaux de tartrate de calcium.

acétique. Ce ferment se développe à la faveur de l'excès de température due à la fermentation et apparaît ordinairement au moment où la levure de vin, paralysée par la chaleur, cesse de se multiplier et d'agir. Comme il reste encore du sucre non décomposé, le vin obtenu est à la fois aigre et doux. La maladie de la monnite se rencontre surtout dans les vins des pays chauds. Le microbe qui la produit est le plus petit de ceux qu'on trouve dans le vin; il est constitué par de très petits articles, très courts et très minces, qui se groupent, s'agglutinent et se serrent les uns contre les autres, en formant de véritables colonnes. Pour éviter le développement de ce microbe, il suffit d'empêcher l'élévation de la température dans la cuve, en refroidissant le moût.

Le *goût de fût*, l'*odeur de fût* et l'*odeur de moisi* sont occasionnés par les vieilles douves pourries des tonneaux, ou bien par des moisissures développées à l'intérieur des tonneaux dans des caves humides et mal aérées. En traitant le vin par du charbon de bois fraîchement calciné, ou bien l'agitant avec de l'huile d'olives, on enlève bien le goût désagréable, mais on lui ôte en même temps une grande partie de ses éléments aromatiques. La manière la plus simple d'enlever aux tonneaux l'odeur de moisi consiste à y injecter de la vapeur d'eau bouillante.]

[**Mutage des vins.** — Le mutage consiste à imprégner le vin d'acide sulfureux, afin d'en assurer la conservation. Cette opération se pratique de la manière suivante : On fixe à l'extrémité d'un fil de fer une mèche soufrée (obtenue en fondant du soufre et y plongeant une bande de toile ou de coton), on enflamme celle-ci et on l'introduit dans le tonneau, et lorsque la combustion est terminée, on verse dans le tonneau 25 à 30 litres de vin, on met la bonde et on remue dans tous les sens pour faire dissoudre le gaz acide sulfureux par le vin. On brûle ensuite une autre mèche et on verse 25 à 30 litres de vin, et ainsi de suite jusqu'à remplissage complet. Comme à partir de la seconde mèche l'atmosphère du tonneau ne contient plus d'oxygène, il faut chaque fois qu'on ôte la bonde souffler fortement dans le tonneau avec un soufflet pour renouveler l'air. L'acide sulfureux, ainsi dissous dans le vin, enlève à ce dernier, en se transformant en acide sulfurique, tout l'oxygène qu'il peut contenir, et empêche par suite l'acétification de l'alcool ou toute autre fermentation. A Marseillan, dans l'Hérault, et en Espagne, on soufre fortement du moût collé de raisins blancs et l'on obtient un liquide désigné sous le nom de *muët*, qui peut se conserver pendant plusieurs années sans fermenter; il offre une saveur douceâtre et une forte odeur de soufre. On l'ajoute aux vins que l'on veut empêcher d'aigrir, à la dose de deux à trois bouteilles par tonneau.

Le soufrage ou *méchage* des tonneaux, qui consiste, comme le mutage, à brûler une mèche soufrée dans les tonneaux, a pour but de détruire les ferments de mauvaise nature, qui ont pris naissance par suite d'une altération de la lie.]

[**Pasteurisation des vins.** — La méthode imaginée par PASTEUR pour la conservation des vins, méthode au moyen de laquelle on peut empêcher le développement de la plupart des maladies, consiste à *chauffer le vin* jusqu'à la température de 60°. [Le chauffage peut s'effectuer soit sur le vin en bouteilles, soit sur le vin en fûts. Pour chauffer le vin en bouteilles, pour le *pasteuriser*, on peut se servir d'un bain-marie comme celui qui est représenté par la figure 922. Les bouteilles, après avoir été bouchées, sont ficelées avec soin, puis placées dans un panier en fer que l'on introduit dans le bain-marie. L'eau doit s'élever jusqu'à la cordeline. Parmi les

bouteilles, on en place une pleine d'eau, dans la partie inférieure de laquelle plonge la boule d'un thermomètre. Quand celui-ci marque 60°, on retire le panier. Lorsqu'il s'agit de pasteuriser un grand nombre de bouteilles de vin, on peut employer avec avantage le dispositif imaginé par GASQUET; cet appareil permet de chauffer à 60° et de ramener à la température de 20° dans l'espace d'une heure 228 bouteilles.

De nombreux appareils ont été imaginés pour le chauffage du vin en fûts. Dans les uns, le chauffage est effectué dans le fût lui-même; dans les autres, le vin subit l'action de la chaleur dans un vase spécial où il est transvasé tout exprès pour cette opération.]

Pour chauffer le vin dans le fût même, BALLO recommande un appareil représenté par la figure 923. Le liquide échauffé dans le serpentin monte par le tube *a* dans le tonneau et à sa place arrive par *b* du liquide froid. La circulation en *a* et *b* commence avec la différence de température la plus faible et dure jusqu'à la température d'ébullition. On voit que l'appareil est basé sur le principe du chauffage par l'eau chaude; ce qu'il y a de nouveau dans ce dispositif consiste en ce que le tube à eau froide et le tube à eau chaude à leur sortie de l'appareil de chauffage se réunissent en un seul tube, dans lequel les courants opposés sont séparés par une mince paroi métallique. Ce double tube est représenté isolément par la figure 924.

[Parmi les appareils dans lesquels le chauffage a lieu en dehors du fût, nous citerons ceux de PÉRILLOT, de NABOULEIX, de TARAMELLE et de HOUDART.

Dans l'appareil de HOUDART (fig. 925 à 927), A est un réservoir dans lequel le vin à chauffer est amené par un robinet à flotteur Q, qui maintient constant le niveau du liquide, afin d'assurer à l'appareil un débit très régulier, que l'on règle au moyen du robinet à cadran I; C, le chauffe-vin où le vin s'échauffe en passant lentement à travers un très grand nombre de petits tubes, autour desquels circule l'eau chaude de la chaudière thermo-siphon D; B, réfrigérant, où le vin sortant chaud de l'appareil se refroidit au contact du vin froid circulant dans un faisceau de tubes semblables à ceux du chauffe-vin; D, chaudière thermo-siphon, où a lieu le chauffage de l'eau destinée à transmettre la chaleur au vin; ce chauffage est

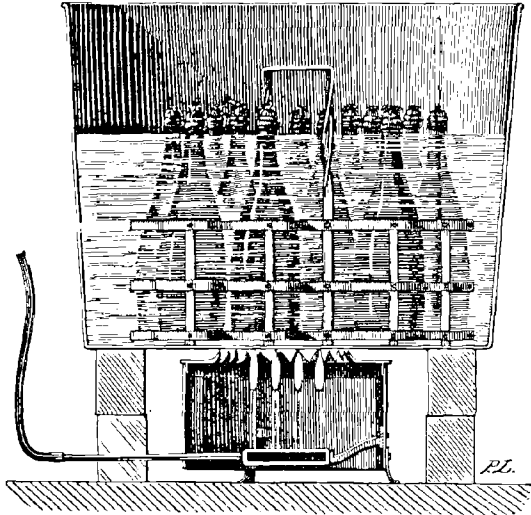


Fig. 922. — Appareil pour la pasteurisation des vins en bouteilles.

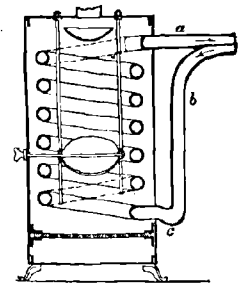


Fig. 923. — Hydrothermant de Ballo.

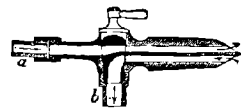


Fig. 924.

effectué à l'aide du gaz ou de la vapeur; dans les appareils chauffés par le gaz, comme l'est celui que représente la figure 925, la flamme des brûleurs, disposés devant la chaudière D, pénètre dans l'intérieur de tubes en cuivre, qui aboutissent à une cheminée d'appel, après avoir traversé plusieurs fois l'eau de la chaudière; H, tuyau conduisant le vin au réfrigérant; J, tuyau allant du réfrigérant au chauffe-vin; K, tuyau allant du chauffe-vin au réfrigérant; L, tuyau de sortie du vin de l'appareil; M, tuyau conduisant l'eau de la chaudière au chauffe-vin; N, tuyau de retour d'eau du chauffe-vin à la chaudière; O, tuyau recevant les gaz et aromes qui se dégagent pendant le chauffage du vin; P, thermomètre.

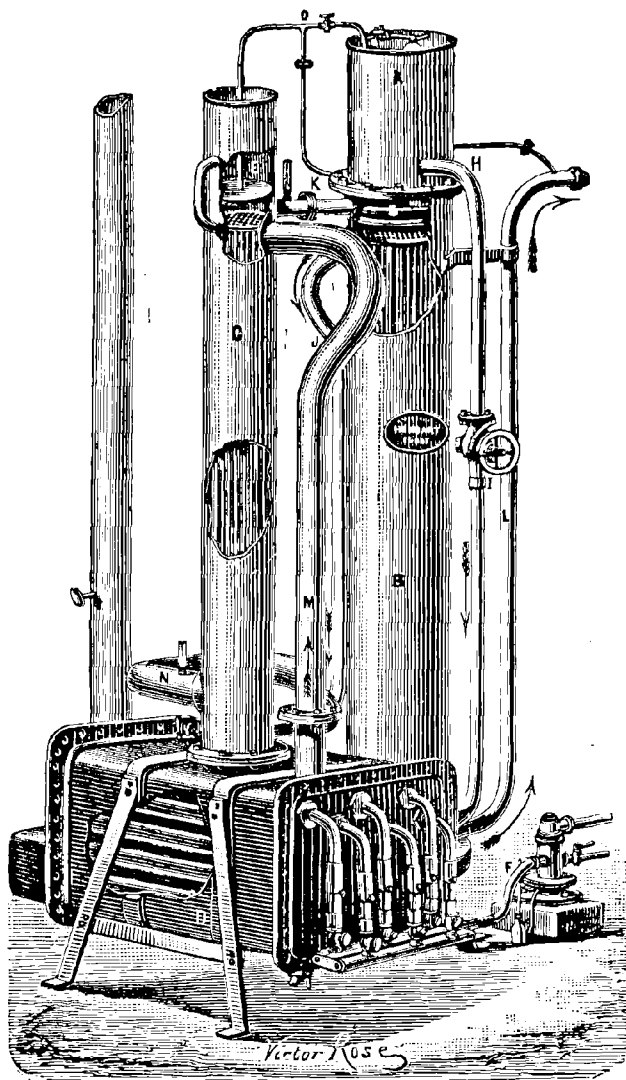


Fig. 925. — Appareil de Houdart.

Le vin sortant du réservoir A est amené par le tuyau H à la partie inférieure du réfrigérant B, où il se répand en remontant dans l'intervalle laissé par le faisceau de tubes; de là il se rend par le tuyau J dans les tubes du chauffe-vin C, où il prend une température de 55° à 60°, il passe ensuite en G par le tuyau K et redescend par les tubes du réfrigérant B, puis il s'écoule à 17° ou 20° par le tube de sortie L.

La température de l'appareil est réglée de la manière suivante : Le vin chaud arrivant par le tuyau K, baigne le serpentín *p* rempli d'alcool et établi dans la capacité G (fig. 926), et produit la dilatation de ce dernier; le serpentín se termine par le tube C, qui communique avec la partie inférieure du régulateur de température F (fig. 925). La dilatation de l'alcool produit



une pression sur la membrane M (fig. 927) de ce régulateur, et celle-ci ferme plus ou moins le tube d'arrivée du gaz N. La chambre O de la membrane communique avec un flacon D, surmonté d'un tube gradué ouvert supérieurement; l'alcool en se dilatant monte plus ou moins haut dans le tube et indique la pression exercée sur la membrane M; il est par suite facile de régler cette pression. Pour remplir le serpentin d'alcool, on dévisse le bouchon A (fig. 926) et l'on verse de l'alcool jusqu'à ce qu'il affleure à l'extrémité du tube D (fig. 927); on ferme alors A sans que l'air s'introduise dans le serpentin. On peut ensuite sans difficulté faire arriver le niveau de l'alcool à l'une des divisions du tube D pour une température déterminée. Q (fig. 927) est un tube qui aboutit à un bec de gaz brûlant en veilleuse pour éviter l'extinction du gaz aux brûleurs, dans le cas où la dilatation de l'alcool soulèverait trop la membrane M.

Il est possible, à l'aide de cet appareil, de pasteuriser en une heure au moins 5 hectolitres de vin, et avec un autre dispositif construit plus récemment, également par HOUDART, on peut traiter par heure 10 hectolitres et plus.]

**Collage et plâtrage du vin.** — Dans la plupart des vins, la clarification s'effectue

d'elle-même; les particules de ferment se précipitent au fond du liquide, dès que la fermentation est terminée. Les vins secs, c'est-à-dire ceux qui ont fermenté complètement et qui ne contiennent plus de sucre, se clarifient avec une grande facilité. Ils n'ont pas besoin d'être clarifiés artificiellement. Au contraire, pour les vins sucrés et sirupeux, qui indépendamment du sucre renferment une grande

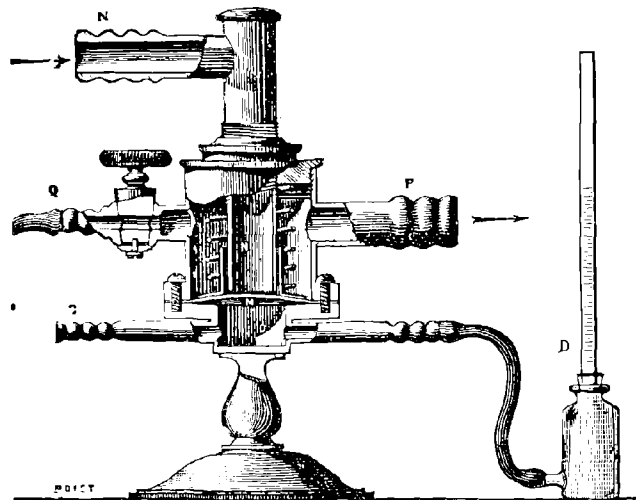


Fig. 927. — Partie inférieure du régulateur de température.

quantité de matières albuminoïdes et dans lesquels les particules insolubles ne peu-

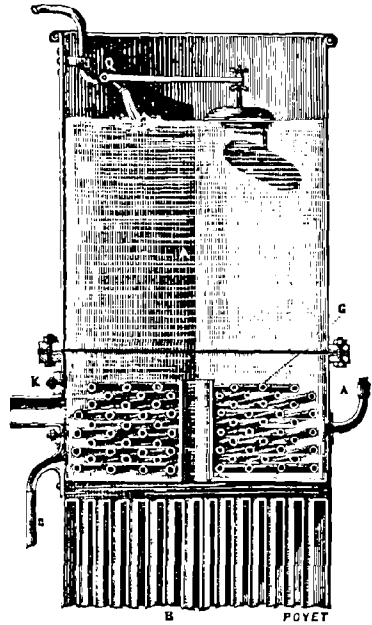


Fig. 926. — Robinet à flotteur et partie supérieure du régulateur de température.

vent pas se déposer à cause de la consistance épaisse du liquide, il est nécessaire de procéder à la clarification; le meilleur moyen de clarification est le *collage*, qui consiste à ajouter au vin un corps gélatineux ou albumineux, qui se mêle d'abord avec les particules insolubles, se coagule et se précipite avec celles-ci. Les corps employés pour la clarification sont des *substances gélatineuses*, comme la colle de poisson et la gélatine, le *blanc d'œuf*, le *sang*, le *lait* et des mélanges qui renferment une des substances nommées ou même le kaolin.

Le *plâtrage* du vin, qui se pratique dans différentes localités, est fait dans des buts différents. Dans la préparation du vin rouge, l'addition du plâtre dans le mout est destinée à rehausser la couleur. L'expérience montre que la couleur rouge du vin se développe d'autant plus énergiquement que les pellicules des raisins noirs restent plus longtemps en contact avec le liquide en fermentation; mais en même temps la fermentation doit être modérée; c'est ce que l'on fait en ajoutant du plâtre. Si l'on emploie le plâtre à l'état cuit, il absorbe de l'eau et de cette façon il augmente la quantité de l'alcool, qui, comme on le sait, possède la propriété d'affaiblir l'action de la levure. En outre, il transforme les sels solubles de potassium du vin en sels de calcium insolubles et en sulfate de potassium<sup>1</sup>. Comme le vin plâtré contient une grande quantité de sulfate de potassium et qu'en outre il reste saturé de plâtre, le vin ne peut exercer sur l'organisme humain que des effets nuisibles, de sorte que l'emploi du plâtre dans la préparation du vin doit être absolument rejeté. — HUGOT-NEQU (1887) recommande, à la place du plâtre, pour clarifier et conserver le vin, le phosphate bicalcique.

**Résidus de la préparation du vin.** — Malgré le pressurage auquel les raisins sont soumis, il reste toujours dans les rafles, dans le marc, une assez grande quantité de mout, surtout si les raisins étaient très mûrs ou même déjà un peu desséchés. Pour isoler ce mout du marc, on le laisse fermenter et la fermentation étant achevée on soumet les rafles à l'action du pressoir, qui maintenant sépare facilement le liquide retenu par celles-ci, par suite de la déchirure de la majeure partie des cellules par la fermentation. On peut aussi arroser le marc avec de l'eau, pressurer et laisser fermenter. Le *vin de marc* obtenu ne contient que 3 à 4 p. 100 d'alcool, si on n'a pas ajouté préalablement une certaine quantité de sucre (pétiotisage)<sup>2</sup>. Une partie des mares de raisin est employée pour la production d'eau-de-vie (*eau-de-vie de marc*) ou la fabrication du *vinaiigre*. Les *pépins de raisins* contiennent une huile grasse (10 à 11 p. 100). Les rafles et les pépins donnent après carbonisation une matière colorante noire (*noir de vigne*). La *lie*, qui se compose essentiellement de particules de levure et de tartre, est employée, avant son traitement pour potasse ou crème de tartre, à la distillation d'une eau-de-vie d'une odeur particulière (*eau-de-vie de lie*). Le *tartre brut* sert pour la préparation de l'acide tartrique (voy. p. 191).

1. L'État ne tolère le plâtrage que jusqu'à une limite de 2 gr. de sulfate de potassium par litre, et cette limite devra être désormais exigée strictement d'après la dernière circulaire ministérielle publiée sur le rapport du Conseil d'hygiène.]

2. La *quantité de sucre consommée en France pour la fabrication du vin* est très considérable; elle s'est élevée en 1897 à :

29 077 200 kg. pour le vin de raisin.

217 200 — pour le vin de fruits (cidre ou poiré),

représentant 4 332 293 hectol. de vin de raisin et 48 146 hectol. de cidre.

**Fabrication des vins mousseux.** — Le vin mousseux est déjà connu et apprécié depuis des siècles. Sur les peintures des maîtres hollandais du xvii<sup>e</sup> siècle, on rencontre quelquefois le verre à champagne avec un contenu mousseux<sup>1</sup>. Cependant la fabrication en grand des vins mousseux en Champagne ne date que de la première moitié du siècle dernier, et plus tard, en Bourgogne, dans le Bordelais, la Gascogne, et dans d'autres contrées de la France, ainsi qu'en Allemagne, en Autriche-Hongrie et en Italie on fabriqua aussi des vins mousseux.

[Les vignobles de la Champagne sont ceux qui fournissent les meilleurs raisins pour la *fabrication des vins mousseux*. On emploie l'espèce de raisin noir qui produit le vin le plus généreux et le plus délicat.] Sur les bords du Rhin, on se sert des raisins noirs bourguignons hâtifs d'Ingelheim, de la Moselle, du Mein et de la Nahe, et d'un grand nombre de vins rouges de Wurtemberg (Heilbronn et Eissingen) et du duché de Bade (surtout ceux de Kaiserstuhl en Brisgau). [En Champagne, on vendange de très grand matin par la rosée, en choisissant les raisins les plus mûrs et les plus noirs et en rejetant avec soin ceux qui sont gâtés, verts ou pourris. Quand la vendange a été apportée sous le pressoir, on serre et on laisse écouler le jus pendant 15 à 20 minutes; on évite ainsi la dissolution de la matière colorante. Le marc qui sort du pressoir est pressé une deuxième fois et l'on obtient alors un vin ayant une légère teinte rouge et qui est très recherché (*vin rosé*). Le moût obtenu par la première pression est généralement incolore; on le reçoit dans des cuves où on le laisse pendant 24 ou 30 heures, afin que les substances terreuses et les autres impuretés puissent se déposer.] On fait ensuite écouler le moût en le recevant dans des tonneaux qui sont dans une cave froide, afin que la fermentation s'effectue aussi lentement que possible. Tant que dure la fermentation tumultueuse, il faut tous les jours remplir (ouiller) les tonneaux. Lorsqu'on met en tonneau, il est convenable d'ajouter pour 100 litres de moût 1 litre d'eau-de-vie de Cognac; cette addition a pour but non seulement d'augmenter la teneur en alcool et la solubilité du gaz acide carbonique, mais encore et surtout de modérer la fermentation. Lorsque la fermentation principale est terminée, les tonneaux sont de nouveau remplis et ensuite bondés. Vers la fin de décembre, on met le vin dans des barriques soufrées, on le colle avec de la colle de poisson (15 gr. pour 100 litres), et on le laisse reposer pendant un mois environ, après quoi on le soutire de nouveau. Vers la fin de février on le colle une seconde fois et on le laisse reposer jusqu'aux premiers jours du mois d'avril, et on le met en bouteilles. Les vins qui conviennent le mieux pour la fabrication des vins mousseux, doivent, au moment où on les soutire, contenir par bouteille 16 à 18 gr. de sucre, 11 à 12 p. 100 en volume d'alcool et un équivalent de 3 à 5 gr. d'acide sulfurique en acide libre. Par coupage ou mélange avec des vins d'origine différente, il est possible de donner au vin, destiné à la fabrication, la com-

1. Ainsi, par exemple, sur une peinture de Rembrandt de 1650, qui se trouve dans la galerie de Dresde. Si nous nous en rapportons à l'interprétation que certains commentateurs donnent au vers de VIRGILE : *Ille impiger hausit spumantem pateram*, les Romains eux-mêmes semblent avoir connu le vin mousseux. — BRILLAT-SAVARIN, dans sa *Physiologie du goût*, dit que le champagne était connu dès le xiv<sup>e</sup> siècle. On aurait appris à le connaître dans le banquet que le roi de France Charles VII donna à Reims en mai 1397 à l'empereur romain et au roi de Bohême Wenceslas. — D'après d'autres écrivains, le frère cellerier de l'abbaye de Haut-Villers, DOM PÉRONOX, aurait découvert le champagne entre 1670 et 1715.

position normale précédente; on nomme ce mélange la *cuvée*. Comme le vin nouveau ne contient pas plus de 0,4 à 0,8 p. 100 de sucre, quantité insuffisante pour produire par fermentation une mousse abondante, il faut ajouter du sucre, ce que l'on fait en ajoutant la *liqueur*.

Les bouteilles destinées à contenir le vin mousseux (bouteilles à parois épaisses connues sous le nom de *bouteilles à champagne*) doivent être faites et recuites avec un soin tout particulier. Le contenu liquide d'une bouteille s'élève à 800 ou 810 cm<sup>3</sup>, l'espace vide au-dessous du bouchon à 15 ou 16 cm<sup>3</sup>. En général, on exige d'une bouteille qu'elle pèse 850 à 900 gr., que ses parois soient d'une épaisseur uniforme dans tous les points qui se trouvent à la même hauteur et que leur pâte ne renferme pas de grains de sable; le goulot doit être conique et il doit aller en s'élargissant peu à peu de haut en bas; par cette disposition, le bouchon est plus solide, le vin se conserve mieux et l'explosion est augmentée. Avant de mettre le vin dans les bouteilles, on verse dans celles-ci une petite quantité de *liqueur de vin*; cette liqueur se compose ordinairement de 100 kg. de sucre candi blanc, de 125 litres de vin et de 10 litres de cognac. Le liquide est clarifié avec de la colle de poisson, puis tiré au clair et conservé à la cave pour être employé toutes les fois que c'est nécessaire. Le sucre de canne de la liqueur est au bout de quelque temps entièrement transformé dans le vin de Champagne en sucre interverti. Suivant le goût des consommateurs et l'espèce du vin mousseux à fabriquer, on ajoute quelquefois à la liqueur précédente du porto, du madère, de l'essence de muscat, du kirsch, de l'esprit de framboises, etc. La liqueur est rarement employée à l'état pur, mais mélangée au moment où l'on s'en sert avec une mixture composée de 60 litres d'eau, 30 litres d'une solution saturée d'alun, 40 litres d'une solution d'acide tartrique et 80 litres d'une solution de tanin. On ajoute pour une barrique de liqueur 2 litres de ce liquide.

Quatre ouvriers différents sont employés à la *mise du vin dans les bouteilles* (le *tirage*) et au bouchage de celles-ci : l'un met en bouteilles, l'autre bouche, le troisième ficelle et enfin le quatrième fixe le bouchon avec un fil de fer. Le bouchage est effectué à l'aide d'une machine, qui fait pénétrer le bouchon dans la bouteille suivant une direction parfaitement verticale. Lorsque les bouteilles sont remplies, bouchées et ficelées, on les transporte dans un cellier, dont la température est à 20-24°, et on les couche de manière à ce que le col soit incliné sous un angle de 20° environ, afin que la levure produite pendant la fermentation lente arrive dans le col et se dépose sur le bouchon. Au bout de 8 à 10 jours, on augmente l'inclinaison dans le même sens et l'on porte l'angle à environ 45°; deux ou trois jours après, on élève encore plus le fond de la bouteille, afin que la plus grande partie du dépôt se rassemble sur le bouchon; enfin, les bouteilles sont placées verticalement avec le bouchon en bas. Sous l'influence de la fermentation et du séjour du vin dans les bouteilles, il s'est formé dans celles-ci un précipité composé de levure, de substances albumineuses, etc., qui naturellement doit être éliminé des bouteilles. Dans ce but, celles-ci sont placées le goulot en bas sur des tables percées de trous. Afin que le dépôt descende dans le col, jusque sur le bouchon, chaque bouteille doit pendant 14 jours environ être agitée bien régulièrement. Lorsque tout le dépôt s'est rassemblé sur le bouchon, on procède à son élimination, opération à laquelle on donne le nom de *dégorgeage*. Dans ce but, l'ouvrier saisit une bouteille par le

col et, la tenant le bouchon en bas, il examine si le vin est limpide ; si cela est, il détord le fil qui maintient le bouchon. Le bouchon étant alors chassé, une petite quantité de vin est vivement expulsée de la bouteille. L'espace vide est rempli avec de la liqueur, cette opération porte le nom de *dosage*. Cette liqueur (dite *liqueur d'expédition*) se compose ordinairement de sucre candi de canne pur et de vin vieux de Champagne de qualité supérieure, auquel on ajoute quelquefois, surtout pour les vins destinés à l'exportation, une certaine quantité d'esprit de cognac. Par la liqueur d'expédition, le vin est rendu plus fort ou plus doux, plus âpre ou plus sucré, suivant le goût des consommateurs auxquels il est destiné. La liqueur est versée soit à l'aide d'une mesure en fer-blanc, soit au moyen d'une machine ingénieuse qui introduit dans chaque bouteille exactement le même volume sans en perdre une goutte. Si le vin doit recevoir une couleur, on l'ajoute à la liqueur. A l'aide d'une autre machine, le *recouleur* remplit ensuite la bouteille dosée avec la quantité nécessaire de vin mousseux non dosé et limpide de la même qualité ; la pression qui se produit alors empêche toute perte d'acide carbonique. Le *boucheur* introduit ensuite par pression à l'aide d'une machine le bouchon préalablement préparé ; après quoi le *ficelleur* fixe le bouchon au moyen d'une ficelle disposée en croix : enfin, le *ficelleur au fil de fer* applique une nouvelle ligature en fil de fer recuit, et par là se terminent les opérations de la fabrication du champagne. Le bouchon et le goulot sont enveloppés d'une feuille d'étain.

Le vin mousseux contient environ 6 à 7 volumes d'acide carbonique et il possède un arôme particulier. Il peut ordinairement être bu au bout de 18 à 20 mois, suivant que le temps a été plus ou moins favorable à la fermentation.

La teneur en alcool et en sucre du champagne est du reste très variable, parce que chaque pays a adopté un goût tout particulier pour cette sorte de vin. En France, on ne l'aime ni trop fort, ni trop doux. En Autriche et dans l'Allemagne orientale, on exige qu'il soit surtout sucré. De même, le champagne fabriqué pour la Russie doit être doux et sucré. Celui qui est expédié en Angleterre ne reçoit que très peu de liqueur, parce que dans ce pays on aime un vin ayant du corps et d'une saveur forte. En général, on distingue trois qualités de vins de Champagne : le *crémant*, le *mousseux* et le *grand mousseux*. Le crémant est le plus léger, celui qui mousse le moins et ne dégage qu'une crème légère de bulles de mousse (d'où son nom) ; le mousseux produit une forte effervescence et lorsque le bouchon a sauté il s'élève en pétillant au-dessus du goulot de la bouteille ; le grand mousseux chasse le bouchon avec une explosion encore plus forte et monte encore légèrement dans le verre. Le champagne est quelquefois coloré en rose à l'aide de la *teinte de Fismes*<sup>1</sup>.

Le dispositif employé par REIHLEN (1890) pour la préparation des vins mousseux dans des vases en bois se compose d'un certain nombre de vases horizontaux A (fig. 928) placés l'un à côté de l'autre et communiquant par le tube S ; chacun de ces vases est, au moyen de tuyaux convenablement disposés, en communication, d'une part, avec le vase collecteur C et, d'autre part, avec les vases F et D. Tous ces

1. [La teinte de Fismes s'obtient en mélangeant 250 à 300 gr. de baies de sureau, 30 à 60 gr. d'alun et 300 à 500 gr. d'eau ou de vin blanc, faisant digérer et soumettant au pressoir.]

vases sont à double paroi et ils peuvent aussi bien dans leur intérieur que dans

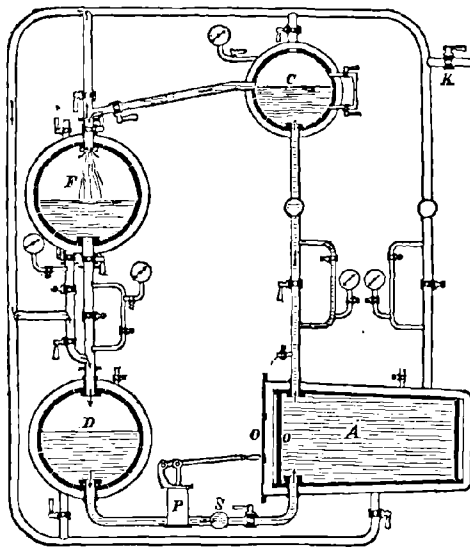


Fig. 928. — Appareil pour la préparation des vins mousseux.

l'espace entre les deux parois être mis, au moyen d'acide carbonique amené par K, sous la même pression, de 8 atmosphères, par exemple.

Nous admettrons que l'appareil se trouve déjà en travail, le vase D étant rempli intérieurement et extérieurement d'acide carbonique, les vases A et C étant pleins de liquide jusqu'à une certaine hauteur et se trouvant aussi bien intérieurement qu'extérieurement sous la même pression d'acide carbonique. Les choses étant dans cet état, on met en place le vase F chargé du liquide à transformer en vin mousseux, on y établit intérieurement et extérieurement la pression d'acide carbonique qui règne dans le reste de l'appareil et ensuite on fait communiquer entre eux les vases D et F, de façon que le liquide s'écoule

de F en D et que l'acide carbonique passe de D en F. Dès que le liquide d'un des vases A est suffisamment saturé par l'acide carbonique amené par K, c'est-à-dire transformé en vin mousseux, on met la pompe P en activité et on refoule le liquide brut de D en A, ce qui fait passer une égale quantité de vin mousseux fait de A dans C, en même temps que de C la même quantité de vin mousseux est refoulée dans F; en C peut avoir lieu, si on le désire, une nouvelle saturation par l'acide carbonique. Le vase F rempli et maintenu sous pression est retiré et remplacé par un autre, après quoi le même processus se renouvelle. Si le liquide refoulé en A doit être transformé en vin mousseux par l'acide carbonique dégagé par sa fermentation, il faut introduire préalablement par les trous d'homme O le ferment nécessaire. Ce procédé est employé pour la fabrication des vins bon marché.

[On désigne sous le nom de *vins champagnisés* des vins auxquels on a cherché à communiquer, au moyen des opérations décrites précédemment, les qualités du vrai vin de Champagne. Les vins de Saint-Péray, en Bourgogne, de l'Anjou et de la Touraine, donnent, lorsque le traitement est fait avec soin, des produits qui imitent assez bien certains vins de Champagne. — Les *vins de Champagne artificiels* sont de bons vins blancs, qui, après plusieurs collages et soulirages, ont été chargés d'acide carbonique au moyen d'appareils semblables à ceux dont on se sert pour la fabrication des eaux gazeuses; en outre, on ajoute par bouteilles 2 à 3 gr. de gomme et 8 à 10 centilitres de *liqueur de sucre* (solution de 30 kg. de sucre candi dans 25 litres de vin blanc et 2 litres d'esprit de cognac). Les bouteilles étant bouchées, on les met en tas et lorsque le dépôt est formé on opère le dégorgement, puis on ajoute une certaine quantité de liqueur d'expédition (voy. p. 633), on

bouche, etc. Ces vins produisent toujours une forte explosion, mais le pétilllement est de courte durée.]

KULISCH (1898) donne les analyses suivantes de vins mousseux allemands :

100 cm<sup>3</sup> contiennent en gr. :

Alcool.....	9,17	10,14	8,96	9,81
Extrait.....	1,930	2,011	9,44	9,92
Substances minérales.....	0,198	0,153	0,1845	0,154
Acides libres.....	0,638	0,693	0,636	0,654
Acides volatils.....	0,061	0,071	0,063	0,061
Sucre avant l'inversion.....	0,1036	0,117	7,61	8,19
Sucre après l'inversion.....	—	—	7,44	8,13

**Amélioration du moût et du vin.** — Si les raisins sont trop acides, on cherche à donner ou à enlever au moût défectueux les éléments qui manquent ou sont en quantité trop grande.

CHAPTAL (1800) a recommandé d'ajouter du sucre (sucre de canne) au moût faible. Cette addition de sucre, qui est combinée avec l'élimination de l'acide libre du moût trop acide au moyen de poudre de marbre, est désignée sous le nom de *chaptalisation*.

*Gallissage.* — GALL a recommandé de mélanger au moût, après le pressage, une solution de sucre dans l'eau en quantité suffisante pour que sa teneur en acide, en eau et en sucre soit égale à celle d'un bon moût de raisin en les mêmes substances.

*Pétiotisage.* — PÉRIOT (1857) traite les résidus du pressurage par l'eau sucrée et les soumet de nouveau à l'action du pressoir. [En laissant fermenter ce liquide comme le moût véritable, on obtient un *vin d'eau sucrée* ou *vin raisin-sucré* (MAUMENÉ), ressemblant par tous les points essentiels aux vins naturels; les principaux éléments s'y trouvent et à peu près comme dans le produit naturel de la vigne; les principes secondaires, les moins importants, ceux qui souvent deviennent nuisibles, y sont au contraire en moindre quantité, ce qui est une condition tout à fait favorable.]

*Élimination de l'acide.* — Le vin peut être désacidifié par addition de carbonate de calcium (marbre, craie), de sucrate de chaux et le tartrate neutre de potassium. Cette dernière combinaison, proposée par LIEBIG, est la plus convenable pour la neutralisation de l'acidité du vin.

Une pratique généralement usitée dans le but de rendre le vin plus fort et d'une conservation plus facile consiste à y ajouter 1 à 2 p. 100 d'alcool. On nomme cette pratique *alcoolisage* ou *vinage*. En France, le vinage des vins n'est autorisé par la loi que jusqu'à 15 p. 100.

*Schéélisage.* — L'addition de *glycérine* au vin fait — le *schéélisage* — est usitée depuis 1852, elle a pour but de communiquer au vin, après que sa fermentation est achevée, une saveur sucrée plus ou moins intense, mais insuffisante pour nuire au bon goût.

**Statistique.** — La production du vin s'est élevée dans les années 1897 et 1898 aux chiffres suivants :

	1897		1898
France.....	32 350 700 hectolitres		32 282 300 hectolitres
Algérie.....	4 367 758 —		5 221 700 —
Tunisie.....	90 000 —		120 000 —
Italie.....	25 938 500 —		31 500 000 —
Espagne.....	18 900 000 —		24 750 000 —
Portugal.....	2 500 000 —		2 100 000 —
Açores, Canaries et Madère.....	250 000 —		235 000 —
Autriche.....	1 800 000 —		1 900 000 —
Hongrie.....	1 200 000 —		900 000 —
Russie.....	2 500 000 —		3 120 000 —
Suisse.....	1 250 000 —		1 100 000 —
Turquie et Chypre.....	1 800 000 —		1 600 000 —
Grèce et îles grecques.....	1 200 000 —		1 100 000 —
Bulgarie.....	1 090 000 —		2 600 000 —
Serbie.....	920 000 —		800 000 —
Roumanie.....	3 200 000 —		3 900 000 —
Etats-Unis de l'Amérique.....	1 147 000 —		1 300 000 —
Mexique.....	60 000 —		70 000 —
République Argentine.....	1 440 000 —		1 600 000 —
Chili.....	2 800 000 —		2 500 000 —
Pérou.....	—		1 500 000 —
B Brésil.....	390 000 —		450 000 —
Uruguay.....	—		160 000 —
Bolivie.....	—		35 000 —
Colonie du Cap.....	195 000 —		185 000 —
Perse.....	25 000 —		45 000 —
Australie.....	91 000 —		95 000 —

La France a produit, importé et exporté les quantités suivantes de vins de raisins de 1889 à 1901 :

	Production.		Importation.		Exportation.
1889.....	23 224 000 hectolitres		10 470 000 hectolitres		2 166 000 hectolitres
1890.....	27 416 000 —		10 830 000 —		2 162 000 —
1891.....	30 140 000 —		12 278 000 —		2 049 000 —
1892.....	29 082 000 —		9 400 000 —		1 845 000 —
1893.....	50 070 000 —		5 895 000 —		1 569 000 —
1894.....	39 053 000 —		4 492 000 —		1 721 000 —
1895.....	26 688 000 —		6 356 000 —		1 696 000 —
1896.....	44 656 000 —		8 818 000 —		1 783 000 —
1897.....	32 350 000 —		7 529 000 —		1 774 000 —
1898.....	32 282 000 —		8 625 000 —		1 635 000 —
1899.....	47 908 000 —		—		—
1900.....	67 352 000 —		—		—
1901.....	57 964 000 —		—		—

#### CIDRE, POIRÉ ET AUTRES VINS DE FRUITS

Le *cidre* et le *poiré* sont des boissons alcooliques obtenues par la fermentation du jus sucré extrait de certaines espèces de pommes ou de poires.

[*Cidre*. — Après la récolte, qui a lieu en octobre ou en novembre, suivant les espèces, les pommes destinées à la fabrication du cidre sont abandonnées à elles-



mêmes en tas, que l'on recouvre de paille, jusqu'à ce que leur maturation soit complète; à ce moment, elles renferment le maximum de matière sucrée et donnent par suite un cidre plus riche en alcool. Leur teneur en sucre (ainsi que celle des poires) va en effet en augmentant à mesure qu'elles mûrissent : ainsi, les pommes vertes ne renferment que 4 à 5 p. 100 de sucre, tandis que les pommes mûres en contiennent jusqu'à 11 p. 100.

Pour extraire le jus des pommes, on commence par les écraser soit à l'aide d'une meule en bois dur, mise en mouvement par un cheval dans une auge circulaire (*tour à piler* de la Normandie), soit au moyen de deux cylindres horizontaux en fonte, qui saisissent et écrasent, au moyen des dents dont ils sont munis, les pommes versées dans une trémie établie au-dessus d'eux; ce dernier appareil, appelé *grugeoir*, est le plus répandu. La pulpe obtenue est ordinairement abandonnée à elle-même pendant environ 24 heures dans de grandes cuves en bois, où elle prend une couleur rougeâtre, qui communique au cidre la teinte ambrée que l'on recherche; elle est ensuite soumise, entre des lits de paille ou des toiles de crin, à l'action de pressoirs qui sont analogues à ceux employés dans la préparation du vin. On donne à la pulpe une pression graduée de plus en plus forte et lorsqu'il ne s'écoule plus rien on délaye le marc avec le quart de son poids d'eau, on laisse macérer 24 heures et l'on presse une seconde fois, puis une troisième avec 35 p. 100 d'eau. Le jus provenant des deux dernières pressions forme le *petit cidre*, qui, étant très faible, ne peut se garder longtemps et doit être bu promptement. Le jus de première pression donne ce qu'on appelle le *gros cidre*. Pour convertir le jus de pommes ainsi obtenu en cidre, on le met dans de grands tonneaux, dont on couvre simplement la bonde avec un linge mouillé. Au bout de quelques jours, il se déclare une fermentation tumultueuse qui, soulevant le linge placé sur le tonneau, rejette au dehors des écumes formées de matières fermentescibles; il se forme peu à peu un chapeau qu'il ne faut pas détruire. La levure qui produit la fermentation du jus des pommes (ou des poires) est la *levure apiculée* (*Carpozyma apiculatum*), découverte par ENGEL. Au bout d'un mois, la fermentation tumultueuse étant terminée, on bouche les tonneaux et un mois après le cidre est bon à boire. Pour obtenir du cidre de qualité supérieure, il faut le soutirer un mois après sa mise en tonneau et recommencer l'opération tous les mois, jusqu'à ce qu'il soit fait. A Jersey, on procède d'une manière analogue, mais avec cette différence que la fermentation tumultueuse s'opère dans de grandes cuves ouvertes et que les soutirages ont lieu dans des futailles soufrées; on obtient ainsi un cidre qui se conserve et peut s'expédier par mer. Pour avoir du cidre mousseux, on ne le laisse fermenter que pendant un mois dans des tonneaux et on le met en bouteilles aussitôt qu'il s'est éclairci. Pour conserver le cidre à l'état doux, on dirige la fermentation de façon qu'une partie du sucre y échappe; dans ce but, on détruit le ferment par l'acide sulfureux, en souffrant le cidre dès qu'il est arrivé au point voulu et renouvelant cette opération aussitôt que la fermentation recommence.

Généralement, le cidre ne peut pas se conserver longtemps; au bout de un à quatre ans, suivant sa qualité, le cidre préparé en France devient amer, aigre et piquant. Comme le vin, le cidre est sujet à certaines maladies, telles que la graisse, l'acidité, la pousse, etc. La composition de cette boisson varie avec les espèces de fruits employés, les années et le soin apporté à sa préparation. Les analyses suivantes montrent

quelles sont les substances qui entrent dans la composition du cidre (et du jus ou moût de pommes qui l'a produit); 100 cm<sup>3</sup> renferment :

	Moût (filtré).	Cidre.
Alcool .....	—	5,80 cm <sup>3</sup>
Extrait.....	16,25 gr.	2,36 gr.
Cendre.....	0,35	0,31
Acide malique.....	0,33	0,31
— acétique.....	—	0,080
Sucre.....	12,50	0,750
Substances pectiques.....	0,02	traces
Chaux.....	0,025	0,024
Magnésie.....	0,018	0,018
Potasse.....	0,106	0,105
Acide phosphorique.....	0,024	0,022
— sulfurique.....	0,009	0,080
Glycérine.....	—	0,080

Il n'y a dans le cidre ni acide tartrique, ni acide citrique.

D'après cela, le cidre se distingue du vin de raisin par son manque complet d'acide tartrique et sa teneur plus élevée en potasse. En ajoutant une quantité modérée d'acide tartrique ou du vin de raisin contenant beaucoup d'acide, on peut obtenir un produit difficile à distinguer chimiquement du vin de raisins. Il est à remarquer qu'avec le temps le cidre perd de son acide.

[Poiré. — Le poiré se prépare de la même manière que le cidre, mais en beaucoup moins grande quantité que ce dernier. Le jus des poires étant plus sucré que celui des pommes, il produit une boisson plus riche en alcool que le cidre. Le poiré préparé avec soin offre beaucoup d'analogie avec certains vins blancs, pour lesquels il est quelquefois vendu; il peut servir pour couper les vins blancs de médiocre qualité qu'il rend plus forts et meilleurs.]

**Vins de baies.** — Le *jus de groseilles* contient 3,4-7,0 p. 100 de sucre et 1,8-2,2 p. 100 d'acide (calculé en acide malique); celui des *groseilles à maquereaux* renferme 7,3 p. 100 de sucre et 1,4-1,7 p. 100 d'acide. Mélangés avec de l'eau et du sucre de betteraves en quantités convenables, ces jus fermentent rapidement et pourraient au bout de 15 mois être livrés au commerce comme vins de fruits. Des vins blancs (I) et rouges (II et III) de *groseilles* et de *groseilles à maquereaux* (IV) contenaient dans 100 cm<sup>3</sup> :

	I	II	III	IV
Alcool, gr.....	11,74	9,95	9,37	12,30
Cendre, gr.....	0,29	0,21	0,39	0,21
Acide (acide malique), gr.....	1,01	0,92	1,09	0,95
Sucre, gr.....	8,37	9,09	16,88	1,89
Glycérine, gr.....	0,23	0,40	0,20	0,46
Autre extrait, gr.....	2,46	1,90	3,12	1,59

### FABRICATION DE LA BIÈRE

Sous le nom de *bière*, on désigne une boisson fermentée préparée avec des céréales et du houblon et qui se trouve encore à une certaine période de la fermentation secondaire.

**Historique.** — La bière était connue des anciens; elle aurait été inventée par les

Égyptiens, qui sous les noms de *zythum* et de *curmi*, en faisaient un grand usage; elle fut d'abord préparée avec le froment et plus tard avec l'orge. La bière fabriquée à Péluse, et que pour cette raison on appelait *boisson pélusienne*, était la plus renommée. De l'Égypte, l'usage de la bière se répandit bientôt en Grèce, où elle était nommée *oinos crithenos* (THÉOPHRASTE) et *zuthos bruton* (ESCHYLE, SOPHOCLE). Les Normands, les Gaulois, les Germains, les Bretons et les Scandinaves ne tardèrent pas non plus à connaître la bière, et TACITE dit même, dans son *Histoire des mœurs et des coutumes des Germains*, que l'usage de la bière était pour ces peuples une véritable passion. Suivant PLINE, les Gaulois désignaient cette boisson sous le nom de *cerevisia* (vin de Cérès ou de céréales) et ils appelaient *brance* le grain qu'ils employaient pour la préparer; de ces deux expressions sont dérivés le mot *cervoise*, qui était encore usité au XVI<sup>e</sup> siècle, et les mots *brasser*, *brasseur* et *brasserie*, qui subsistent toujours. Il paraît que dès le principe on ne s'est pas borné à préparer simplement la bière en faisant fermenter la décoction de l'orge ou du froment, car on y ajoutait une substance aromatique ou amère, pour lui donner du parfum, la colorer et assurer sa conservation, et c'est dans ce but que les peuples du Nord employaient des châtaignes grillées et les Égyptiens de l'infusion de lupin; mais ce n'est que plus tard que l'on découvrit la valeur du houblon comme agent aromatique et conservateur (il aurait été employé pour la première fois en Italie au VII<sup>e</sup> siècle); à la suite de cette découverte, les Allemands acquirent bientôt, dans l'art de fabriquer la bière, une supériorité marquée, qui s'est conservée jusqu'à nos jours. Aujourd'hui on peut dire que la bière est connue dans le monde presque tout entier, mais elle ne constitue la boisson habituelle que dans l'Europe septentrionale, une partie de l'Europe centrale, les États-Unis de l'Amérique du Nord et nos départements du nord et de l'est, c'est-à-dire dans les contrées où les conditions climatiques s'opposent à la culture de la vigne. Suivant HAVICH, le premier ouvrage technique sur la bière est dû à la plume de THADDEUS HAGECIUS, d'Hazek (Bohême), qui, en 1585, dans son livre intitulé : *De cerevisia ejusque conficiendi ratione, natura, viribus et facultatibus*, décrivit avec une grande simplicité et une grande clarté les différentes opérations de la fabrication de la bière.

**Matières premières de la fabrication de la bière.** — Les matières premières employées par le brasseur sont : 1<sup>o</sup> une céréale ou des substances qui peuvent la remplacer, 2<sup>o</sup> le houblon, 3<sup>o</sup> un ferment, 4<sup>o</sup> de l'eau et 5<sup>o</sup> de la glace.

**Céréale.** — Bien que toute substance amylacée ou sucrée puisse être employée pour la production de l'alcool de la bière, on donne cependant avec raison la préférence aux céréales et parmi celles-ci on préfère l'orge.

Une bonne *orge de brasserie* doit avoir une teneur élevée en amidon, afin que, après sa transformation en malt et en moût, ce dernier offre une grande richesse en extrait. Elle doit en outre être douée d'un pouvoir germinatif très élevé, se gonfler uniformément et rapidement, pour qu'elle puisse donner un malt bon et sain. Le brasseur exige aussi de l'orge qu'il emploie, que l'amidon du grain se désagrège aussi uniformément et aussi rapidement que possible; il faut pour cela que l'intérieur du grain soit farineux et non vitreux. L'orge doit être exempte de moisissures, de bactéries, elle doit être complètement inodore; après le maltage et les opérations subséquentes, cette orge ne doit communiquer au moût ou à la bière aucune odeur ni aucune saveur désagréables.

Des analyses d'orges de brasserie de l'année 1888, effectuées par Priou, ont donné les résultats suivants :

ORGE DE	POIDS DE 1000 GRAINS GR.	POIDS DE 1 HECTOLITRE KU.	GRAINS FARINEUX P. 100	GRAINS DEMI-FARINEUX P. 100	GRAINS LABOAGÉS P. 100	ÉNERGIE GERMINATIVE P. 100	FOUVOIR GERMINATIF P. 100	EAU P. 100	AZOTE P. 100	SUBSTANCES MINÉRALES P. 100	ACIDE PHOSPHORIQUE P. 100
<i>Bavière :</i>											
Minimum.....	39,34	60,00	0,6	78,4	2,0	33,2	63,0	13,63	1,11	1,81	0,64
Maximum.....	52,93	67,00	18,0	93,6	13,2	97,8	99,2	21,39	1,75	2,79	1,24
Moyenne.....	44,85	64,32	6,4	87,6	5,9	85,0	94,2	16,49	1,38	2,59	0,84
<i>Allemagne :</i>											
Minimum.....	44,72	62,00	3,0	83,2	3,4	82,0	90,4	13,20	1,33	2,24	0,77
Maximum.....	46,88	67,25	11,2	92,6	12,0	98,0	99,0	17,66	1,54	2,49	0,91
Moyenne.....	45,79	64,41	5,4	87,9	6,7	90,6	95,8	15,67	1,46	2,39	0,83
<i>Autriche :</i>											
Minimum.....	40,98	65,00	1,4	61,2	2,0	87,3	94,3	13,73	1,15	2,21	0,71
Maximum.....	53,61	69,50	34,2	96,6	29,0	97,4	99,4	17,21	1,69	2,56	1,12
Moyenne.....	45,09	66,69	20,0	73,2	6,7	94,8	97,9	16,28	1,30	2,39	0,85

Dans les orges de la récolte de 1901, la teneur en azote, d'après BLEISCH, a oscillé entre 1,5 et 2,1 p. 100, comme on peut s'en rendre compte d'après le tableau suivant, dans lequel ne sont indiquées que les analyses des orges de Bavière :

ORGE DE	EAU P. 100	AZOTE P. 100	POIDS DE 1 000 GRAINS	POIDS DE 1 HECTOLITRE	GRAINS FARINEUX P. 100	GRAINS DEMI-FARINEUX P. 100	GRAINS VITREUX P. 100	ÉNERGIE GERMINATIVE P. 100	FOUVOIR GERMINATIF P. 100	IVRAIE P. 100
<i>Basse-Franconie :</i>										
Arnstein.....	16,46	1,710	40,26	68,7	16	76	8	86	98,2	2,2
Schwanfeld.....	17,03	1,802	40,07	69,9	6	74	20	81,2	98,4	1,2
Vasbühl.....	17,48	1,871	40,43	69,0	3	67	30	91,6	98,8	1,2
Werngrund.....	15,90	1,911	39,95	71,4	10	66	24	90,8	98,8	0,3
Waigolshausen.....	16,46	1,799	39,93	70,4	6	72	22	82,2	97,6	0,0
Hassfurt.....	17,14	1,690	39,77	67,4	6	64	30	84,2	98,2	0,8
Wadenbrunn.....	15,72	1,810	39,95	70,1	8	59	33	97,8	99,2	0,3
Gressthal.....	16,09	1,695	39,77	69,7	14	64	22	99,0	99,2	0,1
Gerolshofen.....	15,61	1,988	42,79	69,0	8	72	20	96,8	99,0	1,0
<i>Souabe :</i>										
Buchloe.....	15,55	1,681	36,74	67,1	0	45	55	95,6	97,6	1,2
Harburg.....	14,53	1,978	36,84	65,6	2	56	42	96,4	98,7	2,0
Augsbourg.....	14,32	1,673	31,96	65,0	4	59	37	95,2	98,6	1,2
—.....	14,19	1,705	34,97	65,2	3	51	46	96,4	98,6	1,3
Möttingen.....	12,74	1,757	39,00	68,7	3	59	38	97,6	99,4	0,5

Pour se rendre compte de la *valeur d'une orge de brasserie*, il faut tout d'abord examiner son *pouvoir germinatif*. Une bonne orge doit avoir un pouvoir germinatif de 88 à 90 p. 100; elle doit aussi se développer uniformément. Il y a en outre à considérer le poids des grains et le degré de propreté. Pour préparer un terrain propre à la germination, on étend sur une assiette une couche de sable fin calciné assez épaisse pour atteindre le bord supérieur du creux de l'assiette. Maintenant on ajoute assez d'eau pour que, en secouant l'assiette, le sable ne se meuve que très peu. On tamise ensuite uniformément sur toute la surface une quantité de sable telle que la masse se solidifie. Lorsque, alors, on incline l'assiette, le sable humide n'éprouve aucun mouvement dans sa masse et même ne tombe pas; on enlève le sable en excès non adhérent en frappant doucement sur l'assiette, on essuie le bord de celle-ci, et le terrain est prêt pour la germination; il reste alors à le charger de grains, après quoi on le couvre avec une autre assiette.

Outre l'orge, on emploie quelquefois le riz, le maïs, le sucre de fécule, et le sucre.

*Houblon*. — On désigne sous le nom de *houblon* les fleurs femelles (cônes, chatons) du *Humulus lupulus*, plante vivace, dioïque et à tige grimpante, de la famille des urticées. Sous les écailles ténues et superposées comme les tuiles d'un toit, qui forment le cône du houblon, se trouvent des grains (glandes) réniformes, de couleur jaune d'or, que par le battage et le tamissage on peut séparer des folioles. On a désigné ces glandules sous le nom de *farine de houblon* ou de *lupuline*. L'*huile volatile de houblon*, qui se trouve dans la proportion de 0,8 p. 100 dans le houblon séché à l'air, est un mélange de trois huiles différentes. L'huile de houblon ne joue en brasserie qu'un rôle peu important. CHAPMANN (1898) pense cependant que l'arome du houblon doit être attribué moins à l'huile de houblon qu'à la dissolution dans le moût d'une petite quantité du produit résineux d'oxydation de l'huile, produit qui n'est pas volatil et offre une odeur et une saveur analogues à celles de l'huile. Les produits résineux d'oxydation se forment facilement aux dépens de l'huile et se trouvent en grande quantité dans les cônes de houblon. L'action antiseptique de l'huile de houblon est peu énergique.

Le houblon contient 2 à 8 p. 100 de tanin. C'est un tanin précipitant en vert les sels ferriques; il ne se transforme pas en acide gallique, lorsqu'on le traite par des acides et la synaptase, ainsi que lorsqu'on le soumet à la fermentation, et par distillation sèche il ne donne pas d'acide pyrogallique. Suivant ERRI (1876), il est identique avec le tanin de l'écorce du chêne.

La *résine de houblon* est très difficilement soluble dans l'eau pure; l'eau qui renferme des sels, surtout du tanin, de la gomme et du sucre, en dissout des quantités considérables, principalement en présence d'huile de houblon. Au contact de l'air, et surtout à la lumière solaire, sa solubilité diminue rapidement. Elle a une saveur amère très forte et persistante. HAYDUCK (1885 et 1888) distingue trois résines différentes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Les résines  $\alpha$  et  $\beta$  sont seules importantes pour la brasserie; ce sont ces deux résines qui communiquent à la bière le goût amer désiré et elles offrent la précieuse propriété d'empêcher les fermentations pour les schyzomycètes, surtout la fermentation lactique. La résine  $\gamma$  ne possède aucune propriété des deux autres; elle se trouve dans la bière à cause de sa solubilité, mais elle doit être regardée comme un élément sans valeur. Par l'ébullition avec de l'eau ou du moût,

les résines sont en partie altérées. — D'après BUNGENER (1886), l'*amer de houblon* est un produit résineux de l'oxydation de l'*acide lupulinique*, qui dans les cônes du houblon existe toujours à côté du principe amer, aux dépens duquel il se forme facilement. — D'après BARTH (1900), la formule de l'acide lupulinique n'est pas, comme l'indique BUNGENER,  $C^{30}H^{70}O^4$ , mais  $C^{25}H^{36}O^4$ . L'acide lupulinique de BUNGENER et l'*acide amer (Bittersäure)* de LERMER sont identiques. BARTH a en outre montré que la résine obtenue par VLAANDEREN en précipitant avec de l'eau des solutions alcooliques d'extrait de houblon est identique avec la résine  $\beta$ . — GRIESSMAYER (1885) a découvert dans le houblon la présence de la *choline*. Les autres éléments du houblon, la gomme et les substances colorantes extractives, sont moins importants. Le houblon desséché à 100° donne de 9 à 10 p. 100 de cendre, qui contient 15 p. 100 d'acide phosphorique, 17 p. 100 de potasse, etc.

D'après RÉMY (1899), l'emploi de l'analyse pour la caractérisation de l'arome et la détermination des rapports qui existent entre ce dernier et le bouquet de la bière semble pour le moment tout à fait sans utilité. Actuellement, lorsqu'il s'agit de se fixer sur l'arome d'un houblon, nous sommes toujours guidés, dans tous les cas, par l'observation à l'aide de nos sens et nous ne devons pas, par suite, comparer les résultats des déterminations de la substance amère et du tanin avec la valeur du houblon déterminée empiriquement, valeur qui dépend en majeure partie de l'arome.

Afin que le houblon se conserve mieux, on a coutume de le *souffrer*, c'est-à-dire qu'on l'expose après sa dessiccation à l'action de vapeurs de soufre en combustion (pour 100 kg. de houblon, on emploie de 1 à 2 kg. de soufre). Le soufrage du houblon suivi d'un tourillage à une douce température, sa compression et sa conservation dans des espaces hermétiquement clos, sont les principaux moyens employés pour conserver le houblon et pour opposer des limites aux grandes variations de son prix.

[Le *bon houblon* ne doit pas contenir de graines; les cônes doivent être entiers et tout à fait clos au sommet, d'un vert blanchâtre ou jaunes, mais non verts, brunâtres ou rouges. Le houblon rouge est trop mûr ou altéré, celui qui est vert n'est pas mûr. Les cônes ne doivent pas être trop fortement desséchés, parce qu'alors les écailles se séparent facilement et qu'une trop forte chaleur leur enlève une partie de leur arome; si au contraire ils ne sont pas suffisamment secs, ils moisissent facilement et prennent une mauvaise odeur. Le bon houblon bien mûr est gras et visqueux au toucher, et il exhale une odeur fortement aromatique; il contient beaucoup de lupuline (9 à 18 p. 100, selon la provenance), dont les granulations sont pleines, sphériques et de couleur jaune clair ou jaune citron; frotté dans la main, il laisse une traînée vert jaunâtre, grasse au toucher. Avec le temps, et s'il est conservé dans de mauvaises conditions, le houblon perd son arome et change d'aspect: il devient généralement plus sombre et se couvre de taches; au bout d'un an, il a déjà perdu de sa valeur et au bout de six ans il est devenu complètement inodore et brun.

Pour reconnaître si un houblon a été souffré, on arrose avec de l'acide chlorhydrique pur et étendu quelques cônes du houblon à essayer et un peu de zinc contenus dans un appareil à hydrogène et l'on dirige l'hydrogène qui se dégage dans une solution étendue de sous-acétate de plomb. Si le houblon contient de l'acide sulfureux, le gaz hydrogène est mélangé avec de l'hydrogène sulfuré ( $SO^2 + 2H^2$

$= \text{SH}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ), que l'on reconnaît à la formation d'un précipité noir de sulfure de plomb dans la solution plombique. Pour être probante, la réaction doit se produire au bout de 10 à 12 minutes seulement, parce que tous les houblons dégagent de l'hydrogène sulfuré après un long contact avec l'hydrogène à l'état naissant. D'après GRIESSMAYER, on doit, pour dégager l'hydrogène, préférer au zinc et à l'acide chlorhydrique étendu, l'amalgame de sodium, dont on ajoute 0,50 gr. à 0,70 gr. à l'extrait du houblon. Il est encore plus convenable de diriger le gaz qui se dégage dans cette expérience dans une solution de nitroprussiate de sodium mélangée avec quelques gouttes de lessive de potasse; la moindre trace d'hydrogène sulfuré produit dans la solution une magnifique coloration rouge pourpre. Comme il arrive quelquefois que l'on soufre le houblon vieux, afin de lui communiquer la couleur du produit frais et le vendre comme tel, il est convenable de faire suivre l'essai précédent d'un examen à la loupe des grains de lupuline; cet examen fera reconnaître facilement si l'on a affaire à un houblon ainsi falsifié, car le soufrage est sans action sur la couleur brune que les grains de lupuline prennent avec le temps, ainsi que sur les rides qui se produisent à leur surface.]

La culture du houblon est surtout développée en Angleterre, en Belgique, en Allemagne et en Bohême; en Allemagne, elle offre son maximum de développement en Bavière (Spalt, Hollertau, Hersbruck), dans le duché de Bade, dans le Wurtemberg, la Hesse, la province prussienne de Posen (Neutomyschl), l'Alsace, la Vieille-Marche et le duché de Brunswick (l'ordre dans lequel sont mentionnés ces pays indique en même temps la gradation de qualité des produits que l'on y obtient).

*Succédanés du houblon.* — A la place du houblon, on a souvent essayé d'employer d'autres substances, comme l'écorce de saule (contenant de la salicine), l'écorce de pin, le quassia, la petite centauree, les feuilles de noyer, l'absinthe, le trèfle d'eau, les semences de colchique, l'extrait aqueux d'aloès, le lactucarium, etc. On a même proposé, il y a déjà longtemps, de se servir de l'acide picrique. Abstraction faite de ce que plusieurs de ces substances exercent une influence nuisible sur l'organisme, ces corps peuvent bien communiquer à la bière un goût amer, mais non remplacer les éléments du houblon, à cause desquels celui-ci est employé dans la fabrication de la bière. Dans tous les cas, l'usage de pareilles substances dans les grandes brasseries est tout simplement impossible. [On fabrique cependant des bières de fantaisie dans lesquelles le houblon est remplacé partiellement ou entièrement par d'autres substances aromatiques : telles sont, par exemple, les bières préparées au Canada et aux États-Unis, sous les noms de *sapinettes*, d'*épinettes* ou de *bières de Spruce*, dans lesquelles le houblon est remplacé par des bourgeons de sapin ou de pin; tel est aussi le *ginger-beer* des Anglais, qui est une bière dans laquelle on a fait infuser une certaine quantité de graines de gingembre.]

*Eau et glace.* — L'eau que l'on emploie en brasserie pour le mouillage du grain et l'empâtage n'est pas sans exercer quelque influence sur la qualité de la bière. L'eau la plus convenable pour la fabrication de la bière est une eau pure et douce ou au moins pas trop dure. Il est dangereux d'employer une eau dont la pureté est altérée par des matières organiques en voie de décomposition. Celles-ci restent adhérentes à l'orge, continuent à se décomposer sur l'aire de mouillage, donnent lieu à des phénomènes de putréfaction et à la formation de moisissures et peuvent même, dans certaines circonstances, rendre défectueuse la fermentation du moût préparé

avec un pareil malt. Les acides tannique, crénique et apoérénique sont également nuisibles. Les eaux provenant de forêts et de cours d'eau qui reçoivent des déchets de tannerie doivent par suite être employées avec précaution. La bière qui a été préparée avec une eau contaminée par des déjections animales ne se conserve que peu de temps. LINTNER fait remarquer que l'eau employée pour le mouillage de l'orge et le lavage des tonneaux ne doit contenir que très peu de matières organiques et surtout pas d'organismes jouant le rôle de ferment. Une eau contenant du carbonate de calcium est avantageuse pour le maltage ; les chlorures de calcium et de magnésium, le fer et une grande teneur en sulfate de calcium sont nuisibles. — La *glace* joue un rôle considérable dans la préparation des bières de qualité supérieure ; elle est employée, soit sous forme de glace naturelle, soit sous forme de glace produite artificiellement, pour le refroidissement du moût, pour la fermentation et la conservation en cave.

La *fabrication de la bière* comprend : la *préparation du malt* (maltage), la *préparation du moût* (empâtage, démêlage, brassage) et la *fermentation du moût*.

#### PRÉPARATION DU MALT OU MALTAGE<sup>1</sup>

La transformation de l'orge en *malt* ou le *maltage* est une *germination interrompue*, et cette transformation constitue une opération préliminaire, dont le but est de préparer le grain pour servir à la fabrication de la bière (ou de l'eau-de-vie). Le grain non germé n'a qu'à un très faible degré la propriété de transformer en maltose, en présence de l'eau, l'amidon qu'il renferme ; cette propriété saccharigène ne se développe que pendant la germination.

La *germination* du grain a pour objet de fournir à la jeune plante les éléments indispensables à son premier développement, notamment ceux qui lui sont nécessaires pour la formation des racines, jusqu'au moment où celles-ci sont en état de pourvoir à l'alimentation de la plante. Dans ce but, la nature a accumulé dans des organes spécialement destinés à cet usage une certaine quantité de substance qui suffit à la nutrition de la plante, jusqu'à ce qu'elle puisse vivre indépendante et sans le secours de ces organes. Le *germe* se compose de la radicule, qui se développe en premier lieu, et de la plumule, qui n'apparaît que plus tard et se développe aux dépens du corps albumineux ; mais celui-ci ne peut remplir cette fonction que lorsqu'il a été rendu soluble par le mouillage de l'orge. Avec le développement du germe, la quantité des éléments solubles du gluten augmente, de même que la propriété de transformer l'amidon en corps également solubles, en dextrine et en maltose. C'est à ce moment que se trouvent remplis le but de la germination naturelle en vue du développement de la plante et celui de l'industrie en vue de la préparation du malt. Celle-ci est basée sur le développement à un très haut degré de la propriété saccharigène

1. [En France, la transformation de l'orge en malt est habituellement effectuée dans la brasserie elle-même, où le malt est préparé au fur et à mesure des besoins, tandis que, en Angleterre, en Allemagne et en Belgique, la malterie et la brasserie forment le plus souvent deux industries particulières, exercées dans des établissements spéciaux.]



de l'orge germée, mais il faut interrompre la germination juste à temps, afin que la gemmule n'absorbe pas une grande partie du corps albumineux et ne contribue pas au développement de la plante.

Les conditions de la germination de l'orge sont : la saturation des grains par l'humidité, une température qui ne doit pas être au-dessus de 35°, ni au-dessous de 5°, le contact de l'air atmosphérique et une demi-obscurité.

**Mouillage de l'orge.** — Le *mouillage* de l'orge avec de l'eau s'effectue dans des bacs appelés *cuves-mouilloires* et il a pour objet de communiquer à l'orge l'humidité nécessaire pour la germination et en même temps de la débarrasser de quelques substances, qui nuiraient à la saveur du malt et de la bière. Les *cuves-mouilloires* sont en bois, en pierre ou en ciment; on les remplit à moitié avec l'eau et l'on y verse l'orge en agitant continuellement. Au bout de quelques heures, les grains sains tombent au fond du liquide, tandis que les grains stériles et avariés montent à la surface; on enlève ces derniers (on écume) et on les emploie pour la nourriture du bétail sous le nom d'*orge d'écumage* (grains légers).

L'eau, en pénétrant peu à peu la substance des grains et en la ramollissant et la gonflant, prend une couleur brune et une odeur particulière et acquiert une grande tendance à subir les fermentations lactique, butyrique et succinique. C'est pour cela que l'eau de mouillage doit être renouvelée jusqu'à ce qu'elle ne s'écoule plus trouble. La durée du mouillage dépend de la qualité et de l'ancienneté de l'orge, de la température de l'eau, etc. Avec de l'orge nouvelle, 48 à 72 heures sont suffisantes, tandis que pour une orge vieille et riche en gluten, il faut souvent 6 à 7 jours. L'orge mouillée suivant les règles a absorbé environ 40 p. 100 d'eau; elle possède une odeur aromatique rappelant celle des pommes.

D'après HEINZELMANN (1901), on verse l'orge à midi dans la cuve-mouilloire contenant de l'eau, on brasse avec soin et on laisse reposer jusqu'au soir; à huit heures, on écoule l'eau et on laisse l'orge sans eau pendant toute la nuit. Le matin vers cinq heures on ajoute de nouvelle eau, on brasse bien, on écume et, après avoir encore brassé, on évacue cette eau vers dix heures. A trois heures on ajoute de nouvelle eau, que l'on évacue également le soir après un brassage préalable. Le lendemain matin, l'orge a ordinairement absorbé une quantité d'eau suffisante et peut être retirée de la cuve-mouilloire. L'orge ainsi traitée germe plus rapidement que l'orge non aérée. — D'après WINDISCH (1901), l'orge est traitée dans la cuve-mouilloire par l'eau de chaux.

**Germination de l'orge mouillée.** — Dès que l'orge est saturée d'humidité, l'action du germe se fait sentir et avec elle commence la transformation de l'amidon en maltose et en dextrine. Cette transformation s'effectue lentement et elle marche de pair avec le développement et les besoins de la nutrition de la jeune plante. Peu de temps après le commencement de l'apparition de la plumule, époque à laquelle le pouvoir saccharigène de l'orge a atteint son maximum, le développement du germe doit être arrêté; mais le pouvoir saccharigène ne disparaît pas avec l'extinction du germe. La tâche du malteur est de surveiller la germination et de l'arrêter au moment opportun en réglant convenablement la température. Le local dans lequel s'effectue la germination porte le nom de *germoir*; il doit être bien aéré et il doit y régner une demi-obscurité, qui agit favorablement sur la germination.

L'orge mouillée est étendue sur l'aire du germoir en couches épaisses de 12 à

15 cm., et l'on brasse d'abord toutes les six heures et plus tard toutes les huit heures, jusqu'à ce que le germe apparaisse sous forme d'un point blanc, duquel sortent plusieurs radicules. Lorsque la germination a commencé à se développer uniformément dans tous les grains, on élève la température en diminuant la surface des couches, c'est-à-dire que l'on donne à celles-ci une épaisseur d'environ 30 cm. et on les laisse plus longtemps sans les brasser. La température des tas ainsi obtenus s'élève de 6° à 10° au-dessus de celle du milieu ambiant et elle produit une forte évaporation de l'humidité, qui se condense dans les couches supérieures des tas. Ce dernier phénomène porte le nom de *ressuage*. En même temps, il se dégage de grandes quantités d'acide carbonique et il se manifeste aussi une odeur agréable rappelant celle des cornichons. Le brassage est ordinairement pratiqué une troisième fois. A ce moment, les radicules ont déjà la longueur de quelques millimètres et elles sont entrelacées et comme feutrées. C'est alors que doit être arrêté le développement du germe, et dans ce but on abaisse la température en étendant les tas, c'est-à-dire en leur donnant une moindre épaisseur. Le malteur juge de la marche et de la terminaison de la germination d'après la longueur des fibres radiculaires; dans l'orge suffisamment germée, les germes doivent dépasser la longueur du grain d'un quart ou de la moitié et ils doivent être feutrés les uns dans les autres. La durée moyenne de la germination est de 9 jours.

Les expériences de SCHÜTT (1887) sur la *respiration* de l'orge dans le germoir ont donné, pour 100 kg. de substance sèche apportés sur l'aire, les résultats suivants :

AGE EN JOURS	TEMPÉRATURE DU MALT	ACIDE CARBONIQUE DANS L'AIR DU MALT P. 100	ACIDE CARBONIQUE DÉGAGÉ KG.	AMIDON BRULÉ KG.	CARBONE BRULÉ KG.	EAU FORMÉE KG.
1	12°	3	0,333	0,205	0,091	0,114
2	12°	3	0,613	0,376	0,167	0,209
3	13°	3	1,110	0,685	0,305	0,386
4	15°	2,5	1,370	0,841	0,374	0,467
5	16°	2	1,530	0,936	0,417	0 519
6	17°	1,5	1,580	0,968	0,430	0,538
7	19°	1	1,540	0,942	0,419	0,523
8	20°	0,5	1,490	0,913	0,406	0,507
9	29°	0,5	1,340	0,820	0,365	0,455
			10,906	6,686	2,974	3,728

Le point culminant de la respiration et de l'activité végétale pour une température de 13° a été par conséquent atteint le quatrième jour et il s'est ensuite notablement abaissé jusqu'au neuvième jour. En réalité, l'élévation de la température du malt et la diminution de l'acide carbonique dans l'air du malt influencent la respiration de telle sorte que ce n'est que le sixième jour que ce point culminant est atteint et la diminution elle-même le neuvième jour n'est pas très grande.

Le pouvoir calorifique de 1 kg. d'amidon = 4200 cal. Il se dégage par consé-

quent pendant la germination, pour 100 kg. de malt sec,  $6,7 \times 4200 = 28100$  cal.

D'après WINDISCH, l'orge de la récolte de 1901 contenait 8,10 p. 100 de *pentosanes*, le malt 9,41 p. 100 et les radicules 11,5 p. 100. Les pentosanes nouvellement formées pendant la germination échoient exclusivement aux organes végétatifs, au germe foliacé et à la radicule. La matière qui a servi à la formation de ces nouvelles pentosanes ne provient pas des pentosanes de l'orge, mais de l'amidon ou du sucre qui se trouvent dans le grain en voie de développement, de sorte qu'on ne doit attribuer aux pentosanes aucune fonction comme matières de réserve.

D'après PAÏON (1899), l'orge non ramollie outre mesure est mise sur l'aire du germoir en tas de 50 à 60 cm. de hauteur, afin qu'elle subisse un ramollissement complémentaire; le jour suivant les tas sont abaissés à 30-35 cm. et 24 heures après ils sont ramenés à la hauteur usuelle de 15 cm. environ. La hauteur à donner au tas pour la germination ne peut pas être indiquée d'une manière générale, parce qu'il y a lieu de tenir compte de la température du germoir, de sa situation, etc., elle doit cependant en toutes circonstances être choisie de façon que dans le jeune tas la température de 16° ne soit pas dépassée. On donnera, par conséquent, au lit de malt dans un germoir avec une température fraîche une épaisseur plus grande que dans un germoir plus chaud. On brasse régulièrement trois fois par jour, c'est-à-dire toutes les huit heures, en ayant soin d'aérer convenablement le germoir. Si les tas deviennent secs, ce dont on s'aperçoit immédiatement à l'aspect de la radicule, on les arrose légèrement avec un arrosoir ordinaire ou à l'aide d'un appareil à brouillard, comme celui qui a été imaginé par BOTNER. Il est préférable de donner de l'eau souvent et en petite quantité, plutôt que d'en donner rarement et beaucoup à la fois. Les tas sont traités pendant 6 jours, comme il vient d'être dit. Naturellement, on évite jusqu'ici un *ressuage* quelconque. Le sixième jour, les tas dont les grains possèdent des plumules de longueur uniforme, à peu près à demi développées et des radicules vigoureuses, mais encore un peu courtes, la désagrégation étant déjà bien avancée, sont relevés en vue du développement des radicules. Si les tas sont pourvus de la quantité convenable d'humidité et si les radicules sont fraîches, le développement de celles-ci est accompagné du *ressuage* habituel et on n'a qu'à veiller à ce que la température ne dépasse pas 20° à l'intérieur du tas, ce à quoi on arrive en donnant au lit de malt une hauteur en rapport avec la température du germoir. Ce traitement est renouvelé une seconde fois; le tas offre alors une désagrégation complète et peut être retiré du germoir à peu près le neuvième jour.

*Maltage pneumatique.* — Le procédé de germination désigné sous ce nom convient surtout pour éliminer l'acide carbonique, qui nuit à la germination, et aussi pour empêcher un très fort échauffement. GALLAND, par exemple, emploie pour rendre l'air humide une tour contenant du coke chargé sur les grilles *b* et *c* (fig. 929). L'air préalablement échauffé pénètre par le tuyau *a*, il monte à travers les couches de coke en sens inverse de l'eau s'écoulant goutte à goutte et, par la conduite *C*, il passe dans la cuve-mouilloire *A* et le tambour *E*, contenant le grain. — L'eau nécessaire est déversée par le robinet *J* dans le réservoir *w*, elle s'écoule par le trop-plein *g* dans l'appareil à pluie *r*, d'où elle tombe sur le coke. Afin d'utiliser l'eau de nouveau, on la refoule, à l'aide de la pompe *H*, au-dessous du filtre *k*, à travers lequel elle remonte dans le réservoir *w*. — La cuve-mouilloire *A* est pourvue d'un couvercle perforé *d*. Le grain à malter est abandonné dans cette cuve

avec de l'eau pendant 46 à 68 heures. Si l'on évacue l'eau de A, les germes des grains ne tardent pas à apparaître. Contrairement au procédé suivi jusqu'à présent, on abandonne les grains à eux-mêmes pendant 2 ou 3 jours et pendant ce temps on ferme hermétiquement la cuve avec une plaque. Pour éliminer la chaleur qui se

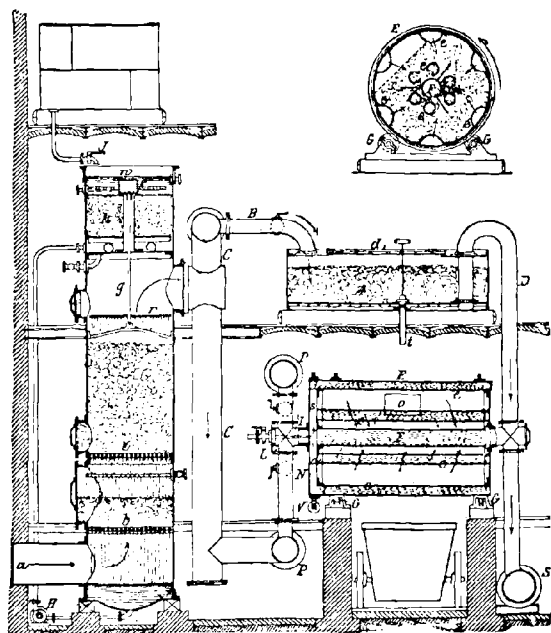


Fig. 929 et 930. — Maltage pneumatique; système Galland.

développe, on fait arriver sur les grains de l'air frais par le tuyau B, qui se dégage ensuite facilement. — Les grains germés tombent par la trémie *t* et l'ouverture *o* dans le tambour E (fig. 930). Ce dernier consiste en un cylindre en tôle fermé aux deux bouts. La cloison *s* est munie d'ouvertures *d*, qui communiquent avec les canaux *e* en toile à tamis. L'air pénétrant par I passe de la chambre N dans les canaux *e*, traverse la masse des grains et est aspiré par le canal moyen F et la conduite principale S. Le tambour tourne continuellement sur les galets G. Le mouvement peut être obtenu de différentes manières, par exemple, comme dans la

figure 929, au moyen d'une

vis sans fin V, s'engrenant avec une roue dentée. Pendant les 4 jours qui suivent l'introduction des grains dans le tambour E, on fait arriver dans ce dernier de l'air frais et humide par le tuyau P qui communique avec la tour à coke. Dès que la germination se ralentit, on amène sur les grains pendant deux jours environ un mélange convenable d'air frais et humide et d'air chaud et sec. Ce dernier arrive par la conduite P, qui communique avec une chambre à air chaud. — On laisse ensuite

pénétrer de l'air sec à 50° et l'on élève peu à peu la température jusqu'à ce que le malt soit achevé.

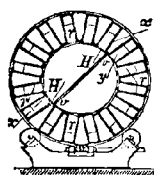


Fig. 931. — Appareil à malter; coupe transversale.

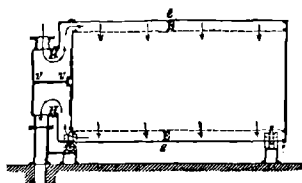


Fig. 932. — Appareil à malter; coupe longitudinale.

932) et d'un tambour intérieur perforé E. L'espace qui se trouve entre les deux tambours est partagé en canaux longitudinaux *x* et communique avec un distributeur d'air cylindrique H, qui est divisé en deux moitiés par une cloison *v*. L'air comprimé est introduit dans la moitié supérieure et sort par la moitié inférieure. Le distribu-

L'appareil à mouiller, à malter et à tourailler de la STRASSBURGER MASCHINENFABRIK se compose d'un tambour extérieur fermé *e* (fig. 931 et

teur est en outre pourvu dans son prolongement élargi de canaux rayonnés *r*, qui correspondent aux canaux longitudinaux de l'espace entre les deux tambours, de façon que pendant la rotation de ces derniers il soit amené aux canaux longitudinaux alternativement de l'air de la moitié inférieure et de la moitié supérieure du distributeur H, mais sans changer la direction du courant d'air.

Le dispositif représenté par la figure 933 est destiné à permettre de changer la direction du mouvement de l'air, ce dernier étant toujours introduit dans les tambours du même côté. Dans ce but, les chambres *h*, ménagées aux deux extrémités des tambours, sont munies des registres *k*, qui ferment les canaux supérieurs *i* établis dans la chambre à air entre les deux tambours, et des registres rotatifs *d*. Ces registres ouvrent le tube central *f* et ferment les canaux *i* à une des extrémités des tambours, tandis qu'à l'autre extrémité de ces derniers ils ferment le tube central *f* et ouvrent les canaux *i*.

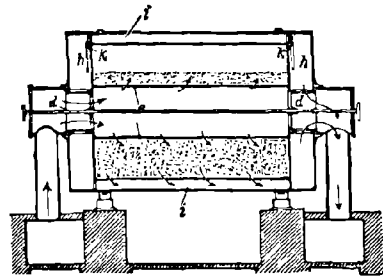


Fig. 933. — Autre disposition d'appareil à malter.

**Dessiccation et touraillage ou torrification de l'orge germée.** — Dès que la germination de l'orge est suffisamment avancée, on arrête le développement du germe en enlevant rapidement au grain de la chaleur et de l'humidité. A cet effet, on porte l'orge germée (le *malt vert*) dans le séchoir, qui est un local exposé à un courant d'air et se trouve dans le voisinage de la touraille. Le malt vert est étendu dans le séchoir en couches épaisses de 3 à 5 cm. et brassé 6 ou 7 fois par jour, pour empêcher qu'il ne s'échauffe. Lorsque le malt est sec, on enlève les radicules: une partie de celles-ci tombe d'elle-même; l'autre partie est séparée des grains au moyen de machines et ensuite isolée à l'aide du tarare.

Le malt ainsi obtenu, *malt séché à l'air*, n'est employé que pour la fabrication d'un petit nombre de bières, mais pour la plupart des bières il est soumis à une sorte de grillage ou torrification dans un appareil désigné sous le nom de *touraille*.

Celle-ci se compose essentiellement de deux parties: la surface sur laquelle est placé le malt à tourailler et l'appareil au moyen duquel le malt est chauffé. La surface sur laquelle on dépose le malt consiste en une plaque de métal, percée de trous comme un crible ou en une toile métallique (en cuivre). Dans les *tourailles à fumée* les gaz de la combustion qui se dégagent du foyer sont amenés encore chauds par des carneaux dans un espace s'élargissant en forme de trémie, au-dessus duquel se trouve la surface destinée à recevoir le malt. Dans ces appareils le malt prend facilement un goût de fumée qui se communique à la bière fabriquée avec ce malt <sup>1</sup>. [La

1. Dans un certain nombre de villes d'Angleterre, de nombreuses personnes étaient atteintes d'une affection particulière; on trouva que les symptômes ressemblaient à ceux de l'*empoisonnement par l'arsenic*. Comme la maladie se déclarait dans les conditions les plus différentes et qu'elle faisait un grand nombre de victimes, on rechercha la source de l'arsenic et l'on songea tout d'abord à la bière. On analysa de nombreux échantillons de bière et dans un très grand nombre on trouva de l'*arsenic*, et les journaux disaient ouvertement que toutes les bières anglaises contenaient de l'arsenic. On admit que le *sucré de féculé* généralement employé renfermait de l'arsenic provenant de l'acide sulfu-

figure 934 représente une touraille à fumée, dans laquelle *b* est la plate-forme en

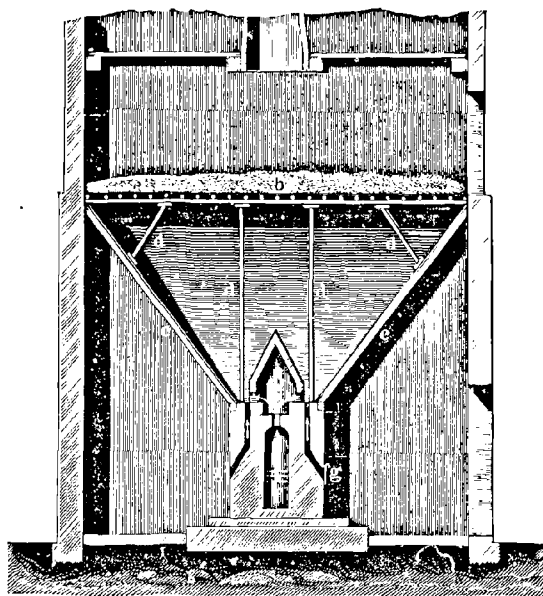


Fig. 934. — Touraille à fumée.

tôle perforée ou en toile métallique, sur laquelle on dispose l'orge germée; *f* est le foyer recouvert d'une voûte en briques percée de trous pour le passage des gaz de la combustion; *e* est un toit triangulaire destiné à empêcher les radicules de tomber dans le foyer, celles-ci glissent de chaque côté du toit et tombent dans les conduits *g, g*, qui les rejettent au dehors; ces conduits permettent en outre à l'air extérieur de s'introduire dans l'espace vide limité par *c, c* et la plate-forme *b*, et de se mêler avec les produits de la combustion; *P, P* sont des portes par lesquelles on peut pénétrer sur la plate-forme ou dans la chambre où se trouve le foyer; enfin les tringles *d, d...* servent à soutenir *b*.]

Les *tourailles à air chaud*, dans lesquelles les gaz de la combustion n'ont pas de contact immédiat avec le malt à torréfier, sont bien préférables; un courant d'air chaud produit par le foyer se rend au-dessous de l'aire de torréfaction et traverse celle-ci. La figure 935 représente la *touraille à air chaud* de LEICHT. Les gaz de la combustion provenant du foyer *a* se rendent par les canaux *b* au-dessous de la chambre à air chaud *R*, dans le canal *c*, dans lequel cas les registres *A, B* et *D* sont fermés, tandis que *E* est ouvert; de *c*, les gaz passent par les canaux en tôle *d* dans le canal commun *e*, d'où, si le registre *F* est fermé et *G* ouvert, ils se rendent par *f* dans la cheminée *h*. De même, les gaz du foyer *a*<sub>1</sub> traversent successivement les canaux *b*<sub>1</sub> et *c*<sub>1</sub>, les registres *A, B* et *E* étant fermés et *D* ouvert, pour se rendre en *d*<sub>1</sub>, et, *G* étant fermé et *F* ouvert, ils arrivent par *f*<sub>1</sub> dans la cheminée *h*<sub>1</sub>, en suivant la direction indiquée par les flèches ponctuées. En ouvrant et fermant alternativement les registres *A, D* et *B, E*, on peut cependant faire passer immédiatement les gaz des foyers *a* et *a*<sub>1</sub> dans chacun des rampants qui se trouvent au-dessus de ceux-ci, ce qui permet de favoriser le grillage du malt dans l'un ou l'autre des compartiments de la touraille; en outre, en manœuvrant convenablement les

rique ayant servi à la saccharification. ESTCOURT accusa au contraire le malt. Sur 50 échantillons de malt, 24 contenaient de grandes quantités d'arsenic; 33 échantillons provenant de trois fabriques fournirent après brassage par le procédé ordinaire une bière renfermant de l'arsenic, qu'il fut très facile de découvrir. La bière préparée avec un des échantillons de malt contenait 1,2 mgr. d'arsenic par litre. — En Angleterre, le malt est encore généralement touraillé à feu direct, de sorte que, lorsqu'on emploie des charbons arsénicaux, de l'arsenic peut se précipiter sur le malt.

registres F et G, les gaz de la combustion peuvent être amenés alternativement dans la cheminée  $h$  ou  $h_1$ , afin d'activer le courant d'air, suivant que la dessiccation est opérée en H ou  $H_1$ . Dans le cours de la fabrication, on dessèche un jour dans un compartiment, tandis que l'on grille dans l'autre; le jour suivant c'est le contraire qui a lieu. Si l'on dessèche en H, on met le foyer  $a$  en activité, la chambre à air chaud R étant mise en service, et en chauffant la cheminée  $h$  on active le courant d'air; la température

de H, même avec le feu le plus vif, n'est alors que modérée, tandis que la chaleur rayonnante des canaux  $d$  est employée au grillage dans  $H_1$ . — Si en diminuant le courant d'air et en ne chauffant pas la cheminée, la température en  $H_1$  ne suffit pas pour le grillage, on a recours au foyer  $a_1$ , en ouvrant les registres B et E, de façon que les gaz puissent arriver immédiatement dans les canaux  $d$ . Si le jour suivant on dessèche en H, il faut augmenter l'activité du foyer  $a_1$ , en mettant en service

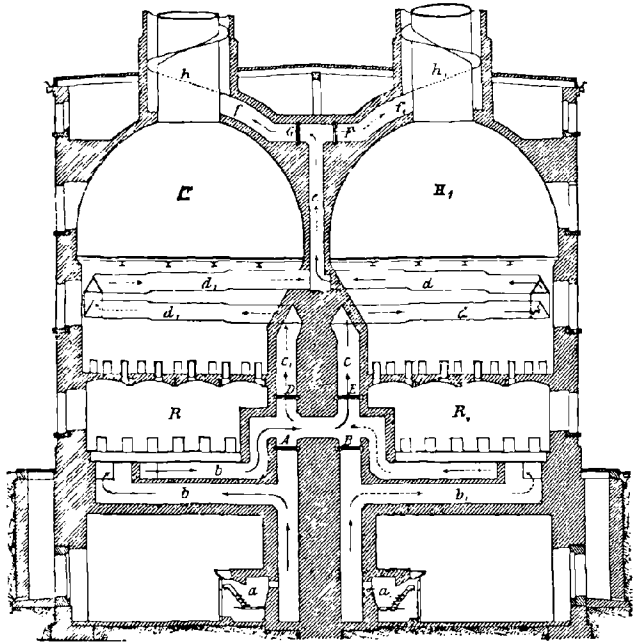


Fig. 935. — Touraille à air chaud.

la chambre à air chaud R et la cheminée  $h_1$ , tandis que maintenant on grille en H, où le jour précédent on avait desséché. Si, ici, le courant d'air étant diminué et la cheminée non chauffée, la température ne suffit pas pour le grillage, on peut avoir recours au foyer  $a$ , en ouvrant les registres A et D, et alors les gaz chauds passent directement dans les canaux  $d_1$ .

La *touraille ronde*, avec retourneur, imaginée par LIPPS (1890), est pourvue d'un dispositif de chauffage avec tubes en fonte à côtes, d'un cylindre en terre réfractaire et de deux tambours à fumée annulaires, l'un inférieur et l'autre supérieur, dans lesquels débouchent les tubes de chauffage verticaux en tôle de fer forte (fig. 936). L'air arrivant dans le tambour à fumée inférieur monte entre la cloison en tôle ondulée et la paroi de l'appareil et pénètre par huit ouvertures dans la chambre à air, d'où il monte par quatre canaux ménagés dans le mur de la touraille jusqu'au-dessous de l'étage supérieur pour s'y dégager. Le tube par lequel s'échappent les vapeurs a 4 m. de diamètre. Les gaz du foyer montent dans l'espace large de 15 cm., entre le tube d'évacuation de la vapeur et la paroi de la cheminée. Le retourneur se compose d'un arbre vertical mû

par en haut et sur lequel sont adaptés deux bras horizontaux, un pour chaque étage.

TOPF (1901) emploie pour la préparation d'un malt de couleur claire l'appareil représenté par la figure 937. Entre F et les deux étages *a* et *b* est ménagé un espace termédiaire L, dans lequel se trouvent des buses à air H. L'air chauffé en F monte par les buses H et s'y mélange avec de l'air froid qui arrive, en quantité réglable au moyen des registres N, dans l'espace L par les canaux O et monte par les tubulures R entourant concentriquement les buses H, en traversant la voûte K. Si l'étage supérieur est chargé de malt frais, on fait arriver par les registres N dans l'espace L de grandes quantités d'air froid au-dessous des étages; le malt qui se trouve sur ces derniers est ainsi préservé contre le rayonnement calorifique de l'appareil de chauffage et le refroidissement si ennuyeux de la touraille est ainsi évité.

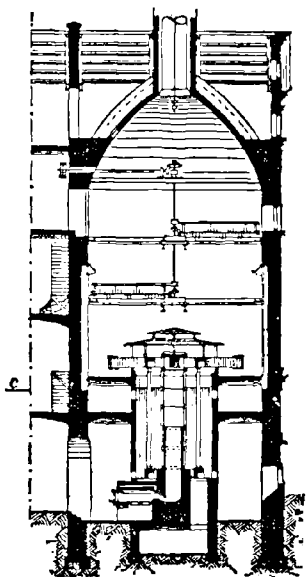


Fig. 936. — Touraille ronde de Lipps.

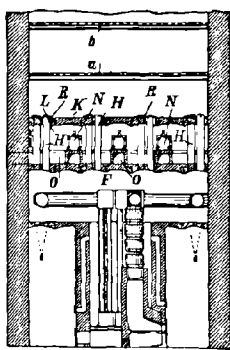


Fig. 937. — Touraille de Topf.

Il est important de régler convenablement la température pendant le tourailage. RAU (1889) a trouvé à l'étage supérieur de la touraille pour malt de Munich :

TEMPS	TEMPÉRATURE		TENEUR EN EAU p. 100	
	DE L'AIR	DANS LE MALT	DE LA COUCHE SUPÉRIEURE	DE LA COUCHE INFÉRIEURE
7 heures. ....	20°	18°,75	40,20	—
9 — .....	23,75	20°	35,63	32,40
11 — .....	26,25	31,25	33,50	29,87
1 — .....	28	32,50	27,02	22,12
3 — .....	36,25	43,75	20,88	17,31
5 — .....	43,75	55	12,74	10,50
7 — .....	52,50	67,50	8,01	7,12
9 — .....	64,25	76,25	4,61	4,90
11 — .....	60,50	77,50	3,43	3,83
1 — .....	62,50	76,25	3,42	2,22
3 — .....	64,25	77,50	4,03	2,50



CIHAK (1891) recommande pour le malt de Vienne :

HEURES	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
Température dans l'air...	28°,75	32°,50	35°	37°,50	41°,25	47°,50	53°,75	63°,75	67°,50	83°,75	83°,75	Extraction du malt de la touraille.
Température dans le malt.	43°,75	50°	50°,25	60°	65°	70°	77°,50	85°	93°,75	111°,25	111°,25	

Avant tout, la température ne doit pas monter trop rapidement, afin que l'amidon ne soit pas réduit en empois et qu'il ne se forme pas de *malt vitreux*. Le *malt-couleur*, employé pour colorer les bières, est préparé par grillage du malt.

BALKE a analysé différents échantillons d'orges de 1887 et les malts préparés avec ces orges; il a obtenu les résultats centésimaux suivants :

ORGE DE :	TENEUR DE L'ORGE EN SUBSTANCE SÈCHE	SUBSTANCE SÈCHE DE L'ORGE :				POUVOIR GERMINATIF
		AMIDON	PROTÉINE : Az × 6,25	CENDRE	ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LA CENDRE	
Moravie I.....	84,84	64,8	8,89	2,77	P. 100. 31,82	P. 100. 98,0
Moravie II.....	85,82	69,2	9,68	2,76	35,14	95
Silésie.....	85,19	63,2	10,71	3,02	20,54	84
Magdebourg.....	84,77	68,9	10,77	2,56	37,19	96
Stnmsdorf.....	87,75	71,4	10,07	3,08	28,75	95,8
Cöthen.....	85,84	69,9	10,16	2,58	37,8	97,5

ORGE DE :	TENEUR DU MALT EN SUBSTANCE SÈCHE	SUBSTANCE SÈCHE DU MALT :				EXTRAIT :	
		EXTRAIT	PROTÉINE : Az × 6,25	CENDRE	ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LA CENDRE	SUCRE (MALTOSE)	SUCRE (MALTOSE) : NON SUCRE = 1 :
Moravie I.....	91,18	75,54	11,79	2,65	38,5	P. 100. 69,5	0,46
Moravie II.....	92,22	73,68	9,4	2,85	32,18	72,3	0,39
Silésie.....	89,35	75,26	8,53	2,48	37,35	68,72	0,45
Magdebourg.....	89,34	72,9	10,44	2,39	40,0	72,71	0,38
Stnmsdorf.....	93,3	76,19	10,25	2,39	—	70,23	0,31
Cöthen.....	93,2	74,93	9,94	2,49	—	70,63	0,31

La teneur centésimale de la substance sèche de différents malts en principes azotés solubles s'élevait, d'après SALAMON (1887), aux chiffres suivants :

MALT	AZOTE TOTAL	AZOTE DES SUBSTANCES ALBU- MINOÏDES	AZOTE DES PEPTONES	AZOTE DES AMIDES	AZOTE INCONNU
Anglais (bon).....	0,6148	0,1200	0,0340	0,4059	0,0549
— (ordinaire).....	0,6167	0,1441	0,0074	0,3804	0,0848
Écossais (en moyenne).....	0,5404	0,0514	0,0149	0,4025	0,0716
Français.....	0,7147	0,1047	0,0624	0,5000	0,0476
Danois.....	0,7111	0,1393	0,0634	0,5084	0
De Moravie.....	0,6159	0,1435	0,0438	0,4286	0

Ou 100 parties de l'azote total sont formées de :

MALT	AZOTE DES SUBSTANCES ALBU- MINOÏDES	AZOTE DES PEPTONES	AZOTE DES AMIDES	AZOTE INCONNU
Anglais (I).....	10,51	5,53	60,02	8,94
— (II).....	23,36	1,20	61,68	13,76
Écossais.....	9,51	2,75	76,33	11,41
Français.....	14,64	8,73	69,95	6,68
Danois.....	19,59	8,91	71,50	0
De Moravie.....	23,30	7,11	69,59	0

SCHULTE (1898) a examiné l'influence du touraillage sur le malt et les changements que celui-ci éprouve à la suite de cette opération; il a obtenu les résultats donnés dans le tableau de la page suivante.

D'après les résultats consignés dans ce tableau, le touraillage du malt produit les effets suivants : 1. La teneur en diastase et par suite le pouvoir ferment sont beaucoup diminués. 2. La teneur en extrait n'est pas grandement influencée à basse température, mais elle est beaucoup réduite à haute température. 3. La teneur en maltose est beaucoup diminuée et à basse température plus rapidement qu'à haute température. 4. La teneur en azote est réduite. 5. La teneur en azote peptonique, qui est minima dans le malt séché à l'air, est beaucoup augmentée par le touraillage subséquent, mais diminue à haute température. 6. L'azote amidique diminue à mesure que la température augmente. — Le malt conservé à la suite du touraillage éprouverait les modifications suivantes : 1. Le pouvoir ferment semble augmenter. 2. Le rendement en extrait semble diminuer dans le malt touraillé à basse température et augmenter dans celui qui a été traité à haute température. 3. Le rendement en maltose est beaucoup réduit dans le malt touraillé à basse température, tandis que le malt touraillé à haute température donne plus de maltose. 4. La teneur en azote albuminoïde soluble diminue, et plus dans le malt touraillé à basse température que dans celui qui l'a été à haute température. 5. L'azote peptonique se comporte différemment. Il augmente dans le malt touraillé à 80°, aux autres tempéra-

tures il diminue. 6. L'azote amidique diminue dans le malt touraillé à basse température, il augmente dans le malt touraillé à haute température.

	POUVOIR FERMENT DANS LE MALT OU LA SUBSTANCE SÈCHE DE L'ORGE P. 100.	DANS LE MALT OU LA SUB- STANCE SÈCHE DE L'ORGE		LA SUBSTANCE SÈCHE DU MALT OU DE L'ORGE CONTIENT			L'AZOTE SOLUBLE SE COMPOSE DE		
		Azote totul. P. 100.	Extrait. P. 100.	Maltose. P. 100.	Azote insol- uble. P. 100.	Azote soluble. P. 100.	Azote alumi- noïde. P. 100.	Azote des pep- toncs. P. 100.	Azote des amides. P. 100.
Orge.....	47,56	1,856	61,85	31,20	1,522	0,334	0,041	0,130	0,163
I. Malt vert.....	74,00	2,100	81,45	60,43	1,231	0,869	0,089	0,170	0,610
II. Malt de l'étage supé- rieur; temp. finale 40°.	78,00	2,100	81,47	58,57	1,311	0,789	0,117	0,157	0,515
III. Malt de l'étage moyen, temp. finale 40°,75.....	66,50	2,100	81,40	55,11	1,406	0,694	0,090	0,158	0,446
IV. Malt de l'étage moyen, temp. finale 52°,5.....	57,17	2,100	81,17	55,34	1,444	0,656	0,064	0,175	0,417
V. Malt de l'étage infé- rieur, températ. finale 53°,75.....	49,06	2,100	78,34	50,42	1,422	0,678	0,069	0,177	0,432
VI. Touraillé dans l'é- tuve à 80°.....	24,94	2,100	79,49	50,50	1,534	0,566	0,048	0,194	0,324
VII. Touraillé dans l'é- tuve à 100°.....	6,93	2,100	76,94	41,92	1,604	0,496	0,047	0,188	0,261
VIII. Touraillé dans l'é- tuve à 131°,25.....	traces	2,100	37,97	Indéter.	1,863	0,237	0,037	0,037	0,163
IV. Analysé au bout de 7 semaines.....	—	2,100	79,13	43,58	1,561	0,539	0,041	0,169	0,329
V. Analysé au bout de 7 semaines.....	—	2,100	78,82	42,66	1,508	0,592	0,062	0,193	0,337
VI. Analysé au bout de 7 semaines.....	26,64	2,100	79,19	48,54	1,522	0,577	0,043	0,188	0,346
VII. Analysé au bout de 7 semaines.....	11,11	2,100	80,25	46,57	1,579	0,521	0,044	0,155	0,322

Suivant LINTNER et AUBRY (1882), un *bon malt* doit donner un rendement en extrait au moins égal à 71 p. 100 de sa substance sèche; l'extrait doit contenir 64 à 69 p. 100 de maltose et par suite le rapport entre le sucre et le non-sucre de l'extrait doit être comme 1 : 0,45 — 1 : 0,55. Si ce rapport est plus grand, comme 1 : 0,30, par exemple, les bières fermentent trop et ne donnent que peu de mousse; s'il est plus petit, comme 1 : 0,60 par exemple, il y a trop peu de maltose dans le moût, et les bières fermentent trop faiblement. Ces proportions sont assurément convenables pour les malts employés pour la fabrication des bières *bavaroises*, qui ont beaucoup de bouche; mais dans les extraits des malts destinés à la préparation des bières légères et alcooliques de l'Allemagne du Nord on a toujours trouvé une quantité plus grande de maltose, 68 à 75 p. 100 environ, et pour le malt de cette contrée le rapport entre le sucre et le non-sucre = 1 : 0,35 — 1 : 0,47

devrait être regardé comme le plus favorable. En outre, la pratique a toujours montré que ces malts donnent des moûts normaux, de belles fermentations et des bières savoureuses. LINTNER et AUBRY exigent également d'un bon malt, qu'il soit complètement saccharifié après 20 minutes d'exposition à la température du démêlage (70°).

	Malt pour bière foncée.	Malt pour bière claire.
Substance sèche.....	94,69 p. 100	93,03 p. 100
Teneur en eau.....	5,31 —	6,97 —

Rendement en extrait :

Du malt séché à l'air.....	70,24 p. 100 Ball.	69,31 p. 100 Ball.
Du malt sec.....	74,17 —	74,83 —
Temps pour la dissolution :	30 minutes	15 minutes

100 gr. de malt séché à l'air fournissent :

Extrait.....	70,24 p. 100 Ball.	69,61 p. 100 Ball.
Sucre de canne.....	2,66 —	1,51 —
Sucre réducteur.....	4,83 —	5,77 —
Maltose.....	34,85 —	39,63 —
Dextrine.....	17,74 —	12,37 —
Albuminoïdes, cendre, etc...	10,16 —	12,99 —
Rapport Dextrine : Maltose =	1 : 1,96	= 1 : 3,20

Le rapport dextrine : maltose dépend en première ligne de la teneur du malt en diastase. Plus il y a de diastase, plus il se produit de maltose. On peut dans la pratique influencer ce rapport en modifiant le procédé d'empâtage. Il est donc important de connaître ce rapport, surtout en présence de la tendance de plus en plus grande que l'on a de préparer des bières peu fermentées.

*Diastase.* — Pour préparer la diastase, WILSON (1891) fait macérer le malt dans 10 p. 100 d'alcool, au bout de 8 heures il précipite le liquide filtré par l'alcool absolu, il dissout le précipité dans l'eau et précipite de nouveau par l'alcool. IVON (1900) traite par de l'alcool à 20 p. 100. HIRSCHFELD (1887) considère la diastase comme une gomme particulière, tandis que pour LINTNER (1886) la diastase est un produit d'oxydation de certaines substances protéiques de l'orge.

D'après SEYFFERT (1899), la teneur en azote de la diastase préparée de différentes manières oscille entre 8,7 et 11,5 p. 100. De ses expériences, il résulte qu'il existe au moins trois enzymes, et que la transformation de l'amidon est réalisée par l'action combinée de plusieurs enzymes. Il ne peut donc plus être question de préparer de la diastase pure, mais de séparer les enzymes l'une de l'autre.

En chauffant les solutions aqueuses de la diastase on diminue plus ou moins, suivant la température, le pouvoir ferment; cette diminution du pouvoir ferment est moins intense en présence d'amidon, lorsque, par conséquent, la diastase a en même temps l'occasion d'agir. Lorsque la diastase agit à la température ordinaire, elle ne perd rien de son pouvoir ferment.

L'action de la *diastase* sur l'amidon n ( $C^{12}H^{20}O^{10}$ ) consiste, d'après BOURQUELOT (1887), en une absorption graduelle d'eau : il se forme d'abord une dextrine ( $n - 1$ )  $C^{12}H^{20}O^{10}$ , et 1 molécule de maltose,  $C^{12}H^{22}O^{11}$ , ensuite une deuxième dextrine

(n — 2)  $C^{12}H^{20}O^{10}$ , et 1 molécule de maltose, et ainsi de suite, jusqu'à ce que finalement, par cette *dégradation*, l'amidon soit complètement transformé en maltose et que le pouvoir réducteur ait atteint 52, c'est-à-dire que le liquide offre finalement vis-à-vis la solution de cuivre 51-52 p. 100 du pouvoir réducteur, qui devrait être observé après complète réduction de l'amidon en glucose.

POTTEVIN (1899 et 1900) a traité à 70-80° par la diastase du malt de la fécule de pommes de terre réduite en empois; il ne se forma presque pas de sucre, les dextrines furent séparées par précipitation fractionnée au moyen de l'alcool. Les dextrines restant en dissolution dans l'alcool à 70 p. 100 formaient une poudre blanche facilement et abondamment soluble dans l'eau froide; avec l'iode, les dissolutions se coloraient en jaune; ce sont les *achroodextrines*. Les dextrines qui restent en dissolution dans l'alcool à 25 p. 100, mais sont précipitées dans l'alcool à 40 p. 100, forment une poudre blanche se dissolvant peu et difficilement dans l'eau froide, mais plus soluble dans l'eau bouillante. Les solutions froides sont toujours opalescentes. L'iode colore les solutions en bleu pur; ce sont les *amylo-dextrines*. Les dextrines qui restent en dissolution dans l'alcool à 55 p. 100, mais qui se précipitent dans l'alcool à 65 p. 100, forment une substance blanchâtre facilement soluble dans l'eau froide. Les solutions sont claires et se colorent en rouge avec l'iode, jamais en bleu ou en violet; ce sont les *érythro-dextrines*. La *maltodextrine* de BROWN et MORRIS n'est pas une combinaison, mais simplement un mélange de maltose et de dextrine. — PARON (1900) distingue plusieurs achroodextrines.

Le grain d'amidon consiste au point de vue physique en une masse hétérogène et même après la transformation en empois il reste hétérogène; les parties les moins denses donnent un empois qui se transforme rapidement en dextrine et en sucre; les parties les plus denses fournissent un empois ne se convertissant que lentement en dextrine et en sucre; elles donnent les restes de dextrine qui, il est vrai, ne sont pas inattaquables, mais le sont difficilement dans tout mélange arrivé à la fin de la saccharification.

MORAWSKI (1887) a fait des expériences sur l'activité de *différents malts*. En faisant agir 50 cm<sup>3</sup> d'extrait de malt (1 : 20) sur 25 gr. d'amidon réduit en empois, il a obtenu les quantités suivantes de maltose :

Malt d'orge.....	14,66g	gr. de maltose
— de seigle.....	13,443	—
— de froment.....	15,513	—
— d'avoine.....	4,318	—
— de maïs.....	4,062	—

Le pouvoir saccharifiant des malts d'avoine et de maïs est, d'après cela, beaucoup plus faible que celui des autres malts.

SCHULTZE a montré que l'amidon contenu dans le produit du traitement du malt par l'eau, dans l'extrait, ne peut être rapidement transformé que par brassage à 70°. Une plus haute température paraît non seulement inutile, mais encore nuisible, parce qu'il y a des malts qui, brassés à 72°,5, donnent des mouës opalescents, c'est-à-dire laissent déposer une partie de l'extrait. Du malt brassé jusqu'à disparition de l'amidon a fourni les rendements suivants :

	11 HEURES à 63°	5 HEURES 1/2 à 63°	2 HEURES 1/2 à 65°	1/2 HEURE à 65° et à 70°	10 MINUTES à 72°,5
Extrait.....	80,39	79,93	79,51	78,75	78,16
Maltose.....	60,33	55,98	51,64	47,29	42,97
Maltose dans 100 p. d'extrait.	75,04	70,04	64,95	60,05	54,98

Si favorable pour le rendement que paraisse théoriquement la température de 60°, on ne peut pas cependant dans la pratique prolonger le brassage pendant 10 heures; un brassage de 6 heures n'est pas déjà sans inconvénient, et c'est à peine s'il est possible de ne pas passer continuellement de 63° à 65°. D'un autre côté, à 70° et au-dessus il se forme relativement peu de maltose et, malgré tous les essais que l'on puisse faire avec l'iode, de l'amidon se soustrait toujours à la dissolution et reste dans la drèche.

LINTNER (1890) a étudié l'action de la diastase sur l'amidon non transformé en empois, en chauffant à différentes températures 2 gr. d'amidon avec 50 cm<sup>3</sup> d'extrait de malt. Il a été ainsi saccharifié :

	A 50°	A 55°	A 60°	A 65°
Fécule de pommes de terre.	0,13 p. 100	5,03 p. 100	52,68 p. 100	90,34 p. 100
Amidon de riz.....	6,58 —	9,68 —	19,68 —	91,14 —
— d'orge.....	12,13 —	53,30 —	92,81 —	96,24 —
— de malt vert.....	29,70 —	58,56 —	92,13 —	96,26 —
— — touraillé...	13,07 —	56,02 —	91,70 —	93,62 —
— de froment.....	—	62,23 —	91,08 —	94,58 —

Dans la pratique, l'amidon subit une bonne préparation préliminaire lorsque, opérant suivant le procédé par décoction (voy. p. 663), il est soumis à l'ébullition dans une partie de la trempe. Mais comme par ce procédé une bonne partie de la diastase est détruite, les températures de 60° à 70° ne doivent être dépassées que lentement, afin que la portion non désagrégée à ces températures ne soit pas convertie en empois, qui rendrait le moût trouble.

BUNGENER et FRIESS ont étudié la manière dont se comportent les combinaisons azotées du malt pendant le brassage. Six moûts, non cuits, préparés (par infusion : 3/4 d'heure à 20-70°, 1/2 heure à 70°) avec différents malts (malt pâle, touraillé à 63°) ont donné les résultats suivants, rapportés à 100 parties de malt sec :

	Auvergne (1,40 p. 100 Az.)	Hongrie (1,43 p. 100 Az.)	Alsace (1,58 p. 100 Az.)	Alsace (1,59 p. 100 Az.)	Hongrie (1,72 p. 100 Az.)	Champagne (1,73 p. 100 Az.)
Azote total.....	0,504	0,535	0,581	0,580	0,514	0,630
Dont :						
Azote albuminoïde.	0,158	0,125	0,163	0,176	0,166	0,184
— des peptones.	0,070	0,072	0,080	0,070	0,060	0,060
— des amides...	0,276	0,338	0,338	0,334	0,288	0,386

En outre, le malt hongrois fut maintenu dans l'eau pendant 2 heures à 40-45°, pendant 3/4 d'heure à 45-70° et pendant 1/2 heure à 70° (I); le même malt, arrosé avec de l'eau chaude de façon que le mélange marque 60°, fut porté en 15 minutes

à 70° et maintenu à cette température pendant 1/2 heure (II); le moût obtenu fut cuit pendant 2 heures 1/2 dans un appareil avec réfrigérant à reflux (III). La teneur centésimale en azote de l'extrait des moûts s'élevait aux chiffres suivants :

	I	II	III
Azote total.....	0,785	0,650	0,540
Dont :			
Azote albuminoïde.....	0,155	0,163	0,058
— des peptones.....	0,179	0,125	0,100
— des amides.....	0,451	0,362	0,383

C'est le moût I qui renferme le plus de peptones, de sorte que celles-ci se sont surtout formées pendant l'infusion, et probablement à 40°. Dans ce moût, la teneur en amides est aussi plus élevée que dans les autres. Il est, en outre, à remarquer que la coction du moût précipite une quantité considérable d'albumine, et diminue aussi la teneur en peptones, ce qui avait déjà été observé par ULLIK. Dans ce cas, cette diminution correspond à une augmentation presque égale dans la quantité des amides.

D'après LASZCZYŃSKI (1899), il n'existe pas dans le malt d'enzyme peptonisante; on ne trouve pas non plus de quantités appréciables de peptones dans le malt, le moût et la bière. Les combinaisons azotées des extraits du malt, du moût et de la bière ont été partagées, en vue de leur séparation quantitative et de leur dosage, en corps albuminoïdes coagulables, albumoses et amides, les premiers étant précipités par coagulation sous pression, les albumoses par salage avec le sulfate de zinc et les corps xanthiques étant précipités des amides par le bisulfate de sodium et le sulfate de cuivre (d'après KRÜGER), et les chiffres ainsi obtenus pour l'azote (d'après KJELDAHL) étant notés. Le reste de l'azote total soluble appartient à des amides indéterminables. La bière a donné par litre :

	BIÈRE FONCÉE		BIÈRE PÂLE	
	A.	B.	A.	B.
Azote total.....	0,888	0,831	0,655	0,620
— de l'albumine.....	0,014	0,015	0,015	0,014
— de l'albumose.....	0,186	0,194	0,157	0,145
— xanthique.....	0,046	0,046	0,032	0,032
— d'autres amides.....	0,042	0,576	0,451	0,429

Il faut admettre que la bière peut devoir aux bases xanthiques son action excitante. Suivant LOE (1899), les matières albuminoïdes solubles dans l'eau qui se trouvent dans le malt se forment pendant le processus de la germination. Il n'existe pas de peptase dans le malt, il n'y a pas, par conséquent, non plus de peptones dans le moût et dans la bière. De même, pendant le brassage, il n'y a pas de transformation de l'albumine en peptone. D'après WAHL (1901), les matières albuminoïdes se trouvent toutes formées dans la céréale. Au contraire, suivant WEIS (1900 et 1901), il n'est pas douteux que la *peptase* agisse pendant l'opération du brassage et que son action contribue pour une grande part à la formation des éléments azotés de la bière. Indépendamment de l'enzyme protéolytique, il existerait dans le malt une enzyme coagulant l'albumine.

Suivant WINDISCH (1900), il y a dans l'orge germée une *enzyme protéolytique*, ce qui est démontré par la fluidification de la gélatine, l'autodigestion des extraits

aqueux du malt, l'obtention d'un corps à action protéolytique par extraction du malt avec la glycérine. L'enzyme agit sur l'albumine dissoute par le processus germinatif de différentes manières suivant la température et le degré d'acidité de la solution : à basse température, la transformation est profonde, mais lente; à haute température elle est rapide, mais non profonde; une addition d'acides organiques (0,2-0,4 p. 100 d'acide lactique, acétique, succinique) augmente la quantité de l'albumine transformée; une accumulation de produits de digestion dans les dissolutions entrave l'action de l'enzyme. Cette dernière, en agissant sur l'orge, c'est-à-dire sur l'albumine du malt, ne fournit pas de véritables peptones.

#### PRÉPARATION DU MOÛT

La préparation du moût comprend la mouture ou concassage du malt, le démêlage ou brassage, la cuisson et le houblonnage du moût, et le refroidissement du moût.

**Mouture ou concassage du malt.** — [Le moût est obtenu en traitant par l'eau le malt convenablement divisé par *mouture* ou *concassage*. Cette dernière opération a pour but de favoriser et de rendre plus complète la transformation de la matière amylacée en maltose au contact de l'eau et de la diastase. La mouture du malt est maintenant presque partout effectuée à l'aide de moulins formés de deux paires de cylindres superposées, les cylindres supérieurs tournant en sens inverse avec la même vitesse et ne faisant qu'aplatir le malt, tandis que les cylindres inférieurs entre lesquels tombe le malt aplati tournent avec une vitesse différente et opèrent la désagrégation de l'amande. Les cylindres sont en fonte dure trempée et de même diamètre, et leur écartement peut être réglé avec une grande précision et toujours de façon que le malt ne soit pas réduit en une farine trop fine. Il est bon de laisser à l'air pendant quelques jours le malt moulu, afin qu'il absorbe un peu d'humidité et se laisse par suite mélanger plus facilement avec l'eau; mais il ne faut pas attendre trop longtemps, parce que, en été surtout, il perd de son arôme et prend une odeur désagréable.]

**Démêlage ou brassage.** — Le *démêlage* ou *brassage* a pour but non seulement d'extraire la maltose et la dextrine contenues dans le malt, mais encore de produire, au moyen de la diastase, de l'eau, d'une température convenable et aux dépens de l'amidon non encore transformé, du sucre (maltose) et de la dextrine.

L'*empâtage* (*trempe préparatoire*) précède le brassage proprement dit; dans cette opération, le malt est mouillé avec de l'eau et ramolli. Si l'on arrosait immédiatement le malt avec de l'eau bouillante, il se formerait des grumeaux difficiles à désagréger. De l'eau trop chaude transformerait l'amidon du malt en empois, qui envelopperait les parties solubles et empêcherait la pénétration de l'eau. En outre, la diastase est rendue inactive par de l'eau trop chaude. L'eau nécessaire pour l'épuisement du malt n'est jamais employée en une seule fois, mais par portions.

Suivant la manière dont on porte la trempe (le mélange de malt et d'eau) à la température convenable pour la saccharification, on distingue deux *méthodes de brassage* :

La *méthode par infusion*, dans laquelle on communique à la trempe un degré



de chaleur déterminé, sans que aucune portion du mélange soit chauffée à l'ébullition. Avec de l'eau chaude on porte le malt moulu et empâté à la température du brassage (*première trempé*); lorsque la saccharification est suffisante, on sépare le moût du résidu et, en ajoutant encore de l'eau chaude à deux reprises différentes, on extrait la portion du moût, qui est retenue par la drèche (*deuxième et troisième trempes*); la méthode par infusion est usitée dans une grande partie de l'Allemagne du Nord, en France, en Angleterre, dans l'Amérique du Nord, en Belgique et dans quelques localités de l'Autriche et de la Bavière.

La *méthode par décoction*, dans laquelle, contrairement à ce qui a lieu dans la méthode par infusion, on fait bouillir la trempé par portions : — Si l'on emploie le procédé par *coction de la masse pâteuse*, le malt moulu et empâté avec beaucoup d'eau n'est pas élevé à la température du brassage, mais on atteint celle-ci en chauffant à l'ébullition une partie de la trempé dans la chaudière et ensuite on l'ajoute dans la cuve-matière à l'autre portion de la trempé, et l'on répète cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que la trempé ait acquis la température convenable pour la saccharification. — Dans le procédé par *coction de la trempé claire*, on porte le malt moulu et empâté à la température du brassage, on ajoute le premier moût dans la chaudière et on le retourne bouillant sur le malt. — Le *procédé bavarois* ou de *Munich* et le *procédé d'Augsbourg et Nuremberg*, appelé aussi *procédé de Souabe*, sont des méthodes par décoction.

[Le brassage s'effectue dans les *cuves-matières* (fig. 938); ce sont de grands réservoirs en bois ronds ou quadrangulaires munis d'un double fond. Le fond supérieur est percé de trous et il est à une petite distance au-dessus de l'inférieur. Entre les deux fonds se trouve un robinet pour faire écouler le moût. On fait arriver l'eau chaude dans la cuve-matière non par en haut, mais *par en bas*, au moyen d'un large tube en cuivre descendant du bord supérieur de la cuve au-dessous du fond filtrant. Lorsque le brassage est effectué à l'aide d'un appareil particulier, ce tube n'est pas établi dans la cuve elle-même, mais en dehors de celle-ci (*c*, fig. 939). Au-dessous des cuves-matières se trouve un grand réservoir, la *cuve-reverdoire*, qui est destinée à recevoir le liquide s'écoulant des cuves-matières. Lorsque la trempé est reçue immédiatement dans la chaudière, la cuve-reverdoire est naturellement supprimée. Le brassage de la masse pendant le traitement du malt s'effectue soit à bras à l'aide des fourquets, soit au moyen de *brassoirs mécaniques*. — Dans la figure 939, *a, a* est le faux-fond troué formé par une sorte de grille circulaire n'occupant qu'une portion du fond de la cuve; *b* est le robinet du tube de vidange *b', b'*, qui sert en même temps pour l'introduction de l'eau arrivant par le tuyau extérieur *c*; *g, g* est un brassoir mécanique, qui reçoit son mouvement au moyen des roues d'angle *d* et *e*, et qu'à l'aide de la manivelle *k* et des chaînes *h, h* on peut remonter ou descendre suivant les besoins.]

La cuve-matière représentée par la figure 940 est munie d'un appareil à piocher

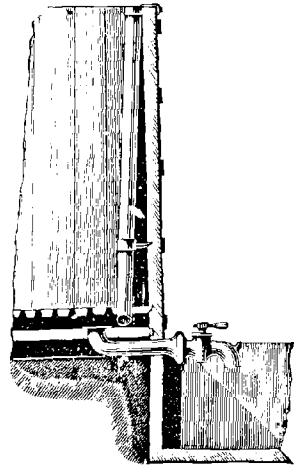


Fig. 938. — Cuve-matière.

la drèche *c*, afin de la désagréger et de permettre son épuisement par les dernières trempes; cet appareil est disposé de façon à faire un grand nombre de tours pendant que le brasseur *b* marche lentement. Lors du brassage, au contraire, *b* fait le même

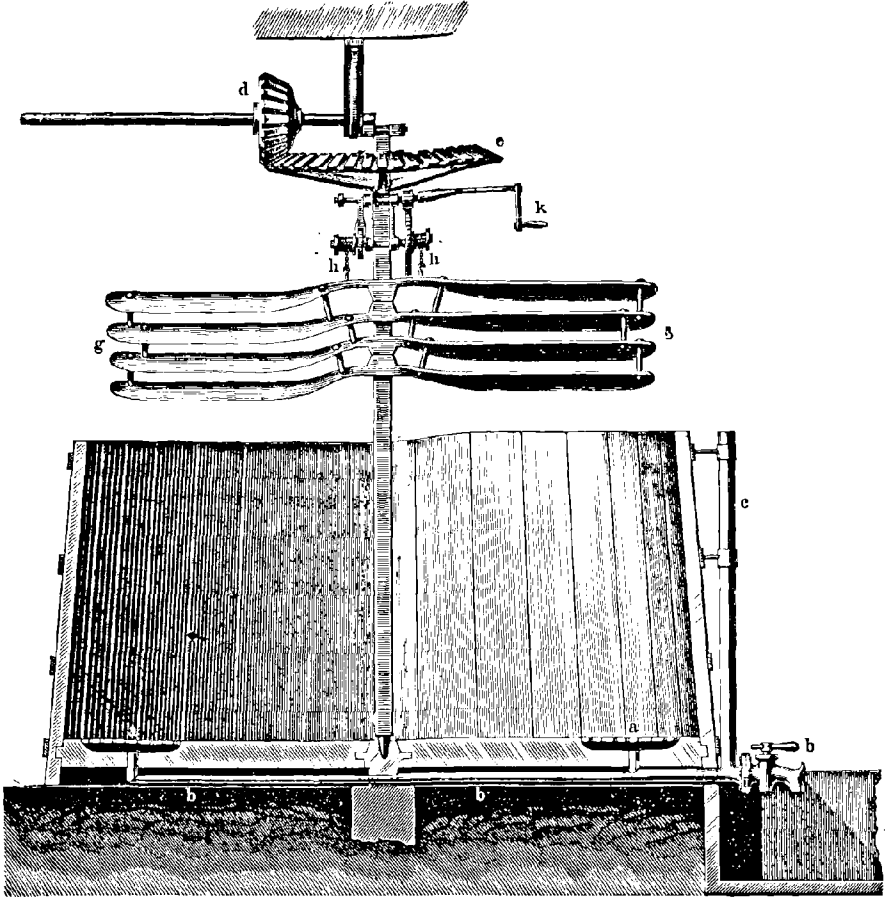


Fig. 939. — Cuve-matière avec brasseur mécanique.

nombre de rotations que l'appareil à piocher. Pour produire ces deux mouvements différents, on engrène le manchon denté *k* soit avec la roue *g*, soit avec la roue *h*.

*Méthode par infusion.* — L'eau employée pour l'empâtage et le démêlage est chauffée tout entière ou seulement en partie dans la chaudière à 75° en hiver et à 50° ou 60° en été; la quantité nécessaire est versée dans la cuve-matière, où l'on ajoute le malt concassé, qu'à l'aide de l'eau on convertit en une masse homogène. L'élévation de la température à 70° n'a lieu que peu à peu, afin qu'il ne se produise pas d'empois. Cette température, qui est la plus favorable pour la formation du sucre, doit être maintenue pendant une heure environ<sup>1</sup>. Au bout de ce temps, on soutire

1. La meilleure manière d'apprécier les progrès de la formation de la dextrine et de

le moût en l'envoyant immédiatement, comme c'est le cas le plus fréquent, dans la chaudière. On fait la deuxième infusion, afin d'épuiser le plus possible la drêche, et dans ce but on arrose celle-ci avec de l'eau bouillante, on brasse et l'on abandonne de nouveau la trempe à la température de 70° environ pendant une demi-heure à une heure. Aussitôt que le deuxième moût a été soutiré, on fait ordinairement une troisième trempe, qui est reçue dans un réservoir particulier et employée à la préparation de la *petite bière*. — L'épuisement complet du malt (*ablution* ou *lavage des drêches*) n'est pas sans offrir certaines difficultés, à cause de

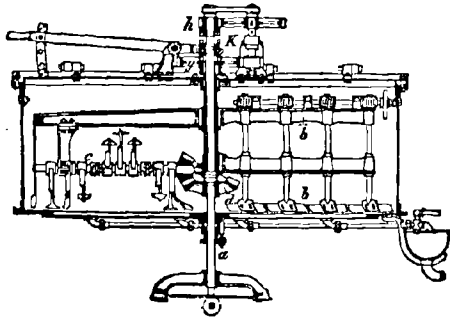


Fig. 940. — Cuve-matière avec brasseur et appareil à piocher la drêche.

la grande viscosité de la masse. Aussi est-il préférable de ne pas introduire l'eau de la troisième infusion en une seule fois, mais par portions successives, et l'on obtient un résultat encore plus favorable, si au lieu de faire arriver l'eau sous la drêche, on la verse sur celle-ci sous forme d'une pluie fine, à l'aide de dispositifs particuliers comme, par exemple, la *croix écossaise*, appareil dont le fonctionnement est analogue à celui du tourniquet hydraulique.

Il est clair que la méthode par infusion, relativement au nombre des infusions à faire, de la quantité d'eau et de la température de celle-ci, peut être pratiquée différemment, mais il est toujours nécessaire, pour obtenir une bière d'une certaine qualité, de produire un moût ayant une même concentration.

*Méthode par décoction.* — D'après le *procédé bavarois* ou de *Munich* (coction de la trempe épaisse ou coction de la trempe claire), la quantité d'eau nécessaire pour le brassin est fractionnée, deux tiers sont employés pour l'empâtage du malt concassé dans la cuve-matière. Lorsque la trempe a été traitée dans la cuve pendant deux à quatre heures, on introduit en brassant continuellement le tiers de l'eau, qui pendant ce temps a été chauffé à l'ébullition dans la chaudière, et la trempe prend alors une température de 30° à 40°. Vient ensuite la *première coction de la trempe épaisse*; dans ce but, le brasseur rassemble le malt démêlé vers un des côtés de la cuve et il en prend une partie (la moitié environ) qu'il introduit dans la chaudière, où il la laisse bouillir pendant trente minutes pour la bière au détail et pendant soixante-quinze minutes pour la bière de garde. La quantité de la masse puisée s'élève ordinairement à la moitié de l'eau employée. La masse bouillante est retournée dans la cuve-matière. Cela fait, on transporte la *deuxième trempe épaisse* dans la chaudière, où on la fait bouillir pour la bière au détail pendant soixante-quinze minutes et pour la bière de garde pendant une heure. La première trempe épaisse

la maltose consiste dans l'emploi d'une solution aqueuse d'iode (ou d'une solution de 0,1 gr. d'iode et de 0,1 gr. d'iodure de potassium dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau), qui produit dans la trempe une coloration d'abord bleu foncé et ensuite rouge vin et qui, enfin, lorsqu'il n'y a plus que de la dextrine et de la maltose, ne donne lieu à aucun changement de couleur dans le moût clair, si à une petite quantité de solution d'iode on ajoute deux ou trois gouttes de la trempe.

élève la température dans la cuve-matière à 48-50°, la deuxième à 60-62°. Après le traitement de la deuxième trempe épaisse, on fait passer la *trempe claire*, c'est-à-dire la partie claire de la trempe dans la chaudière, où on la fait bouillir pendant environ quinze minutes pour la retourner ensuite dans la cuve-matière. La température de la trempe s'élève maintenant à 70°. La trempe est abandonnée à elle-même dans la cuve couverte pendant une heure et demie ou deux heures. Pend-

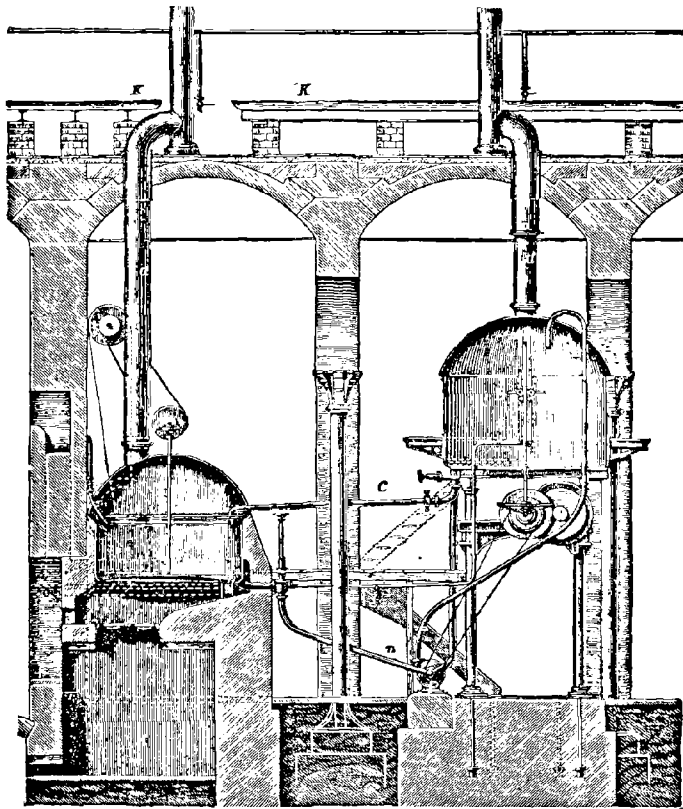


Fig. 941. — Appareils pour le brassage par la méthode bavaroise (brasserie de Weihenstephan); section verticale.

dant ce temps, aussitôt que la trempe claire a abandonné la chaudière, celle-ci est de nouveau remplie avec de l'eau, dont la quantité doit être égale à celle qui est nécessaire pour la préparation de la petite bière. La saccharification terminée, on fait écouler le premier moût dans la cuve reverdoire, ou à l'aide d'une pompe on l'amène immédiatement de la cuve-matière dans la chaudière. Lorsque le moût a été soutiré, on procède à l'épuisement plus complet de

la drêche, sur laquelle on verse encore de l'eau bouillante; la masse est brassée. Au bout d'environ une heure, on soutire le deuxième moût, que l'on mélange avec le premier, ou bien on le brasse séparément de celui-ci; afin de pousser aussi loin que possible l'épuisement de la drêche, on ajoute une nouvelle quantité d'eau et l'on se sert du moût obtenu pour la préparation de la *petite bière*; avec 1 hectolitre de malt, on prépare environ 30 ou 40 litres de petite bière. On prépare encore une fois avec de l'eau et l'on emploie, pour fabriquer de l'eau-de-vie ou du vinaigre de moût, ce dernier extrait, ainsi que la masse pâteuse (*boue de malt*), formée aux dépens des parties farineuses du malt, qui, pendant le brassage, se déposent sur la drêche. La boue de malt sert aussi dans la préparation du pain. Voy., relativement à la composition des moûts obtenus, les analyses de la page 679.

Les figures 941 et 942 représentent, en section verticale et en plan, les appareils de brassage de la brasserie de l'État, à Weilheustephan, en Bavière. Le malt concassé est mélangé avec de l'eau dans la cuve-matière B, munie d'un agitateur mécanique. Par le tube C, on fait ensuite écouler une partie du mélange dans la chaudière M, on fait bouillir en agitant, puis à l'aide de la pompe centrifuge P on retourne dans la cuve-matière la masse chaude s'écoulant par le tube *n*, on mélange bien, on fait

bouillir de nouveau une partie de la masse dans la chaudière M, de façon qu'après l'avoir de nouveau refoulée dans la cuve-matière, le contenu de celle-ci atteint la température de 68° à 70°, nécessaire pour la transformation de l'amidon en dextrine et en maltose. La formation du sucre étant achevée, on fait passer le mélange dans la cuve L, munie d'un fond perforé, sur lequel reste la drêche, tandis que la solution (le moût) s'écoule par le tube *o* dans une gouttière commune et arrive ensuite dans la chaudière à moût W, munie intérieurement d'un serpentin à vapeur, où elle est cuite avec le houblon. Les vapeurs aqueuses qui se dégagent s'échappent par le

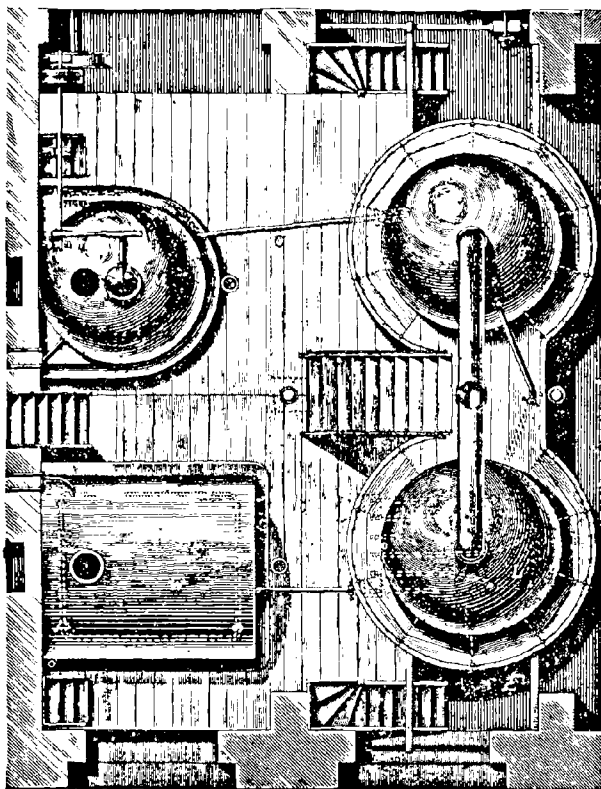


Fig. 942. — Appareils pour le brassage par la méthode bavaroise; plan.

tube *a*. Le moût passe ensuite sur un filtre à houblon, et il est monté finalement à l'aide d'une pompe dans les bacs refroidisseurs K.

C. LINTNER préfère à tout autre procédé la *méthode bavaroise* avec deux trempes épaisses et une trempe claire, parce qu'il s'est assuré par des expériences variées et de très nombreuses observations que cette méthode est la plus sûre pour obtenir des bières toujours semblables. Si l'on examine le résultat de l'analyse de moûts bien préparés par trempe épaisse, on est frappé de leur analogie de composition, même si ces moûts ont été obtenus avec des malts différents.

D'après MICHEL (1899), l'extraction principale pendant le brassage a lieu à 37°,5. Elle est suivie de la formation continue de la maltose aux dépens de la dextrine, surtout entre 37°,5 et 50°. Il y a en outre régénération probable de la dextrine aux

dépens des substances extractives non azotées, principalement à 65-77°. La masse principale de l'albumine entre en dissolution à 37° et jusqu'à 65° il se produit une diminution continue probablement par coagulation de la partie coagulable et séparation de celle-ci, et à partir de ce moment les choses restent en état. Les rendements en sucre et en extrait les plus élevés sont atteints, si l'on brasse à 50° et si dans l'espace d'une demi-heure on porte la masse à 70° et on la maintient pendant une demi-heure à cette température. Les températures intermédiaires auxquelles on expose la trempé jusqu'à ce que l'on ait atteint la température de saccharification exercent cependant une influence particulière sur la qualité de l'extrait de malt. Si ces températures intermédiaires ne sont pas observées et si l'on cherche à atteindre la température de saccharification en un temps aussi court que possible, on obtient une teneur en extrait peu élevée, des moûts pauvres en maltose, qui fermentent mal, qui fournissent des bières se clarifiant incomplètement ou difficilement, ne retenant pas la mousse et dont la bouche laisse à désirer. — MICHEL recommande le procédé de brassage mixte introduit à l'école pratique de brasserie de Munich : On chauffe à 60° dans la chaudière pour 1 hectolitre de malt 2 hectolitres d'eau, on fait ensuite couler dans la cuve, par hectolitre de malt, 140 à 150 litres d'eau et on empâte en brassant continuellement le malt concassé. Lorsque la température est devenue tout à fait égale dans la cuve-matière, ce qui exige en général 25 minutes, elle est tombée à 52°; on abandonne alors au repos la trempé tout entière à cette température pendant trois quarts d'heure. Pendant ce temps, on porte à l'ébullition le reste de l'eau dans la chaudière, et maintenant commence le brassage proprement dit. Avec cette eau bouillante on élève la température de la trempé à 65° et l'on règle l'afflux de l'eau de façon que le travail du brassage et l'égalisation de la température soient achevés en 20 minutes. Maintenant, on abandonne de nouveau la masse au repos pendant trois quarts d'heure en vue de la saccharification, après quoi on brasse de nouveau et, tout en brassant vivement, on pompe la moitié de la masse dans la chaudière, où on la porte tout doucement à l'ébullition dans l'espace d'une demi-heure. La durée de la coction peut être prolongée pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, suivant la qualité de la bière. On achève le démêlage de façon à amener la masse, par un brassage soigné, à la température usuelle de 75°.

Dans la brasserie de Schönberg, le procédé par coction de la trempé épaisse est pratiqué de la manière suivante :

On a pris : malt concassé.....	2 500 kg.
On a démêlé avec la quantité d'eau nécessaire pour obtenir dans la cuve-matière une trempé de.....	92 hectolitres
La température de la trempé froide était.....	17°,5
On a fait bouillir dans la chaudière pour le brassage, eau.....	33,5 hectolitres
Température initiale de l'eau.....	56°,25
Eau évaporée de la chaudière pendant le brassage.....	82,8 litres
Eau employée pour le brassage.....	32 hectolitres
La trempé a été ainsi portée à.....	124 —
La température de la masse a été élevée par le brassage à.....	37°,5
On a écoulé dans la chaudière et porté à l'ébullition comme première trempé épaisse.....	30 hectolitres
Pendant l'ébullition d'une demi-heure de la trempé épaisse, il s'est évaporé.....	4 —
La température de la trempé dans la cuve-matière s'est élevée à....	50°

On a écoulé dans la chaudière et porté à l'ébullition comme deuxième trempé épaisse. ....	40 hectolitres
Pendant l'ébullition, il s'est évaporé, en 35 minutes.....	4 —
La température de la trempé dans la cuve-matière s'est élevée à....	61°,25
On a écoulé dans la chaudière et porté à l'ébullition comme trempé claire. ....	53 hectolitres
Pendant l'ébullition, il s'est évaporé, en 35 minutes.....	4 —
La température de la trempé dans la cuve-matière a été élevée par la trempé claire à.....	75°
Il a été envoyé dans la cuve à trempé claire.....	112 hectolitres
Consommation de temps, en minutes.....	286 minutes.

*Cuisson du moût.*

De la cuve à trempé claire on a retiré (premier et second moût)....	152 hectolitres
Température moyenne au début.....	72°,5
Le moût a cuit pendant.....	2 h. 35 minutes
On a soutiré.....	140 hectolitres
Il s'est évaporé.....	12 —
Indication du saccharomètre.....	12 p. 100 Bal.
Durée totale du travail.....	735 minutes
Rendement du malt.....	65,19 p. 100 Bal.

La *méthode de Souabe* ou *d'Augsbourg et Nuremberg* consiste essentiellement en ce que l'on sépare de la trempé, pour empêcher la saccharification ultérieure, le liquide riche en dextrine obtenu en traitant le malt concassé avec de l'eau froide et ensuite avec la première eau chaude. Le malt est empâté avec de l'eau froide dans la cuve-matière; au bout de quatre heures environ, on fait écouler par le robinet les deux tiers du liquide dans la cuve-verdoire, où celui-ci est conservé. Pour favoriser l'empâtage, le malt est brassé avec un râble dans la cuve-matière, puis aplani et abandonné au repos. Pendant ce temps, l'eau a été chauffée jusqu'à ébullition dans la chaudière. Dès que l'eau est bouillante, on en verse une partie dans la cuve-matière, de manière à ce que la température de la trempé s'élève à 50° ou 52°. Le liquide qui se trouve dans la cuve-verdoire est ajouté à l'eau dans la chaudière. On laisse la trempé reposer pendant un quart d'heure dans la cuve, on ouvre ensuite le robinet et l'on fait écouler rapidement presque tout le liquide; celui-ci (la *première trempé*) est introduit dans la chaudière et chauffé à l'ébullition. Pendant que la première trempé est chauffée à l'ébullition dans la chaudière, il se rassemble entre les deux fonds de la cuve un nouveau liquide qu'on fait passer de la cuve-matière dans la cuve verdoire et de là dans les bacs refroidissoirs, où il reste provisoirement et est agité de temps en temps. Le liquide chauffé jusqu'à l'ébullition dans la chaudière, est versé dans la cuve-matière et laissé dans celle-ci, jusqu'à ce que la trempé y ait atteint une température de 70°. Cette *deuxième trempé* est portée presque complètement dans la chaudière et en l'agitant continuellement on la fait bouillir pendant une heure. Au bout de ce temps, la trempé est retournée dans la cuve-matière; elle porte alors le nom de *troisième trempé*. Le liquide qui se trouve dans les bacs refroidissoirs est apporté dans la chaudière, où l'on ajoute maintenant le houblon, mais sans mêler celui-ci intimement avec le liquide. Pendant que celui-ci est chauffé doucement dans la chaudière jusqu'à 25° ou 28°, on procède au *soutirage*; le moût trouble qui s'écoule le premier est retourné dans la cuve-matière et l'autre partie qui sort claire est versée sur le houblon contenu dans la

chaudière. C'est seulement alors que l'on chauffe celle-ci et que l'on fait bouillir le tout pendant trois quarts d'heure à une heure. Le moût houblonné est ensuite porté aux bacs refroidisseurs.

*Chauffage à la vapeur.* — Depuis quelque temps, les chaudières des brasseries sont munies de dispositifs de chauffage au moyen de la vapeur. La chaudière à vapeur de NOVAK et JAHN, qui convient pour un brassin de 75 hectolitres, se compose d'une capacité cylindrique, terminée inférieurement par un double fond hémisphérique et supérieurement par un dôme également hémisphérique (fig. 943). La

vapeur pénètre entre les deux fonds, de façon que le fond intérieur *k*, qui est en cuivre et fait d'une seule pièce, forme la surface de chauffe proprement dite de la chaudière. Tout assemblage à rivets ou à vis, qui pourrait entraîner un défaut d'étanchéité avec

l'intérieur de la chaudière et l'espace compris entre les deux fonds, est ainsi complètement évité. Le fond extérieur *e* est en tôle forte et il est en outre protégé contre le rayonnement calorifique au moyen d'une enveloppe en tôle. Sur le sommet du fond en cuivre est adapté le tube de vidange; ce dernier traverse une boîte à étoupe, de façon à permettre au fond de cuivre de se dilater librement. En *a* se trouve la soupape de vidange. La chaudière

est munie intérieurement d'un appareil de brassage, qui offre les mêmes dispositions que dans les chaudières rondes ordinaires. Autour de la chaudière elle-même règne une galerie construite toute en fer et que l'on peut atteindre au moyen d'un escalier également en fer. Dans le dispositif de brassage à la vapeur établi dans la brasserie de Nürtigen, M (fig. 944) est la chaudière, où sont bouillies les différentes portions de la trempe (procédé par décoction); cette chaudière est pourvue d'un thermomètre, d'une soupape de sûreté, d'un manomètre, de tuyaux pour l'eau froide et l'eau chaude, d'un double fond avec admission de vapeur, etc. Le mélangeur *v* communique par le tube *m* avec le récipient contenant le malt concassé. Une machine à vagner avec double mouvement égalise la température du contenu de M. La vapeur dégagée par ce dernier est conduite par le tube *d* dans un réchauffeur, où l'eau employée au brassage

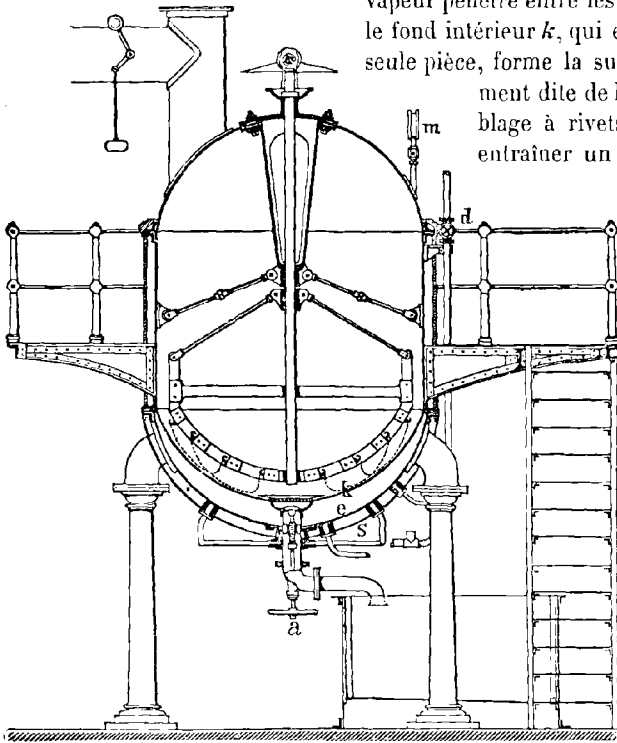


Fig. 943. — Chaudière avec chauffage à la vapeur.

est munie intérieurement d'un appareil de brassage, qui offre les mêmes dispositions que dans les chaudières rondes ordinaires. Autour de la chaudière elle-même règne une galerie construite toute en fer et que l'on peut atteindre au moyen d'un escalier également en fer.

Dans le dispositif de brassage à la vapeur établi dans la brasserie de Nürtigen, M (fig. 944) est la chaudière, où sont bouillies les différentes portions de la trempe (procédé par décoction); cette chaudière est pourvue d'un thermomètre, d'une soupape de sûreté, d'un manomètre, de tuyaux pour l'eau froide et l'eau chaude, d'un double fond avec admission de vapeur, etc. Le mélangeur *v* communique par le tube *m* avec le récipient contenant le malt concassé. Une machine à vagner avec double mouvement égalise la température du contenu de M. La vapeur dégagée par ce dernier est conduite par le tube *d* dans un réchauffeur, où l'eau employée au brassage



commence à s'échauffer. La cuve-matière L renferme une combinaison de machines à vaguer et à piocher et mélanger les drèches, et elle est en communication avec la cuve reverdoire G et la pompe à moût *p*. La chaudière à moût W est disposée comme M, mais elle a de plus un tube en verre indiquant le niveau du moût. Tous ces vases sont en tôle. Le contenu de la chaudière à houblon H est élevé dans les bacs refroidisseurs avec la pompe *p* qui sert pour la trempe. Aussitôt que H est vidée on fait couler de l'eau bouillante qui enlève tout ce qui peut se trouver dans les tubes et notamment le moût, renfermé en quantité encore assez grande dans le houblon retenu par le filtre. En faisant bouillir le houblon, les principes de ce dernier qui sont solubles à l'ébullition (amer, huile et résine de houblon) sont enlevés aussi com-

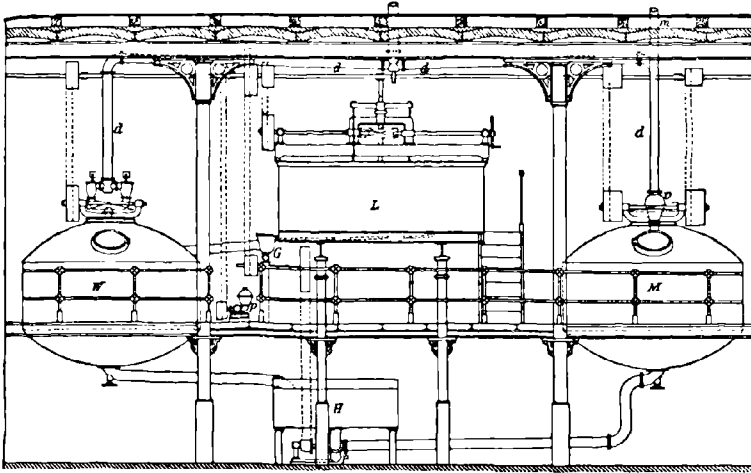


Fig. 944. — Brassage à la vapeur.

plètement que possible et incorporés à la bière, dont ils constituent des éléments indispensables.

Dans cette brasserie, on employa, pour une opération effectuée à l'aide de ce dispositif, 1300 kg. de malt et l'on obtint 65 hectolitres de moût avec 13,1 p. 100 Balling, par conséquent, 1,55 kg. de malt ont été nécessaires par hectolitre et par degré, ce qui représente un rendement de 69 p. 100. La fermentation des moûts était très belle, la bière au point de vue de l'éclat, de la bouche et du goût ne laissait rien à désirer. — A Fohrenburg, on se sert d'un dispositif semblable pour le procédé ordinaire par coction de la trempe épaisse. On a reconnu qu'il peut être bon, pour les bières qui doivent avoir de la bouche, de faire bouillir sous une faible pression, tandis que le moût se clarifie mieux et plus complètement lorsqu'on n'emploie pas de pression.

D'après KUMMER (1900), au-dessous de la cuve-matière *v* (fig. 945), est disposé un appareil à empâter et à cuire *w*, qui, par l'intermédiaire de la pompe *f* et du tube *s*, *h*, peut, suivant la position de la soupape à trois voies *g*, être mis en communication avec le tube *i*, qui débouche dans sa partie supérieure, ou avec la partie supérieure de la cuve *v*. Le malt concassé dé mêlé dans la cuve *v* tombe, après ouverture de la soupape *d*, dans l'appareil *w* et de ce dernier il est renvoyé en *v* au moyen de la pompe centrifuge *f* et du tube *s*, *h*. Grâce à cette circulation de la trempe, on

obtient un mélange intime. Si la trempé ou une partie de celle-ci doit être cuite,

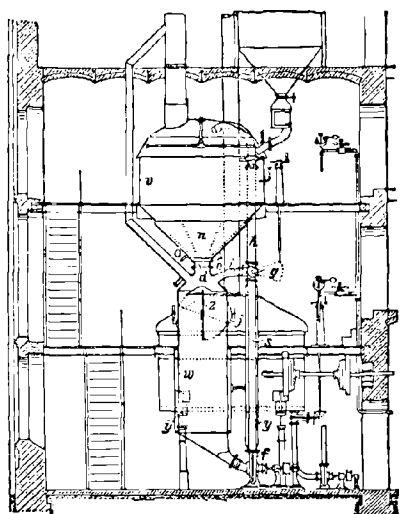


Fig. 945. — Appareils de brassage à la vapeur système Kummer.

on tourne la soupape à trois voies *g*, de façon que la trempé ne puisse suivre que la voie *w*, *s*, *i*. Les appareils *w* et *s* sont munis d'enveloppes de vapeur *y*, *y'*, de façon que, pendant la circulation de la trempé à travers ces appareils, celle-ci soit chauffée à l'ébullition. Après la coction, la trempé est de nouveau refoulée dans la cuve *v* de cet appareil, dont la partie inférieure est de forme conique, avec fond filtrant *n* et tubes *o* pour l'écoulement du moût clair, elle est évacuée à l'état clair. Pendant la filtration, on interrompt quelquefois l'écoulement du moût pour refouler toute la masse à l'aide de la pompe, afin de désagréger la drêche et de rendre inutile une machine spéciale pour le piochage des drèches. Après la filtration, celles-ci sont évacuées de l'appareil, et dans ce but la plaque *z* est placée dans la position inclinée

indiquée par des points dans le dessin et le tampon *j* est ouvert.

**Cuisson et houblonnage du moût.** — La cuisson du moût obtenu par infusion ou par décoction a pour but de concentrer ce liquide, d'y dissoudre les principes du houblon et de séparer une partie des substances protéiques.

Les chaudières employées pour la cuisson du moût sont semblables à celles qui servent pour la cuisson des trempes; on cuit même quelquefois le moût et la trempé dans la même chaudière. Les chaudières à cuire sont chauffées à feu nu ou même à la vapeur et elles sont quelquefois munies de machines à vagner, afin de tenir le houblon en suspension dans le moût. La manière dont on mélange le *houblon* avec le moût et la quantité que l'on ajoute dépendent de la qualité et de l'espèce du houblon et du temps pendant lequel la bière doit être conservée. Pour la bière d'hiver ou bière au détail, qui en général doit être consommée 4 ou 6 semaines après le brassage, on n'emploie ordinairement, en Bavière, que du houblon de l'année précédente (du houblon vieux), et l'on prend par hectolitre de malt 300 à 700 gr. de houblon, suivant la qualité de celui-ci. Pour la bière d'été ou bière de garde, on se sert de houblon nouveau, et l'on en prend pour la bière qui est destinée à être bue dans les premiers mois, mai et juin, 1 kg. par hectolitre de malt sec. Pour la bière qui doit se conserver plus longtemps, peut-être jusqu'en septembre et octobre, on compte 1,5 à 2 kg. de houblon nouveau par hectolitre de malt. [En France, on emploie à peu près 450 à 500 gr. de houblon par hectolitre de malt, et on ajoute encore environ 75 à 80 gr. de houblon de qualité inférieure dans le moût destiné à la préparation de la petite bière. En Angleterre, les quantités employées sont bien plus considérables; elles varient suivant les espèces de bière de 700 à 1300 gr.]. Parmi les éléments du houblon qui doivent être pris en considération dans la préparation de la bière, nous citerons au premier rang les

substances amères, puis le tanin, qui précipite une partie des matières protéïques. La résine de houblon contribue à la conservation de la bière (p. 641).

[Le mieux est d'ajouter le houblon à l'état divisé et seulement lorsque les corps albumineux sont déjà en majeure partie coagulés et enlevés. Pour opérer le houblonnage, on fait couler dans le refroidisseur tout le moût cuit et encore bouillant, en le faisant passer à travers un filtre (le *filtre à houblon*) rempli de houblon (le filtre à houblon est un panier en osier décortiqué ou bien un vase quadrangulaire fait avec des baguettes de bois, dont le fond et les parois latérales sont garnis d'une lame de cuivre percée de trous ou d'une toile métallique), ou bien on fait bouillir le houblon à la fin de la cuisson avec tout le moût, ou bien encore on fait bouillir le houblon successivement, dans plusieurs portions de moût, et enfin avec le moût faible qui doit servir à la préparation de la petite bière.]

La durée de la cuisson du moût est variable. Lorsque dans un échantillon recueilli dans la chaudière, les flocons d'albumine coagulée suspendus se déposent rapidement et que le liquide paraît clair et limpide, le moût est suffisamment cuit. Si le moût doit, comme dans le procédé par infusion, être encore plus concentré, on continue la cuisson (fréquemment pendant 5 ou 8 heures) jusqu'au degré de concentration voulu.

Lœ a étudié l'influence du brassage et de la cuisson sur la composition du moût.

*Brassage lent* : 100 gr. de malt ont été démêlés avec 400 cm<sup>3</sup> d'eau à 17°,5; dans l'espace de 10 minutes, on est monté à 45° et cette température a été maintenue pendant 1 heure. Au bout de ce temps, on a élevé en 20 minutes la température à 80°, au bout de 25 autres minutes la saccharification était complète. Le moût obtenu filtra rapidement et limpide. On en fit bouillir au réfrigérant à reflux 600 cm<sup>3</sup> avec 1 gr. de houblon. Au bout de 30 minutes, il se fit une belle clarification avec dépôt de gros flocons; le moût houblonné ainsi obtenu fut alors filtré et le liquide clair fut, après refroidissement, complété à 600 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée. — 2. *Brassage rapide* : Empâtage à 80°. Après l'introduction du malt moulu, la température tomba à 60°, dans l'espace de 10 minutes, elle s'éleva de nouveau à 80° et la saccharification se produisit au bout de 25 minutes. Le moût obtenu filtra très trouble et lentement. 600 cm<sup>3</sup> bouillis avec 1 gr. de houblon n'ont pas montré au bout de 2 heures 1/2 de traces de clarification et le moût même houblonné filtrait trouble et lentement. Les teneurs en maltose et en protéïne sont beaucoup plus élevées avec le brassage lent qu'avec le brassage rapide, tandis que c'est le contraire qui a lieu pour la dextrine. On sait que le *houblonnage*, à cause du tanin qui se trouve dans le houblon, peut produire la précipitation des combinaisons albumineuses dissoutes dans le moût, combinaisons qui probablement appartiennent à la classe de la peptone II; ce processus entraîne naturellement une perte d'albumine. Il entre par contre en dissolution une série de substances appartenant à la classe des alcaloïdes, ainsi qu'à celle des bases amidées, dont les premières semblent propres à compenser la perte probable dans la série des peptones, tandis que les dernières donnent lieu à un accroissement de l'azote à l'état d'amides. Les substances amères à caractère d'aldéhyde, qui par leur action réductrice sur la solution alcaline de cuivre produisent une augmentation apparente de la maltose et avec cela une rétrogradation de la teneur en dextrine dans la portion du moût houblonné, méritent d'attirer l'attention. D'après les analyses, le défaut d'action apparent du

houblonnage se fait remarquer pour le moût obtenu par brassage rapide; une faible rétrogradation dans l'azote total distingue la portion houblonnée de la portion non houblonnée, tandis que le moût obtenu par brassage lent montre de plus grandes différences entre les éléments albuminoïdes, malgré l'ébullition plus courte :

100 CM <sup>3</sup> DE MOÛT CONTIENNENT	BRASSAGE RAPIDE		BRASSAGE LENT	
	MOÛT NON HOUBLONNÉ	MOÛT HOUBLONNÉ	MOÛT NON HOUBLONNÉ	MOÛT HOUBLONNÉ
	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
Maltose.....	7,246	7,316	8,928	9,036
Dextrine.....	3,142	3,298	2,170	2,110
Protéine totale.....	0,3081	0,2893	0,4572	0,4533
— proprement dite.....	0,0	0,0	0,0354	0,0
— peptone I.....	0,1469	0,1462	0,1545	0,1619
— peptone II.....	0,0944	0,0944	0,0941	0,0926
Somme des peptones.....	0,2413	0,2406	0,2486	0,2545
Azote des amides.....	0,0699	0,0694	0,1732	0,1988
Substances extractives non azotées et perte.....	1,983	1,756	1,1508	1,1207
Teneur en extrait.....	12,42	12,42	12,76	12,72

En calculant pour 100 parties d'extrait, on a :

100 PARTIES D'EXTRAIT CONTIENNENT	BRASSAGE RAPIDE		BRASSAGE LENT	
	MOÛT NON HOUBLONNÉ	MOÛT HOUBLONNÉ	MOÛT NON HOUBLONNÉ	MOÛT HOUBLONNÉ
	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
Maltose.....	58,34	58,91	70,39	71,04
Dextrine.....	25,30	26,56	17,00	16,59
Protéine totale.....	2,480	2,330	3,583	3,536
— proprement dite.....	0,0	0,0	0,2777	0,00
— peptone I par l'hydrate du protoxyde de cuivre ....	1,128	1,178	1,211	1,273
— dosée comme peptone II précipitable par le tanin.	0,760	0,760	0,7370	0,7280
Somme des peptones.....	1,888	1,938	1,9480	2,0010
Azote des amides.....	0,5386	0,5586	1,3562	1,5620
Substances extractives non azotées et perte.....	14,82	14,14	9,027	8,807

D'après cela, la longue durée de l'ébullition lors du *houblonnage* semble avoir produit une décomposition des corps aldéhydiques, donnant lieu à l'augmentation apparente de la maltose, pendant que d'autre part, lors de l'inversion avec l'acide chlorhydrique, d'autres substances ont encore été entraînées dans la production de la dextrine. Le processus semble au contraire s'être passé normalement dans la

portion du moût obtenue par brassage lent. Le grand pouvoir à retenir la mousse que présente la bière obtenue par brassage rapide doit donc être attribué à la teneur élevée en dextrine, alors que la richesse en azote est plus grande avec un brassage lent et à plus basse température avec la même quantité de malt.

**Refroidissement du moût.** — On refroidit le moût cuit, qui sort bouillant de la chaudière, jusqu'à ce qu'il s'abaisse à la température convenable pour la mise en levain et la production de la fermentation. A une température comprise entre 25° et 30°, le moût a une grande tendance à devenir acide; le refroidissement doit par conséquent être accéléré le plus possible, afin que le moût passe rapidement par cette température, si nuisible à son existence. Le refroidissement a lieu soit en exposant simplement le moût à l'air libre dans de grands bacs à bords peu élevés ou bacs refroidissoirs, soit en le faisant circuler dans des réfrigérants, soit enfin en combinant ces deux méthodes.

Les bacs refroidissoirs sont des vases en bois ou en métal (tôle ou cuivre) le plus souvent rectangulaires, d'une profondeur de 18 à 24 cm. et qui sont établis dans un lieu frais et aéré (voy. la fig. 941, p. 664). Une accélération de l'évaporation par multiplication et renouvellement des surfaces, un état de sécheresse aussi grande que possible dans l'atmosphère, la soustraction de la chaleur par les appareils refroidissoirs, tout cela favorise beaucoup le refroidissement du moût. Les refroidissoirs *en bois* ne produisent qu'un seul effet, le refroidissement n'a lieu qu'à la surface, et le fond et les parois n'y contribuent que peu. Beaucoup plus avantageux sont les refroidissoirs *en tôle*, qui refroidissent en un temps beaucoup plus court et qui ont en outre l'avantage de durer plus longtemps et d'être plus propres. Pour favoriser le refroidissement, il faut faire en sorte que les vapeurs aqueuses soient entraînées et que celles-ci soient remplacées par une nouvelle quantité d'air sec; pour produire ce courant d'air, on emploie des ventilateurs, des arbres à ailettes et des machines à agiter.

Pour se rendre compte de l'effet de l'aération, BRIANT (1887) a fait passer pendant deux heures de l'air à travers un moût analysé; le liquide contenait avant (I) et après (II) l'aération :

	I.	II.
Azote à l'état de peptones.....	0,0336	0,0323
— — d'amides.....	0,1050	0,1036
— — d'albumine.....	0,0196	0,0189
— sous d'autres formes.....	0,0154	0,0146
	<hr/> 0,1736	<hr/> 0,1694

Des expériences de BLEISCH (1899) ont montré qu'à de hautes températures (85°) il est combiné chimiquement à peu près deux fois plus d'oxygène qu'à des températures moyennes (45°); en outre, qu'à de hautes températures (85°) des moûts plus faibles (7 p. 100) peuvent combiner chimiquement presque autant d'oxygène que des moûts plus forts (14 p. 100), qu'au contraire, à des températures moyennes, le moût plus faible en absorbe beaucoup moins que le moût plus fort. La combinaison chimique de l'oxygène à haute température peut être beaucoup augmentée par le mouvement mécanique. Mais, ce dernier aux températures moyennes (45°) n'exerce que peu d'influence sur l'absorption chimique de l'oxygène. Lorsque le moût est

soumis à l'ébullition, il est combiné chimiquement un peu plus d'oxygène que par le moût en repos à 85°, mais beaucoup moins que par le moût en mouvement à 85°. La combinaison chimique de l'oxygène augmente avec la température et elle est

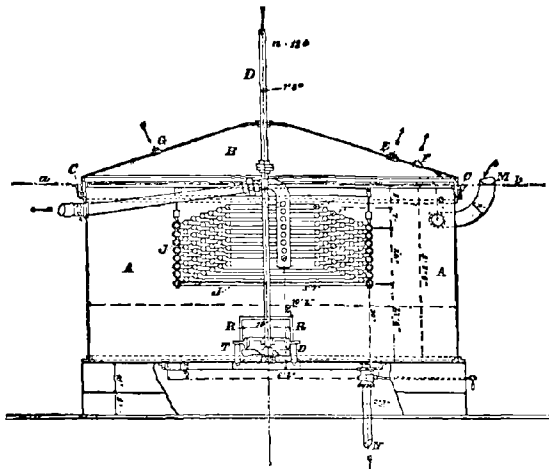


Fig. 946. — Réfrigérant de Velten (coupe verticale).

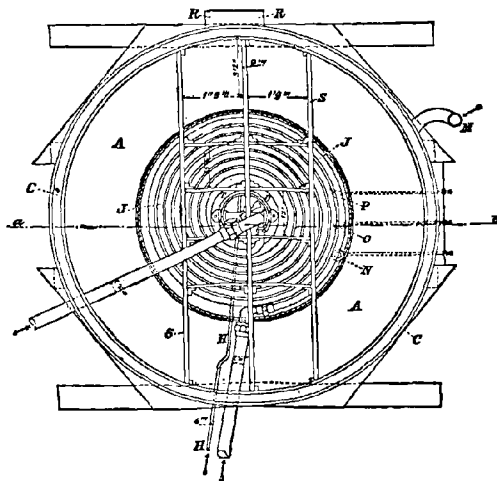


Fig. 947. — Réfrigérant de Velten (plan).

muni d'un couvercle B en forme de toit, qui peut être soulevé et abaissé, et par lequel le réservoir est clos au moyen d'une fermeture hydraulique C. Dans un trou

beaucoup favorisée, notamment aux hautes températures, par le mouvement mécanique.

Des bacs refroidisseurs, le moût se rend dans le local où il doit fermenter en passant encore à travers des réfrigérants (tubes refroidis par de la glace) ou sur des surfaces refroidies par de l'eau glacée<sup>1</sup>. Ce procédé de réfrigération actuellement encore généralement usité a le défaut de mettre le moût pendant longtemps en contact avec de l'air non purifié, de sorte que l'emploi de *levure pure* pour produire la fermentation (voy. p. 603) ne semble plus avoir de raison d'être.

Pour éviter la contamination du moût par les schyzomycètes pendant son refroidissement et son aération on emploie avec avantage dans la brasserie de Carlsberg le réfrigérant de VELTEN, perfectionné de la manière suivante. Le moût bouillant est amené par le tuyau M (fig. 946 et 947) dans un grand réservoir A en tôle galvanisée, d'une capacité de 100 hectolitres environ. Ce réservoir est

1. [Dans le réfrigérant de BAUDELLOT, par exemple, un courant ascendant d'eau froide (eau de puits à 11° ou 12° ou eau refroidie au moyen de glace à 2° ou 3° ou même à zéro) traverse un système de tuyaux, sur lesquels on fait arriver le moût sous forme d'une pluie, de sorte que le refroidissement a lieu tant par le contact du métal froid que par évaporation. Le moût est déversé par un tuyau dans une première gouttière, dont le fond est une toile métallique à mailles fines, destinée à retenir les particules solides qu'il

pratiqué au milieu du couvercle se ment l'axe d'une vis D; en outre, il se trouve sur les côtés du couvercle deux orifices E et F donnant issue à la vapeur et dans lesquels sont adaptés de petits tubes remplis de coton. Enfin, le couvercle est aussi traversé par un tube G, par lequel on peut faire arriver de l'air stérilisé dans l'espace qui se trouve au-dessus du moût, lorsque, après le refroidissement, le moût commence à couler dans les cuves à fermentation; de cette façon, il règne continuellement dans la partie supérieure de l'appareil une pression d'air stérilisé, qui empêche l'aspiration d'air impur. Dans le tiers inférieur du réservoir, au-dessous de la vis, s'ouvre un tube H muni de petits orifices; on refoule par ce tube de l'air stérilisé, qui alors monte dans le moût sous forme de petites bulles et lui fournit de l'oxygène. Dans le milieu du réservoir se trouve un système cylindrique de tubes en spirale J, à travers lequel coule de l'eau froide destinée au refroidissement du moût. Le fond est pourvu des tubes de vidange N et O pour le moût et en outre du tube P pour le dépôt et pour l'eau qui a servi au nettoyage de l'appareil. Enfin, il y a un thermomètre indiquant la température du moût et un trou d'homme R. L'air qui est refoulé dans le réservoir et monte à travers le moût a été préalablement complètement dépouillé de tous organismes et germes au moyen d'un filtre en coton; il est par suite stérile. — Aussitôt que le moût s'est élevé au-dessus des orifices d'introduction de l'air, on permet l'entrée de ce dernier, et maintenant le moût reste exposé sans interruption au contact de l'air jusqu'au moment où il est refroidi à une température convenable ou (en été) suffisamment pour que le refroidissement ultérieur puisse avoir lieu dans un réfrigérant à l'aide de glace ou d'eau glacée. Le moût n'a pas besoin de rester dans l'appareil pendant plus longtemps que dans le bac refroidissoir. Lorsque tout le moût s'est écoulé dans le réservoir, on fait passer le courant d'eau à travers le réfrigérant et l'on met la vis en mouvement; on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait atteint la température désirée. Maintenant, on laisse reposer le moût jusqu'à ce que le dépôt se soit effectué et qu'il puisse être envoyé dans les cuves à fermentation; pendant ce temps, on ouvre le tube à air traversant le couvercle. A l'aide de deux appareils, on refroidit par jour 8 cuites à Alt-Carlsberg, chaque cuite fournit environ 100 hectolitres de moût.

La température à laquelle le moût est refroidi dépend de la température du local où doit s'effectuer la fermentation, et du mode de fermentation. La pratique a fait connaître, comme les plus convenables, les températures suivantes :

TEMPÉRATURE DU LOCAL	TEMPÉRATURE DU MOÛT	
	Fermentation avec dépôt.	Fermentation superficielle.
6 à 7°	12°	15°
8 à 9°	10°	13°
10 à 12°	7 à 8°	12 à 11°

pouvait tenir en suspension; il tombe ensuite dans une seconde gouttière percée d'un grand nombre de petits trous, de laquelle il s'écoule en pluie sur un premier tuyau, puis sur un second et ainsi de suite, en contournant la surface extérieure de chacun d'eux, et il arrive enfin dans un bassin, placé au-dessous de l'appareil, pour de là se rendre dans la cuve à fermentation. L'eau froide est introduite dans l'intérieur du premier tuyau du bas du réfrigérant; elle circule en sens inverse du moût, qu'elle refroidit, en parcourant tous les tuyaux, et vient sortir chaude par le tuyau supérieur.]

## FERMENTATION DU MOÛT

Le moût, après un refroidissement convenable, est propre à subir la fermentation alcoolique; celle-ci a lieu spontanément ou, et c'est le cas ordinaire, par addition de levure. La *fermentation spontanée* se déclare aussitôt que le moût est abandonné à lui-même à une température convenable et au contact de l'air; dans ce cas, ce sont les spores de levure répandus dans l'air qui, trouvant dans le moût un terrain propre à leur végétation, s'y développent et produisent la fermentation. Cette fermentation spontanée est employée en Belgique pour la préparation du *faro* et du *lambic* (voy. p. 687). La fermentation du moût est ordinairement provoquée par addition de *levure*, procédé à l'aide duquel on évite la première période de la fermentation spontanée, toujours dangereuse pour l'existence de la bière.

Une levure qui s'est formée pendant une fermentation rapide et à une température élevée, produit également une fermentation plus rapide dans un nouveau moût qu'une levure qui s'est séparée à une température plus basse et dans une fermentation plus lente. La première se sépare à la surface du liquide en fermentation et se nomme *levure superficielle* ou *levure haute*, tandis que la deuxième espèce, la *levure de dépôt* ou *levure basse*, se trouve au fond du vase après le soutirage du moût fermenté. On distingue, d'après cela, deux espèces de fermentations, la *fermentation avec dépôt* et la *fermentation superficielle*.

Les levures basses contiennent une enzyme transformant la *mélibiose*, qui n'est pas transformée par des levures hautes.

La *levure apiculée* n'élimine du moût que la dextrose. La *levure Saaz* fait en outre fermenter la maltose, la *levure Froberg* fait fermenter ces deux sucres, ainsi que la maltodextrine (isomaltose). On est parvenu à isoler de la bière de sorgho préparée dans l'Afrique orientale la *levure Pombe*, qui fait aussi fermenter la dextrine, tandis que la *levure Logos*, qui semble être différente de la levure Pombe, fermente aussi la dextrine.

La fermentation elle-même, qu'elle soit avec dépôt ou superficielle, se divise en trois phases. La première (*fermentation principale*, fermentation rapide ou tumultueuse) est surtout caractérisée par la décomposition de la maltose, la multiplication de la levure et une élévation de température. Dans la seconde phase (*fermentation complémentaire* ou secondaire), la décomposition de la maltose continue encore, mais il ne se produit plus de cellules de levure. Enfin, dans la troisième phase (*fermentation tranquille* ou *insensible*, fermentation tertiaire), il y a encore dédoublement de la maltose restée indécomposée et en même temps transformation partielle de la dextrine.

**Fermentation avec dépôt.** — La *fermentation avec dépôt* s'effectue dans de grandes cuves (*cuves-guilloires*) en bois de chêne, ayant ordinairement une capacité de 20 à 30 hectolitres. (Depuis quelque temps on se sert aussi, dans le même but, de vases en verre proposés par G. SEDLMAYR.) La mise en levain a lieu de deux manières différentes : on ajoute la levure immédiatement au moût à faire fermenter, ou bien on fait d'abord fermenter un peu de moût avec la levure et l'on verse ensuite la masse en fermentation dans la cuve-guilloire. D'après la première manière



de procéder, on verse la levure dans une petite cuve, on ajoute du moût, on mêle intimement et l'on verse ensuite le mélange dans la cuve-guilleoire, où on le brasse encore avec le puisoir. D'après la deuxième manière, on ajoute d'abord à 1 hectolitre de moût 6 ou 8 litres de levure ; on mélange le tout avec 3 hectolitres de moût et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant quatre ou cinq heures ; lorsque la fermentation a commencé, on mélange la masse en fermentation avec le moût contenu dans la cuve-guilleoire.

Au bout de dix à douze heures, on reconnaît que le dédoublement de la maltose a commencé aux bulles d'acide carbonique, qui forment une couronne d'écume blanche sur le bord de la cuve. Après douze autres heures, il se produit de grandes masses d'écume plus consistante, qui s'élèvent comme des rochers au-dessus du liquide et donnent à la surface de celui-ci un aspect moutonnant et anfractueux ; en même temps, on peut reconnaître à l'odeur que le dégagement de l'acide carbonique est plus vif. On dit alors que la *bière moutonne*. Lorsque la fermentation marche vivement, le moutonnement persiste deux ou quatre jours et les élévations disparaissent peu à peu : leur sommet commence à brunir, puis elles s'affaissent, jusqu'à ce que, enfin, elles se prennent en masse et ne forment plus qu'une pellicule mince et brunâtre. La *température* du liquide s'élève dès que commence la fermentation et elle dépasse celle de la cave, qui généralement est maintenue à 4° ou 5°. C'est pour cela qu'on place dans le moût en fermentation des flotteurs en fer-blanc remplis de glace ou qu'on fait passer de l'eau glacée à travers un tube suspendu au milieu du liquide. Comme pour 1 kg. d'alcool, 720 calories sont dégagées, il faut 2500 calories environ par hectolitre de bière à 3,5 p. 100 d'alcool. La *levure* se dépose au fond de la cuve ; elle forme trois couches, dont la moyenne est la meilleure levure. La couche inférieure se compose de la substance floconneuse qui se dépose dans les bacs refroidissoirs, de levure décomposée et d'autres impuretés ; elle est mélangée avec la couche supérieure mince et généralement traitée pour eau-de-vie. La couche moyenne sert pour la mise en levain d'une autre cuve.

La différence des degrés saccharométriques marqués par le moût avant et après la fermentation est en proportion directe de la maltose décomposée et elle fournit une indication positive pour juger des progrès de la fermentation. Si l'on divise cette différence par les degrés saccharométriques avant la fermentation, on obtient une fraction, qui est d'autant plus grande que la fermentation a été plus complète. Cette fraction se nomme le *degré de fermentation apparent* ; elle est suffisante pour juger du degré de la fermentation, lorsqu'il s'agit de la comparaison de bières qui sont brassées d'après le même procédé. Si, par exemple, un moût marquait avant la fermentation 11,5 p. 100 au saccharomètre et après la fermentation 5 p. 100, la différence 6,5 divisée par 11,5 donne le nombre 0,565, c'est-à-dire que, sur cent parties d'extrait de malt, 56,5 p. 100 ont été en apparence décomposées par la fermentation.

D'après DELBRÜCK (1902), le degré de fermentation dépend : 1° De la *composition du moût* :

a) De la teneur en maltose et en dextrine, éventuellement aussi en maltodextrine ; dans la cuve il ne fermente en général que la maltose ;

b) De la nature et de la quantité des substances azotées, car de ces dernières dépend la qualité de la levure ; une alimentation riche en azote produit un dévelop-

pement énergétique de la fermentation, mais aussi une levure lente et par suite, malgré cela, donne lieu à une fermentation faible (voy. aussi *d*). Il y a lieu de distinguer les moûts avec albumoses et les moûts avec amidés.

*c*) Relativement aux sels, on ne sait encore que peu de chose.

*d*) De la séparation de substances indifférentes précipitant de la levure : trouble, résine de houblon, séparation d'albumine; il y a des substances indifférentes qui entravent la fermentation, de même qu'il y en a d'autres qui la favorisent; comme la composition du moût dépend de la composition de l'orge et du houblon et de celle de l'eau, la qualité de ces trois éléments offre une grande influence sur le degré de fermentation.

*e*) Le brassage rapide avec peptonisation des matières albuminoïdes peu abondante donne une faible fermentation, le contraire a lieu avec le brassage lent.

2° De la race de la levure : Les levures énergiques donnent un haut degré de fermentation, les levures lentes un degré peu élevé, les levures de maltose également un degré peu élevé (Saaz), les levures de maltodextrine un haut degré (Frohberg).

3° De l'état physiologique de la levure :

*a*) Levure énergétique : haut degré de fermentation. Levure lente : degré de fermentation peu élevé. La levure énergétique se produit lorsqu'on favorise l'activité du bourgeonnement : ensemencement peu abondant, aération énergétique, mouvement pendant la fermentation, haute température. La levure lente prend naissance lorsqu'on entrave l'activité du bourgeonnement : ensemencement abondant, peu d'aération, léger mouvement durant la fermentation, basse température.

*b*) De la manière dont la température est dirigée : La mise en levain à froid à 5°, suivie à 9° d'un refroidissement immédiat, donne une fermentation faible; en mettant en levain à une plus haute température, maintenant à 10° pendant longtemps et refroidissant ensuite lentement, on obtient un degré de fermentation élevé; cependant, cet effet n'est pas régulier, la composition du moût, le trouble qui peut s'y produire jouent ici un rôle important.

*c*) De la partie du dépôt prise pour la mise en levain : Les couches supérieures donnent un haut degré de fermentation, les couches inférieures un degré moindre.

*d*) Du traitement du dépôt :

*α*. Les couches supérieures provenant du vase de lavage donnent un haut degré de fermentation, les couches inférieures un degré moins élevé;

*β*. Un long lavage avec de l'eau chaude donne un haut degré de fermentation, un court lavage à l'eau froide un degré peu élevé;

*γ*. La levure lavée, pressée et conservée donne un haut degré de fermentation, — la mise en levain immédiatement avec le dépôt de cuve en cuve donne un degré de fermentation peu élevé.

*e*) De la manière de procéder lors de la mise en levain : Le mouvement initial énergétique résultant de l'incorporation de la levure étendue de moût avec la masse du moût et un repos subséquent donnent un haut degré de fermentation, tandis que le faible mouvement initial produit par l'autre mode de mise en levain (voy. p. 676) donne un degré de fermentation moins élevé.

Le plus haut degré de fermentation produit une levure abondante et en même temps riche en enzyme. La levure riche en zymase ne donne pas toujours un haut

degré de fermentation, car la richesse en zymase coïncide fréquemment avec le caractère lent de la levure. Une fermentation initiale énergique a, à cause de cela, fréquemment pour conséquence un degré de fermentation peu élevé.

Il y a lieu de distinguer la nature de la levure au moment où elle est ensemencée et ce qu'elle devient en se développant dans le moût qu'elle doit faire fermenter. Le passage de la levure de l'état lent à l'état actif et inversement s'accomplit peu à peu.

Enfin, pour ce qui concerne la condition mécanique : a. Le degré de la fermentation ne dépend pas de la grandeur des cuves; b. Un agitateur dans la cuve élève le degré de fermentation.

Relativement à la valeur de la fermentation dans le vide, les avis sont encore partagés.

Un moût de la Brasserie de l'État, à Weihenstephan, mis en levain à 6°, offrait la composition suivante pendant la fermentation :

	AVANT LA MISE EN LEVAIN	EN PLEINE FERMEN- TATION 4 <sup>e</sup> JOUR	LA FERMEN- TATION ÉTANT RALENTIE 8 <sup>e</sup> JOUR	AU MOMENT DU DÉCUVAGE 12 <sup>e</sup> JOUR
Degrés saccharométriques (Balling)....	13,7	11,5	6,7	6,0
Extrait réel.....	—	—	7,59	6,98
Alcool.....	—	—	2,95	3,25
Maltose.....	8,88	6,09	3,34	2,19
Azote.....	0,1326	0,1205	0,1055	0,0956
Cendre.....	0,234	0,2299	0,2224	0,2197
Acide phosphorique.....	0,084	0,0524	0,0793	0,0781
Maltose : non maltose.....	1 : 0,53	—	1 : 1,27	1 : 2,18
Degré de fermentation apparent.....	—	16,0	51,1	56,2

Des analyses de moûts et de bières effectuées par REINKE (1890) ont donné les résultats suivants :

Moût.	I.	II.
Indications du saccharomètre.....	13,37 p. 100	12,61 p. 100
Azote.....	0,0898 —	0,0895 —
Protéine.....	0,56 —	0,56 —
Maltose.....	9,46 —	9,13 —
Dextrine.....	2,03? —	1,52? —
Dextrose.....	12,22 —	11,30 —
Maltose dans l'extrait.....	70,76 —	72,40 —
Maltose : non maltose.....	1 : 0,443 —	1 : 0,381 —
Bière.	I.	II.
Indications du saccharomètre.....	5,75 p. 100	5,88 p. 100
Extrait.....	7,16 —	7,32 —
Alcool (en poids).....	3,17 —	3,10 —
Acide lactique.....	0,071 —	0,071 —
Azote.....	0,0745 —	0,0782 —
Protéine.....	0,466 —	0,49 —
Maltose.....	3,07 —	3,31 —

Dextrine.....	2,62	—	2,42	—
Dextrose.....	6,15	—	6,17	—
Cendre.....	0,216	—	0,217	—
Acide phosphorique.....	0,079	—	0,082	—
Calculé :				
Moût primitif.....	13,26	—	13,28	—
Fermentation apparente.....	56,62	—	55,71	—
— réelle.....	45,97	—	44,90	—

Une partie de l'azote est consommée par la levure; un moût qui contenait 0,218 p. 100 d'azote, ainsi réparti :

Azote sous forme de peptones.....	0,0266
— — — d'amides.....	0,1680
— — — de substances albuminoïdes.....	1,0070
— — d'autres formes.....	0,0168

fut abandonné à la fermentation comme à l'ordinaire et 100 parties de l'azote total, comparé à celui du moût, étaient réparties de la manière suivante, d'après BRIANT (1887) :

	Moût.	Bière.
Azote sous forme de peptones.....	12,18	17,43
— — — d'amides.....	76,93	67,43
— — — d'albuminoïdes.....	3,20	4,54
— — d'autres formes.....	7,69	10,60

Par conséquent, pendant la fermentation, il n'y a que les amides qui soient absorbés par la levure; un peu d'azote des peptones est aussi absorbé, mais seulement dans les bières fortement fermentées.

**Fermentation complémentaire.** — Après l'achèvement de la fermentation principale, on désigne le moût fermenté sous le nom de *bière verte* (bière jeune), qui est mise dans des tonneaux et portée dans les caves, où elle doit y subir la *fermentation complémentaire* et y être conservée. Les caves doivent être refroidies à 1° ou 2°, et dans ce but on y accumule de grandes quantités de glace ou bien on les refroidit à l'aide de machines à glace.

Une fois dans la cave, la bière entre très promptement en *fermentation complémentaire*, qui se manifeste par la production d'une écume blanche et fine formant sur la bonde une sorte de chapeau. Elle peut se produire immédiatement après l'entonnage, mais il peut aussi arriver qu'elle ne se montre qu'au bout de huit jours. Lorsque la fermentation complémentaire est terminée, les tonneaux ne sont pas immédiatement bondés hermétiquement, le bondon n'est que peu enfoncé dans la bonde. Lorsque la bière a déposé toute la levure nouvellement formée, les tonneaux sont bondés pendant 3 ou 4 jours avant qu'il soit procédé au soutirage.

Les *bières de garde* et d'*exportation* doivent recevoir dans la cuve-guilleiro même un haut degré de fermentation (60 p. 100) et rester longtemps et à basse température dans la cave de garde. Les *bières au détail*, bières avec beaucoup de bouche qui doivent être livrées promptement à la consommation, peuvent recevoir dans la cuve un degré de fermentation moins élevé (34 p. 100), elles peuvent aussi être exposées dans la cave de garde à une plus haute température, mais elles ne peuvent pas se conserver longtemps.

Les tonneaux à bière sont vernis ou enduits intérieurement avec de la poix. On emploie pour cela une poix autant que possible dépouillée de produits volatils aromatiques, avec un point de fusion pas trop élevé et sans additions qui puissent, sous l'influence d'un surchauffage, former des produits à odeur désagréable, comme, par exemple, les huiles grasses. Le mieux est de se servir d'une poix qui a été déjà débarrassée des éléments volatils; une pareille poix offre l'avantage de ne pas avoir besoin d'être préalablement chauffée pendant longtemps, de sorte qu'on évite une élévation du point de fusion de 5° à 9°, immédiatement avant son emploi. Il faut observer rigoureusement les températures de fusion de la poix en se servant du thermomètre; par un chauffage intense inutile, on rend la poix plus cassante et en outre le goût de poix peut être facilement communiqué à la bière. Au début du goudronnage, quand la poix est encore fluide, il faut observer de basses températures et ne monter plus haut que lorsque la poix, devenue plus épaisse et plus visqueuse par suite de l'évaporation inévitable de l'huile de résine, a besoin de plus hautes températures pour donner une couche mince. Pour goudronner un tonneau on y verse la poix fondue, on le ferme et on répartit celle-ci sur toute la surface par une agitation convenable.

**Conservation de la bière.** — La meilleure méthode de conservation de la bière est le *chauffage d'après le procédé PASTEUR*, qui est fréquemment employé aussi bien pour la bière en bouteilles que pour la bière en fûts. Le chauffage ne convient pas pour les bières peu colorées et fines (comme celle de Pilsen), parce que leurs caractères sont tellement modifiés, que c'est à peine si on peut les reconnaître. La saveur et l'odeur de pain et la coloration plus foncée qu'acquiert toutes les bières soumises au chauffage, ainsi que la perte d'acide carbonique qu'elles éprouvent, diminuent et masquent toutes leurs propriétés si appréciées. Les bières fabriquées avec du malt fortement torréfié, modérément houblonnées, d'une couleur ambrée foncée, sont les moins altérées dans l'ensemble de leurs caractères. Mais les bières ainsi traitées offrent le grand avantage de ne pas s'altérer, même pendant l'été, et par suite de pouvoir être exportées dans les pays chauds. — L'*acide borique*, le *sulfite de calcium* et l'*acide salicylique* sont aussi des agents de conservation, mais leur emploi est interdit dans la plupart des États.

La quantité de l'*acide carbonique* contenu dans la bière à la pression atmosphérique ordinaire s'élève à 0,1-0,2 p. 100. En bondant le tonneau contenant la bière, on peut faire absorber à celle-ci 7 à 8 fois son volume d'acide carbonique. L'acide carbonique est un élément indispensable de la bière. L'emploi de l'acide carbonique liquide pour le débit de la bière en fûts constitue un progrès important.

#### BIÈRES DIVERSES

Toutes les bières dont il va maintenant être question sont préparées par *fermentation haute* ou *superficielle*.

**Bières anglaises.** — SCHÖNFELD a donné récemment (1901) une description détaillée de la fabrication de la bière en Angleterre; nous ne mentionnerons ici que les indications relatives au *stout* (bière foncée) et à l'*ale* (bière pâle). La bière de nuance foncée est caractérisée par sa couleur extraordinairement foncée, elle a

beaucoup de bouche et dans nombre de cas sa saveur est assez sucrée et pâteuse, et en outre nettement empyreumatique.

On prépare moins de bières avec le malt pur qu'avec des succédanés du malt. Ainsi, par exemple, les brasseries de stout de Londres emploient, indépendamment de grandes quantités de malt pâle, du malt de Munich, du malt caramel, du malt couleur et en outre beaucoup de sucre, surtout du sucre de canne. Dans une brasserie du sud de l'Angleterre, qui prépare d'excellents stouts, on empâte, par exemple, un mélange d'environ 65 p. 100 de malt pâle, 10 p. 100 de malt couleur, 10 p. 100 de malt caramel, 10 p. 100 de sucre de canne et 5 p. 100 de maïs; tandis que la plus grande brasserie de l'Angleterre, qui ne fait aussi que des bières foncées, n'emploie que du malt pâle et du malt couleur sans succédanés. Le malt caramel est très apprécié, parce qu'il est tout à fait convenable pour la production d'une bière avec beaucoup de bouche et saveur pâteuse de malt très aromatique.

Les bières foncées recherchées à Londres et qui y sont préparées se distinguent par leur saveur extrêmement douce et sucrée, et ont avec cela beaucoup de bouche, propriétés que les brasseurs londoniens parviennent à communiquer à leurs produits par une fermentation d'un degré peu élevé et l'emploi de grandes quantités de malt caramel (malt grillé) et de sucre de canne, ainsi que d'une eau de composition particulière puisée dans des puits profonds. Ils cherchent à obtenir un degré de fermentation peu élevé dans la cuve de fermentation en se servant de très petites cuves, dans lesquelles la fermentation ne tarde pas à s'arrêter, avant que tout le sucre soit décomposé. Cependant, la saveur extraordinairement douce et sucrée de ces bières doit être surtout attribuée à l'eau de Londres, qui est presque entièrement exempte de sulfate de calcium et ne contient que du chlorure de sodium, du carbonate et du sulfate de soude, du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie, formant un résidu total de 60 à 65 gr. par hectolitre. Comme cette eau est complètement dépourvue de sulfate de chaux et qu'elle est surtout riche en alcalis (12 gr. de chlorure de sodium, 24 gr. de sulfate de sodium, 12 gr. de carbonate de sodium), elle est à ce qu'on dit tout à fait convenable pour la production d'une bière avec saveur douce. D'après ZUNTZ, une addition de sel marin jusqu'à 0,1 p. 100 augmente la douceur de la bière. Cependant, les bières préparées avec de pareilles eaux deviennent difficilement claires, parce que lors de la cuisson du moût les matières albuminoïdes ne se coagulent pas bien, et alors les moûts se clarifient mal et pendant la fermentation ces substances se séparent incomplètement, ce qui donne aux bières un aspect trouble, de sorte que ces eaux ne peuvent guère convenir pour préparer des bières de nuance claire et généreuses. Les eaux douces doivent être tout à fait convenables pour la préparation des bières foncées. Indépendamment des nombreuses brasseries londoniennes qui ne préparent surtout que des bières foncées, il convient de citer avant tout, comme la plus importante brasserie de stout, la brasserie géante de GUINNESS, à Dublin, dont les bières sont considérées comme les meilleures. Cet établissement se sert pour le brassage d'une eau très douce, dont les éléments principaux sont le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie (15 gr. pour un résidu de 30 gr. environ). Contrairement à ce qui a lieu dans les brasseries de Londres, il n'emploierait que du malt pâle ou un malt touraillé un peu plus foncé et du malt couleur. — Abstraction faite de ces stouts de Londres et de ceux de quelques autres localités, dans lesquelles on emploie aussi

pour la fabrication du stout des eaux très riches en sel marin, bières qui ont toutes un degré de fermentation extraordinairement bas, le degré de fermentation des bières foncées est d'ailleurs généralement moyen. Il est même souvent assez élevé et va quelquefois, dans la cuve, jusqu'à 70-75 p. 100. Pour les bières d'exportation cela est nécessaire, afin de les rendre très stables.

Pour ces stouts à haut degré de fermentation, la fermentation secondaire est fréquemment insignifiante. Leur saveur est plutôt forte que douce et pâteuse. Mais ils offrent aussi le même goût nettement empyreumatique, un peu amer du malt couleur, qui se retrouve dans toute bière foncée, ainsi que la mousse assez ferme que donnent les bières foncées. L'espèce la plus simple de ces bières est le *porter*, brassé entre 12 et 15 p. 100 Ball., qui est tiré directement au tonneau comme bière au détail. Les brasseries sont fréquemment obligées de fabriquer plusieurs sortes de bières foncées. On distingue alors un *porter* à 15 p. 100 Ball., un *extra-stout* à 18 p. 100 Ball., un *export-stout* à 20 p. 100 Ball., et enfin un *tropics-stout* à 28 p. 100 Ball. Ailleurs, on trouve aussi, par exemple, les sortes suivantes : *imperial-stout* (23 p. 100 Ball.), *extra-stout* (20 p. 100 Ball.), *double-stout* (16 p. 100 Ball.), *stout* (13 p. 100 Ball.), *porter* (12 p. 100 Ball.). — En Allemagne, on s'est habitué à désigner improprement sous le nom de *porter* les bières foncées qui y sont importées d'Angleterre, ce qui est inexact, parce que les bières d'exportation appartiennent aux bières fortement brassées, qui sont consommées en Angleterre sous le nom de *double-stout* ou *d'extra-stout*, tandis que les *porters* sont des bières tout à fait légères obtenues avec des moûts à 12-14 p. 100 Ball. — Les bières foncées ne sont que faiblement houblonnées. La dose de houblon s'élève à 0,750-1 kg. par 100 kg. de malt. Un houblonnage complémentaire n'est pas généralement pratiqué. Cependant, dans les contrées où l'on aime particulièrement les bières pâles fortement houblonnées, par exemple à Burton-on-Trent, on ajoute aussi un supplément de houblon dans les bières foncées, soit 0,250 kg. par hectolitre de bière.

Les bières désignées sous le nom de *ales* se distinguent des stouts, à nuance très foncée, rassasiant facilement, par leur couleur claire, leur goût amer de houblon, souvent même trop fortement prononcé et fréquemment par leur saveur aromatique de malt très agréable. L'emploi de malt fortement touraillé, mais donnant un moût clair, malgré la haute température à laquelle il a été exposé, permet de préparer des bières à arôme extrêmement fin, ce qui est d'autant plus étonnant que par suite de la méthode usitée dans toute l'Angleterre, méthode d'après laquelle les trempes ne sont pas soumises à l'ébullition, les matières à saveur désagréable des enveloppes du grain ne sont éliminées qu'à un très faible degré; c'est pour cela que les brasseries anglaises ne craignent pas, pour la fabrication des bières pâles, même du *pale ale* fin, de préparer le malt avec les orges à quatre ou six rangs, étroites, pointues et à enveloppes épaisses, sans que les bières obtenues avec ce malt, même employé dans la proportion de 50 p. 100, prennent un goût hétérogène trop dur et âcre. — Outre le malt, on emploie le sucre, le riz et le maïs, à peu près en quantités égales au malt, comme pour les bières foncées. On ne fabrique que très rarement des bières de malt pur. Le sucre est employé dans tous les cas. Le riz et le maïs passent pour des succédanés peu convenables. Du moins, nombre de brasseries se vantent de préparer leurs bières sans addition de grains crus. A côté des bières de détail légères, faites avec un moût à 11, 12 ou 13 p. 100 Ball., qui deviennent rapidement bonnes

pour la consommation et n'ont pas besoin d'un long séjour dans la cave de garde, se trouvent les bières de garde pâles proprement dites, les *pale ales* et les *bitter ales*, dont les premières surtout à cause de la remarquable finesse de leur arôme de malt, de leur odeur un peu sèche et nettement prononcée de houblon et leur saveur de houblon, ont acquis une grande renommée et sont aussi les plus recherchées. — Brassées avec 15-16 p. 100 Ball., ces bières doivent être fermentées à un haut degré dans la cuve et lorsqu'elles sont mises dans les caves de garde elles ne doivent contenir que peu de substance fermentescible, seulement la quantité suffisamment nécessaire pour produire une fermentation complémentaire. Elles doivent en effet être absolument dépourvues de toute saveur de moût.

On parvient à obtenir un haut degré de fermentation dans la cuve en traitant des malts très pâles, en employant des races de levure d'un grand pouvoir ferment et en se servant d'une méthode de fermentation, qui avec une aération énergique et répétée amène la levure à bourgeonner plus vigoureusement et à produire une fermentation plus intense. Différentes autres circonstances, comme, par exemple, l'emploi de grandes cuves-guilloires, contribuent aussi à accroître le degré de fermentation, qui pour ces bières pâles doit s'élever à 70 p. 100 au moins, mais va même jusqu'à 75 p. 100 et plus. Ces pale ales fines qui, comme d'autres bières de garde, doivent être conservées pendant quelques mois avant d'être consommées, sont des bières très fortement houblonnées. On n'emploie pas moins de 2 kg. de houblon pour 100 kg. de malt, et cependant ce ne sont pas encore les bières les plus amères par le houblon. Ce ne sont que les bitter ales, bières à 14-16 p. 100 Ball., qui reçoivent une dose de houblon de presque 3 kg. A la majeure partie des bières pâles on ajoute encore, afin de produire un bouquet de houblon très accentué, malgré la dose élevée déjà employée, du houblon sec. Dans ce *houblonnage sec*, on emploie à peu près 0,10-0,25 kg. par 100 kg. pour les pale ales et 0,25 kg. pour les bitter ales.

En Angleterre, toutes les bières pâles ne subissent pas partout un houblonnage supplémentaire. A Londres les bières de détail pâles ne reçoivent pas un supplément de houblon, qui n'est donné qu'aux bières destinées à être mises en bouteilles, parce qu'ici les consommateurs sont habitués aux stouts doux et ayant de la bouche, et c'est pour cela qu'ils préfèrent des bières pâles modérément houblonnées. A Burton-on-Trent, on ajoute au contraire un supplément de houblon à toutes les sortes de bières. — Les bières pâles varient en force de même que les bières foncées. Cependant, les bières brassées entre 14 et 16 p. 100 Ball. sont les plus demandées. Mais nombre d'ouvriers boivent avec prédilection le bon pale ale provenant d'un moût à 18 p. 100 Ball. Les bières brassées plus fortes (avec 20 p. 100 et plus, même jusqu'à 28 p. 100 Ball.) servent plutôt pour l'exportation. — Comme Londres, suivant l'opinion générale, a la réputation de brasser les meilleurs stouts, de même les pale ales et les bitter ales préparés à Burton-on-Trent passent pour les plus fins et les plus renommés. La principale raison de l'excellente qualité des ales doit ici, comme c'est le cas pour la douceur des stouts de Londres, être cherchée dans la nature particulière de l'eau employée pour le brassage, eau qui, grâce à sa teneur extraordinairement élevée en substances minérales (180 gr. par hectolitre) et à sa grande teneur en sulfate de calcium (100 gr.), doit spécialement convenir pour la préparation de bières de teinte très pâle, d'une saveur un peu dure et généreuse.



**Bière blanche de Berlin.** — On emploie pour la préparation de la *bière blanche de Berlin* du malt de froment. Un trempage de 36 à 48 heures est suffisant pour le froment; dans le germoir les tas doivent être d'une faible hauteur et retournés avec précaution, afin que les germes ne soient pas cassés. En 6 ou 8 jours environ, le malt de froment a acquis le degré de désagrégation nécessaire, et il est bon, avant de le tourailler, de le laisser sécher à l'air, la désagrégation du corps farineux étant ainsi rendue beaucoup plus grande. Dans la touraille, on dispose le malt vert de froment en une couche épaisse de 15 cm. environ et on l'expose d'abord à de basses températures (31° à 43°), en laissant les carnaux ouverts, de façon qu'il passe à travers le malt un courant d'air aussi énergique que possible. Lorsque le touraillage a été poussé assez loin pour que les germes soient secs et qu'ils se laissent facilement enlever par frottement, on peut élever peu à peu la température à 50-60° (dans le malt) en s'arrêtant de temps en temps à une certaine température et diminuant le courant d'air. On touraille ensuite pendant trois heures à 70-75°, les carnaux étant fermés; le touraillage dure en tout 24 heures.

Dans les brasseries de bière blanche les plus importantes de Berlin, le malt (1 partie de malt d'orge pour 3 parties de froment), moulu pas trop fin, est transformé à l'aide du mélangeur en une pâte épaisse avec de l'eau froide et ensuite délayé peu à peu avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que la température ait atteint 48°. Dans la chaudière, encore remplie d'eau bouillante au tiers ou à moitié, on introduit le houblon et on fait cuire pendant une demi-heure. Pour 100 parties de malt on prend 2/3 à 3/4 de partie de houblon. Après la coction du houblon, la première trempé (trempé claire) est évacuée dans la chaudière, puis elle est portée à l'ébullition avec la décoction de houblon; après avoir entretenu une très vive ébullition pendant quelques minutes, la trempé est écoulée peu à peu dans la cuve-matière, jusqu'à ce que, continuant le brassage, la température soit montée à 60°. La première trempé épaisse est ensuite puisée, puis bouillie pendant 5 minutes comme la trempé claire, et la trempé contenue dans la cuve-matière est portée avec elle à 69°. Après avoir également porté à l'ébullition la deuxième trempé épaisse, on l'envoie aussi dans la cuve-matière de façon à y élever la température à 75°. Après un repos de trois quarts d'heure à une heure, on décante et on envoie le moût immédiatement dans le bac refroidisseur, d'où, passant à travers un réfrigérant qui le refroidit à 15-17°, il coule régulièrement et sans interruption dans la cuve collectrice, qui est en même temps la cuve où a lieu la mise en levain. Le moût d'un bon malt coule aussi rapidement et aussi limpide que le moût d'orge; il a une saveur très sucrée et en même temps un peu amère, à cause du houblon. Les infusions subséquentes, que l'on continue jusqu'à ce que le moût de la cuve collectrice ait atteint le degré de dilution désiré, c'est-à-dire 12 degrés Balling, coulent rapidement et parfaitement limpides, à la fin comme de l'eau claire, et sont extrêmement amères. Lorsqu'on a bien travaillé, la dernière infusion ne doit pas marquer plus de 4 à 4,5 p. 100 au saccharomètre.

Le moût contenu dans la cuve collectrice est agité vigoureusement pendant cinq minutes environ au moyen de fourquets, afin de mélanger complètement les premiers moûts plus denses avec les infusions subséquentes et obtenir le degré saccharométrique convenable. Comme on l'a dit, la bière blanche de Berlin est brassée à 12 degrés Balling en moyenne; seule, la *bière de mars*, ainsi nommée parce qu'elle

est fabriquée en mars, est obtenue avec un moût à 13 ou 10 degrés Balling. — La température la plus favorable pour la mise en levain est, en été, celle de 15°. En hiver, on met en levain à 18° ou 20° et au delà, parce que le moût, jusqu'à ce qu'il commence à fermenter, se refroidit très rapidement dans les cuves à fermentation de grand diamètre. La levure est ajoutée d'après la deuxième méthode indiquée précédemment (p. 676) ou bien elle est mélangée avec un peu de moût, puis fouettée vigoureusement avec une verge et ensuite plusieurs fois agitée. Après la mise en levain, le moût est encore brassé vigoureusement dans la cuve. La même chose a lieu la veille au matin du jour où la jeune bière entrée en fermentation doit être soutirée dans les tonnes généralement employées à Berlin pour son transport ou bien avant de l'écouler dans les cuves à fermentation. Ces dernières ont une capacité de 1,5 à 20 hectolitres et une faible hauteur, notamment les grandes. Cependant, on évite autant que possible de mettre beaucoup de bière dans une cuve, parce que, même avec des flotteurs et de la glace, il est très difficile de régler comme on le veut, pendant le cours de la fermentation, la température, qui s'élève très rapidement et très haut, et en outre d'obtenir une bière limpide et se conservant bien. — Huit ou dix heures environ après la mise en levain, la bière se recouvre d'une épaisse couche d'écume blanche, qui au bout de quelques heures prend une coloration jaune brunâtre sale. La fermentation continuant, cette écume forme à la surface pendant les 15 ou 20 heures suivantes une masse visqueuse et collante, qui devenant de plus en plus épaisse est enlevée de temps en temps à l'aide d'une écumoire. Il est important d'éliminer cette matière avant que la levure monte à la surface, parce que, autrement, la pureté de la levure serait altérée. D'abord poreuse et écumeuse, la masse, dans les 24 à 36 heures qui suivent, maintenant que la levure commence à s'y mélanger, devient pâteuse et blanc jaunâtre; elle est alors enlevée avec précaution à l'aide de l'écumoire pour servir ultérieurement pour les mises en levain; on la laisse aussi quelquefois au fond de la cuve lorsqu'on soutire la bière faite et on la vend à la boulangerie comme levure de fond. La fermentation principale est terminée en trois jours. — La bière blanche présente un degré d'atténuation très élevé, car ordinairement elle ne marque plus que 4 à 3,5 degrés Balling, et même encore moins après une fermentation tumultueuse. La fermentation secondaire a lieu dans des bouteilles ou dans des cruches en grès. Dans ce but, on mélange la bière faite avec un quart de jeune bière; si la bière doit se conserver plus longtemps et se faire en bouteilles, on n'ajoute que la moitié de bière fraîche. Au bout de 8 à 14 jours, elle peut être bue, mais elle se conserve très bien pendant 4 à 6 semaines dans des caves fraîches; la *bière de mars* se garde même pendant une année, mais alors elle a une saveur aigre intense. Il est indispensable d'employer de très bons bouchons, que l'on assujettit à l'aide d'un lien, afin d'éviter leur explosion par la pression de l'acide carbonique. Il est faux que l'on ajoute à la bière blanche de l'acide tartrique; le goût aigre est dû uniquement à la présence d'acide lactique et d'acide carbonique combinés. La bière blanche de Berlin contient (1888) :

Alcool.....	2,82	p. 100
Sucre.....	0,92	—
Dextrine.....	2,10	—
Albuminates.....	0,32	—
Acide lactique.....	0,23	—

WINDISCH (1891) a analysé cinq moûts de bière blanche avant et après la fermentation :

NUMÉROS	MOÛTS			MOÛTS FERMENTÉS							
	Indications du saccharomètre.	Maltose dosée par réduction du cuivre.	Azote.	Indications du saccharomètre.	Teneur en extrait réelle.	Alcool.	Maltose dosée par réduction du cuivre.	Azote.	De l'azote total, il est enlevé au moût par la fermentation.	Degré de fermentation apparent.	Degré de fermentation réel.
	P. 100.	P. 100.	P. 100.	P. 100.	P. 100.	P. 100.	P. 100.	P. 100.	P. 100.	P. 100.	P. 100.
1	11,9	8,52	0,098	3,40	5,03	3,55	1,40	0,073	25,5	71,4	57,8
2	12,1	8,68	0,109	3,75	5,35	3,49	1,77	0,085	22,0	69,0	55,8
3	12,0	8,57	0,099	3,70	5,29	3,46	1,73	0,071	28,3	69,2	55,9
4	12,2	8,60	0,114	4,05	5,61	3,42	1,88	0,089	22,0	66,8	54,0
5	12,0	7,99	0,098	4,20	5,70	3,25	1,75	0,073	25,5	65,0	52,5

On a constaté plusieurs fois la présence de la *sarcine* dans la bière; F. SCHÜNFELD (1898 et 1899) a étudié les conditions de son développement et a décrit plusieurs races de cette bactériacée; suivant BARTH (1901), la *sarcine* exerce une action défavorable sur la résine de houblon.

Le *lambic*, le *faro* et la *bière de mars* sont des bières belges. Le procédé de brassage employé pour leur fabrication est une combinaison de la méthode par infusion et de la méthode par décoction; indépendamment du malt, on traite aussi le grain cru, dans la proportion de 40 à 50 p. 100. Suivant l'espèce de la bière, les moûts sont soumis à une coction plus ou moins longue; ils sont ensuite refroidis, puis entonnés et abandonnés à la *fermentation spontanée*; aussitôt que le fût a été rempli, on le bonde en ne laissant qu'une toute petite ouverture, par laquelle puissent se dégager l'acide carbonique et l'écume. Le *lambic* reste souvent abandonné à lui-même pendant 3, 4 et 5 ans, jusqu'à ce qu'il soit mûr. Il est alors très acide et dans cet état on le nomme en Belgique *gueuse lambic*. Avant de boire ce *lambic*, on le coupe avec des solutions sucrées. Le tableau suivant indique le changement qu'éprouve un moût de *lambic* pendant la fermentation, ainsi que la composition du *lambic* fait (en poids p. 100) :

AGE	EXTRAIT DE LA BIÈRE	ALCOOL	ACIDE LACTIQUE	ACIDE ACÉTIQUE	EXTRAIT DU MOÛT
4 jours.....	14,83	—	0,255	—	14,90
11 — .....	13,38	0,81	0,309	0,012	14,92
1 mois.....	10,19	2,68	0,306	0,012	15,30
12 — .....	5,30	5,32	0,961	0,017	15,47
24 — .....	3,52	6,19	0,918	0,198	15,38
36 — .....	7,34	5,39	0,957	0,169	17,32
48 — .....	5,75	4,90	1,051	0,018	15,11

Dans le premier mois, il se forme plus d'alcool que dans les onze mois suivants. La teneur en acide augmente avec l'âge, mais elle diminue plus tard. Un *lambic*

jeune est généralement plus acide qu'un vieux, probablement par suite de formation d'éthers.

L'*Adambier* de Dortmund est également une bière de fermentation superficielle avec beaucoup d'acide lactique.

Le *vin de malt* est une boisson analogue à la bière, qui est préparée avec de la *levure de vin*.

**Bière de riz.** — Le riz est généralement traité avec emploi simultané de malt d'après le procédé par trempé épaisse. 4 hectolitres de malt d'orge furent brassés, par exemple, avec 30 kg. de farine de riz, d'après ce procédé. Cette dernière farine fut ajoutée par petites portions à la trempé épaisse dans la chaudière à la température de 58°. La trempé fut brassée avec soin et la farine de riz incorporée de façon que la masse présentât une homogénéité parfaite. La trempé fut ensuite abandonnée pendant trois quarts d'heure à une température de 60° à 62°, elle fut ensuite chauffée lentement (dans l'espace de trois quarts d'heure) à l'ébullition et celle-ci fut maintenue pendant une demi-heure. La désagrégation se passa tout à fait normalement; le moût se séparait rapidement et complètement des drêches et lors du soulirage après cuisson il se clarifiait en laissant déposer de gros flocons égaux et offrait un éclat particulièrement vif. La fermentation fut très régulière, la levure se séparait en formant un dépôt compact. La bière faite était de couleur brun clair, avec un vif éclat. L'analyse de la bière donna, en poids p. 100 :

Alcool.....	3,52
Extrait.....	7,14
Maltose.....	1,50
Dextrine.....	4,13
Substance protéique.....	0,36
Extrait du moût primitif.....	13,89
Degré de fermentation apparent.....	60,40
— — — récl.....	48,60

Acidité = 2,2 cm<sup>3</sup> d'alcali normal pour 100 cm<sup>3</sup> de bière.

Le **saké** est une bière de riz, que l'on prépare au Japon en traitant un mélange de riz cuit à la vapeur et d'eau par une levure spéciale, le *koji*, dont l'agent saccharifiant et fermentatif est une mucédinée, désignée sous le nom d'*Aspergillus* ou *Eurotium orizæ*.

La **bière de maïs** est fabriquée principalement en Amérique.

Le **pomba** est une bière de sorgho, qui est préparée dans l'Afrique orientale allemande.

Le **kwass** est brassé avec des déchets de pain, etc.

La **braga** est une bière roumaine très appréciée, qui est fabriquée avec le sorgho.

Le **mumme de Brunswick** est un extrait de malt.

#### COMPOSITION ET ESSAI DE LA BIÈRE, PRODUITS SECONDAIRES ET DÉCHETS DES BRASSERIES, ETC.

**Composition de la bière.** — Les *éléments de la bière normale* préparée avec le malt et le houblon (à l'exclusion de tous les succédanés du malt et du houblon)

sont les suivants : alcool, acide carbonique, petites quantités de maltose non décomposée, dextrine, éléments du houblon (substances huileuse et amère, pas d'acide tannique), substances protéiques et peptones, un peu de matière grasse, de glycérine, d'acide succinique et les substances minérales (phosphate de potassium notamment) de l'orge et du houblon qui sont passées dans la bière. La somme de tous les éléments d'une bière, après soustraction de l'eau, se nomme sa *richesse totale*, la somme des éléments non volatils est sa *richesse en extrait*. Les bières qui sont riches en extrait de malt sont nommées *bières substantielles* (bières riches, grasses, épaisses); on appelle, au contraire, *bières sèches* (bières pauvres, maigres) celles qui contiennent peu d'extrait, mais beaucoup d'alcool (qui sont par conséquent plus vineuses), dont le moût était par conséquent riche en sucre, lequel s'est transformé par suite de la continuation de la fermentation en alcool et en acide carbonique.

[La *teneur en extrait et en alcool* des différentes bières est assez variable, comme le montrent les analyses suivantes, qui indiquent la richesse alcoolique centésimale et la teneur en extrait par litre :

	Alcool.	Extrait.
a. { Bière de Nancy.....	5,7	76,50
{ Bière de Lyon.....	3,5	50,05
{ Bière du Nord.....	3,6	32,96
{ Petite bière (dite de ménage).....	3,0	34,00
b. { Lambic de Bruxelles.....	5,8	36,80
{ Faro de Bruxelles.....	4,9	36,30
c. { Pale ale.....	6,5	51,54
{ Sparkling ale.....	7,25	51,54
{ Extra stout.....	9,00	85,00
d. { Export-bier.....	4,50	78,00
{ Lager-bier.....	4,00	70,00
{ Culmbach.....	7,50	79,50
e. { Nuremberg.....	4,60	66,46
{ Munich.....	4,30	65,50

a. Bières françaises; b. Bières belges; c. Bières anglaises; d. Bières autrichiennes; e. Bières de Bavière.]

**Essai de la bière.** — L'essai de la bière s'effectue en se basant soit sur ses *propriétés physiques*, soit sur ses *propriétés chimiques*. Aux propriétés physiques appartiennent le goût, l'odeur, la couleur, la transparence (l'éclat), le poids spécifique, la manière dont se comporte la bière lorsqu'on la verse, la qualité de la mousse; les bières troubles doivent être rejetées. [Dans l'examen des propriétés physiques, la dégustation joue le rôle principal. Une bonne bière doit être limpide, mousser suffisamment, bien remplir la bouche (avoir de la bouche), avoir l'arome ou bouquet spécial dû au houblon et au malt, et enfin offrir une saveur fraîche ou acidule, vineuse, douce-amère.] L'essai chimique de la bière comprend la détermination de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'extrait, de la glycérine, etc. On doit regarder comme aigre, toute bière qui se distingue par une saveur très acide et mauvaise, dont l'acidité dépasse 3 cm<sup>3</sup> de soude normale et dans le dépôt de laquelle les bactéries à acides sont en nombre plus grand que les cellules de levure. On doit aussi considérer comme *acide* toute bière dont l'acidité totale ne dépasse pas cette limite, mais qui contient de grandes quantités d'acide acétique, lorsque la propor-

tion de ce dernier dans 100 cm<sup>3</sup> de bière exige pour sa neutralisation plus de 1 cm<sup>3</sup> de soude normale décime. Il y a des bières qui contiennent en même temps de l'acide lactique et de l'acide acétique. — Sur 45 bières analysées, dans 6 échantillons seulement l'acide formé pendant l'acidification de la bière était de l'*acide acétique*, tandis que dans tous les autres l'augmentation de l'acidité était due à de l'*acide lactique*, dont la quantité produite durant l'acidification était souvent très grande, et l'acide acétique jouait même dans la plupart de ces bières un rôle tout à fait secondaire. Dans 35 bières non neutralisées, reconnues comme aigres, l'acidité totale oscillait entre 2,3 et 4,5 cm<sup>3</sup> d'alcali normal et les acides volatils variaient entre 0,3 cm<sup>3</sup> (= 0,0204 gr. d'acide acétique) et 1,70 cm<sup>3</sup> (= 0,102 gr. d'acide acétique).

Suivant HOLZNER, on désigne par l'expression *degré de fermentation* le rapport entre le poids de l'extrait fermenté et la teneur en extrait du moût avant la fermentation. L'*atténuation* est la diminution éprouvée par la teneur en extrait du moût sous l'influence de la fermentation. L'*atténuation apparente* s'obtient en retranchant les degrés saccharométriques de la bière ( $\eta$ ) de la teneur du moût avant la fermentation ( $e$ ), l'*atténuation réelle* en retranchant la teneur en extrait réel de la bière ( $\epsilon$ ) de la teneur en extrait du moût avant fermentation. Par conséquent  $e - \eta =$  l'atténuation apparente;  $e - \epsilon =$  l'atténuation réelle. Si l'on représente par 100 le degré de fermentation, en admettant que l'extrait ait complètement fermenté, le *degré de fermentation apparent* de la bière  $V = 100 \left(1 - \frac{\eta}{e}\right)$ , le *degré de fermentation réel*  $V_1 = 100 \left(1 - \frac{\epsilon}{e}\right)$ .

**Analyses de bières.** — Des *bières Salvator de Munich* vendues au détail, en mars 1887, offraient la composition suivante :

	BRASSERIE KINDL DE MUNICH	BRASSERIE PETCEL DE SCHWABING	BRASSERIE ZACHERL	ÉCOLE PRATIQUE DE BRASSERIE DE MUNICH
Alcool.....	4,783	4,291	5,077	5,239
Extrait.....	10,672	9,522	9,488	9,537
Maltose.....	3,230	3,037	2,848	2,625
Dextrine.....	5,306	4,099	4,180	4,388
Glycérine.....	0,099	0,125	0,169	0,177
Acide lactique.....	0,147	0,139	0,144	0,183
Azote.....	0,1047	1,1261	0,1161	0,0968
Protéine.....	0,654	0,788	0,726	0,605
Substances minérales.....	0,294	0,285	0,289	0,274
Acide phosphorique.....	0,116	0,1017	0,0998	0,0926
Concentration du moût.....	19,56	17,68	18,95	19,28
Degré de fermentation réel.....	45,44	40,14	49,93	50,53
Acidité en cm <sup>3</sup> d'alcali normal...	1,63	1,55	1,60	2,04

## Bières de Berlin (1887).

	PATZENHOFER DE LA BRASSERIE PAR ACTIONS DE FRIEDRICHSHÜHE	KÖNIGSTÄDTER DE LA BRASSERIE PAR ACTIONS DE KÖNIGSTÄDT	
		Foncée.	Pâle.
Extrait.....	8,02	7,73	5,28
Alcool (en poids p. 100).....	4,26	3,94	4,19
Sucre (maltose).....	2,03	1,68	1,378
Glycérine.....	0,201	0,210	0,242
Acide en totalité (acide lactique)...	—	0,148	0,141
— volatil (acétique).....	0,015	0,027	0,009
Azote.....	0,090	0,064	0,059
Substances minérales.....	0,247	0,220	0,191
Acide phosphorique.....	0,097	0,064	0,070
— carbonique.....	0,295	0,323	0,346
Extrait du moût primitif.....	16,13	15,23	12,90
Degré de fermentation réel.....	50,29	49,24	62,70

Bière de la brasserie civile de *Pilsen*, d'après KUNDRAT (1898) :

	Bière de détail.	Bière de garde.
Extrait.....	4,550 p. 100	5,010 p. 100
Alcool.....	3,270 —	3,610 —
Maltose.....	0,968 —	0,753 —
Dextrose.....	1,792 —	1,913 —
Glycérine.....	0,209 —	0,224 —
Corps protéiques.....	0,358 —	0,376 —
Acidité.....	1,350 —	1,150 —
Acide lactique.....	1,120 —	0,103 —
Cendre.....	0,212 —	0,219 —
Acide phosphorique.....	0,079 —	0,083 —
— sulfurique.....	traces	traces
Viscosité.....	158	164
Rapport sucre : non sucre.....	100 : 49	100 : 54
Degré de ferment. apparent.....	73,670 —	73,750 —
— — réel.....	58,340 —	58,250 —

Bières foncées de la brasserie de Nuremberg (1901) :

Teneur dans 100 cm <sup>3</sup> en :	Minimum.	Maximum.	Moyenne.
Alcool.....	3,060 gr.	3,990 gr.	3,510 gr.
Extrait.....	4,730 —	7,780 —	0,090 —
Acide libre exprimé en cm <sup>3</sup> d'alcali normal.	1,800 —	2,500 —	2,080 —
Éléments minéraux.....	0,181 —	0,234 —	0,206 —
Teneur en extrait calculée du moût primitif.	10,830 —	13,440 —	12,640 —
Degré de fermentation.....	45,160 —	60,170 —	52,920 —
Parties d'extrait pour 1 p. d'alcool.....	1,300 —	2,410 —	1,750 —

Comparaison de la composition d'une bière fournie par une brasserie du nord de la Bavière avec celles d'une bière de Pilsen originale et d'une bière préparée à Breslau d'après la méthode de Pilsen :

100 gr. de bière contiennent en gr. :	Bavaroise.	De Pilsen.	De Pilsen-Breslau.
Alcool .....	2,610	3,490	3,530
Extrait d'après Ellion.....	4,670	5,090	4,980
Acidité totale en acide lactique.....	0,167	0,2415	0,161
Acide volatil (acide acétique).....	0,0118	—	—
Acide carbonique.....	0,454	0,3162	0,322
Glycérine et résines.....	0,167	0,2138	0,226
Éléments minéraux.....	0,214	0,2146	0,227
Acide phosphorique, P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	0,098	0,0912	0,098
Acide sulfurique, SO <sup>3</sup> .....	0,0085	0,0099	0,0072
Maltose.....	1,024	1,3414	1,256
Dextrine.....	2,141	2,290	2,262
Azote en combinaison organique....	0,0681	0,0601	0,0749
Teneur en extrait du moût primitif.	9,790	12,060	12,040
Degré de fermentation.....	52,3	57,7	58,6

**Produits secondaires et déchets des brasseries.** — Parmi les *déchets* et *produits secondaires* de la préparation de la bière, la *drèche* occupe le premier rang; 100 parties de malt touraillé donnent en moyenne 150 parties de drèche humide, qui après avoir été desséchées au degré du touraillage ne forment plus que 32 parties. La drèche est employée pour la nourriture du bétail. Indépendamment des glumes et de la substance cellulaire de l'orge, elle contient de l'orge non encore décomposée, de la matière grasse et des corps protéïques, qui lui donnent sa valeur. Une drèche d'une brasserie de Munich, qui avait été obtenue en préparant de la bière d'été (d'après le procédé de la trempé épaisse) avec de l'orge distique, avait la composition suivante :

	Humide.	Séchée à l'air.	Desséchée à 100°.
Eau.....	74,71	7,28	—
Cendre.....	1,06	3,87	4,18
Cellulose.....	3,03	11,22	12,10
Matière grasse.....	1,70	6,23	6,72
Éléments azotés.....	6,26	22,89	24,71
— non azotés.....	13,21	48,51	52,29
	100,00	100,00	100,00

Trois autres drèches *desséchées* de différentes provenances contenaient :

	I.	II.	III.
Eau.....	12,61	6,26	9,66
Protéïne.....	21,19	21,69	19,60
Matière grasse (extrait étheré).....	6,76	8,06	9,73
Substances extractives non azotées.....	33,86	44,32	39,35
Fibres ligneuses.....	17,12	15,00	17,62
Cendre.....	8,46	4,67	4,64

Les *touraillons* (déchets du malt), dont la quantité s'élève en moyenne à 3 p. 100 du malt touraillé, constituent une pâture très concentrée et très riche en corps protéïques. Des touraillons, analysés par WOLFF (1888), offraient la composition suivante :



	I.	II.
Protéine.....	27,61	22,75
Matière grasse.....	1,77	1,97
Cellulose.....	13,17	16,16
Substances extractives non azotées.....	40,11	47,53
Cendre.....	5,88	6,38
Eau.....	11,46	5,26

**Statistique.** — La fabrication de la bière constitue une industrie d'une très grande importance, comme le montrent les chiffres suivants :

PAYS	QUANTITÉ DE BIÈRE PRODUITE EN :		CONSOMMATION PAR HABITANT EN :	
	1898	1899	1898	1899
	Hectolitres.	Hectolitres.	Litres.	Litres.
Grande-Bretagne.....	59 179 000	61 174 000	144,9	148,6
Russie.....	5 243 000	?	4,1	?
Norvège.....	463 000	503 000	21,6	23,2
Suède.....	2 530 000	?	50,0	?
Danemark.....	2 326 000	2 485 000	94,6	99,9
Allemagne.....	67 968 000	69 500 000	124,2	125,0
Belgique.....	13 707 000	14 290 000	207,0	213,0
France.....	9 558 000	10 396 000	25,0	27,0
Suisse.....	2 118 000	2 143 000	70,0	70,0
Autriche.....	19 207 000	19 794 000	71,0	72,0
Hongrie.....	1 604 000	1 566 000	9,0	9,0
États-Unis.....	42 876 000	46 108 000	57,9	60,6

### FABRICATION DE L'ALCOOL<sup>1</sup>

[L'alcool (*alcool éthylique*,  $C^2H^5.OH$ ; voy. p. 170) est, comme on le sait, un des produits de la décomposition du sucre sous l'influence de certains ferments. Parmi les matières premières qui sont employées pour la fabrication de l'alcool, les unes le contiennent tout formé, comme le vin, le cidre, le poiré et la bière, les autres contiennent du sucre, comme les betteraves et les topinambours, d'autres enfin, comme les grains et les pommes de terre, renferment une substance, la matière amylacée (fécula et amidon), qui doit être préalablement saccharifiée pour donner de l'alcool.

D'après cela, la fabrication de l'alcool sera plus ou moins compliquée, suivant que l'on emploiera l'une ou l'autre de ces matières. Avec les premières, il suffira de séparer l'alcool par *distillation*, tandis que, avec les secondes, il faudra préalablement convertir leur sucre en alcool par *fermentation*, c'est-à-dire préparer avec ces matières un liquide vineux analogue aux liqueurs alcooliques du premier groupe; enfin, la fabrication de l'alcool avec les grains et les pommes de terre devra

1. Voy. M. BÜCHELER et L. GAUTIER, *Manuel de distillerie*.

naturellement comprendre trois opérations successives : la *saccharification* de la matière amylacée qu'elles contiennent, la *fermentation* du sucre produit et enfin la *distillation* de l'alcool résultant de la fermentation.]

#### PRÉPARATION DU LIQUIDE VINEUX AVEC LES MATIÈRES AMYLACÉES

**Travail des grains.** — [Le seigle et l'orge, le froment et l'avoine, ainsi que le maïs, le riz et le dari, sont actuellement les grains que l'on traite en vue de la préparation de l'alcool. — Pour transformer l'amidon des grains en sucre, pour en opérer la *saccharification*, on emploie soit la *diastase* sous forme de malt, soit les *acides sulfurique* ou *chlorhydrique*.

*Travail des grains par le malt.* — Cette méthode est actuellement la plus répandue, parce qu'elle a l'avantage sur le travail par les acides de laisser un résidu (drêche), qui constitue pour le bétail un excellent aliment, la drêche provenant du traitement par les acides ne pouvant être que difficilement recueillie, à cause de sa transformation par la cuisson en une bouillie épaisse, qui ne permet guère de la séparer du liquide dont elle est imprégnée<sup>1</sup>. La préparation du *malt d'orge* pour la distillerie ne diffère que très peu de celle du malt de brasserie (voy. p. 644). Pour la distillerie, il s'agit en première ligne d'obtenir un malt qui puisse décomposer une quantité d'amidon aussi grande que possible et le transformer en maltose et en dextrine. Le distillateur doit donc s'efforcer de produire dans l'orge en germination le maximum de *diastase*. Le *malt vert* étant beaucoup plus actif que le malt touraillé est employé de préférence à ce dernier. En Belgique, on emploie fréquemment, à la place du malt d'orge, le *malt de froment*, qui outre qu'il renferme autant de diastase que le premier, offre l'avantage de fournir à la saccharification une quantité plus grande de substance amylacée. — Le grain préalablement bien nettoyé et moulu est mélangé avec 4 à 5 parties d'eau chaude et empâté de la même manière que dans les brasseries; lorsque le mélange a atteint la température de 58-60°, on y ajoute du malt d'orge ou de froment concassé.

Ce procédé est actuellement presque partout remplacé par la méthode de cuisson à la vapeur sous pression, dans des appareils construits spécialement pour cet usage, tels que, par exemple, les cuiseurs de HENZE, de FONTAINE, d'EGROT, etc. Un de ces appareils, celui d'EGROT, est représenté par la figure 948. C'est un vase vertical cylindro-conique en tôle à chaudière forte, qui est muni d'un manomètre et d'une soupape de sûreté.] Par le trou pratiqué dans le couvercle, on introduit dans le cuiseur 120-160 litres d'eau par 100 kg. de maïs, par exemple; on introduit ensuite la vapeur par le tube horizontal qui se trouve dans le voisinage de la pointe du cuiseur, de façon à communiquer à l'eau un vif mouvement de bouillonnement, et pendant ce temps on charge peu à peu le grain. Lorsque l'eau est en ébullition, on ferme le trou d'homme et, la soupape de sûreté soufflant ou le robinet d'air dont l'appareil est muni étant ouvert, on vaporise durant 1 heure 1/2 (la pression s'élève déjà dans le cuiseur à 2,5 atmosphères environ); on continue ensuite le vaporisage

1. [On peut cependant obtenir, en suivant le procédé de BODOSNEAU et FORET, une drêche constituant un bon aliment pour le bétail.]

pendant une demi-heure encore à 3-3,5 atmosphères, la soupape de sûreté ou le tube étant fermés. Par un robinet qui se trouve à la partie inférieure du cuiseur, on prélève de petits échantillons vers la fin du vaporisage et on examine si tous les grains sont bien cuits, si l'enveloppe cornée du grain est séparée et si le noyau farineux est devenu une masse molle complètement transformée en empois. La vidange doit être effectuée sous haute pression, de façon que la masse soit projetée

fortement sur les angles de la soupape ou du robinet lui donnant issue. Le maïs bien cuit et évacué sous haute pression donne une trempe bien désagrégée, même sans un dispositif de broyage spécial. — Dans les cuiseurs dont la partie conique n'offre qu'une faible hauteur, il est convenable

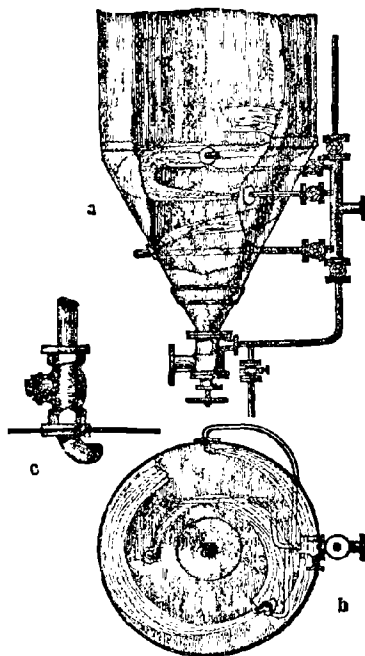
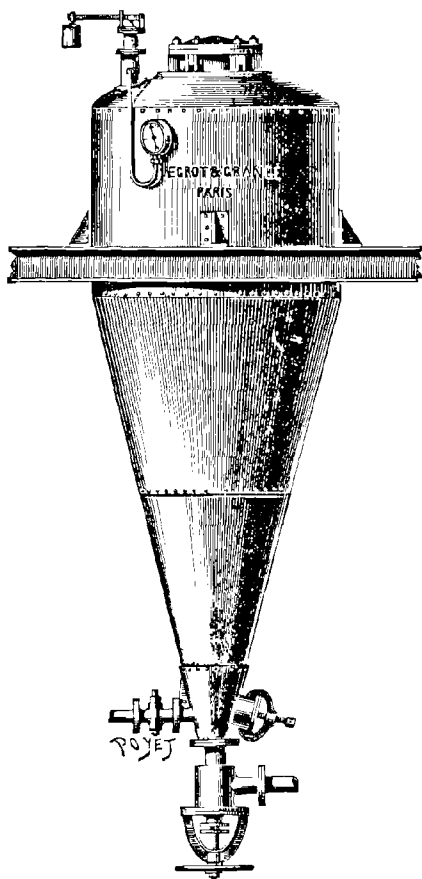


Fig. 948. — Cuiseur à haute pression d'Égrot. Fig. 949. — Introduction de la vapeur dans un cuiseur à haute pression, d'après Dellbrück.

d'établir, l'une au-dessus de l'autre, plusieurs entrées de vapeur, de façon que celle-ci soit obligée de se mouvoir de bas en haut en décrivant une spirale sur les parois inclinées. A cet effet, l'extrémité intérieure *c* (fig. 949) du tube de vapeur est recourbée brusquement et un peu par en haut.

[Au sortir du cuiseur, la masse du grain transformée en empois doit être refroidie à la température convenable pour la saccharification; c'est pour cela qu'avant de tomber dans la cuve à saccharifier (cuve-matière ou macérateur) elle traverse une sorte de cheminée verticale, où est produit, à l'aide d'un jet de vapeur un courant

d'air énergique, qui abaisse sa température à 60-70°. La cuve-matière elle-même est également munie d'un dispositif de réfrigération (voy. p. 701) et souvent aussi d'un appareil de broyage. Une fois évacuée dans le macérateur, la masse y est mélangée, à l'aide d'un agitateur, avec le malt et ensuite abandonnée à la saccharification.

Lorsque la saccharification est achevée, la température du moût doit être abaissée aussi rapidement que possible au degré qui convient pour l'addition de la levure et la fermentation. Le *refroidissement* a lieu soit dans des bacs refroidissoirs, exactement comme dans les brasseries, soit au moyen d'appareils, qui favorisent l'évaporation, comme par exemple le réfrigérant de BAUDELLOT (p. 674), soit enfin par réfrigération à l'aide des dispositifs dont la cuve-matière elle-même peut être munie; ce dernier mode de refroidissement est actuellement le plus employé. Le degré auquel le moût doit être refroidi dépend de la température du local où s'effectue la fermentation, ainsi que de la durée de celle-ci; lorsque la fermentation

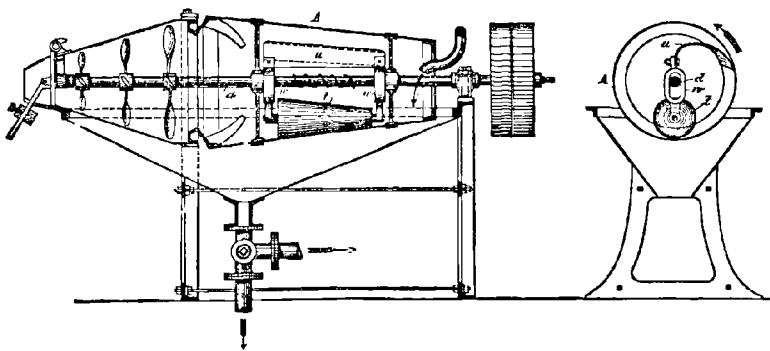


Fig. 950. — Dépeleur de Müller;  
coupe longitudinale.

Fig. 951. — Dépeleur de Müller;  
coupe transversale.

ne doit durer que trois jours, on comprend qu'il est nécessaire que la température soit un peu plus élevée que pour une fermentation de quatre jours. Lorsque le moût a été refroidi à la température voulue, à 20° environ, on l'envoie dans la cuve à fermentation.]

Depuis quelque temps, on a l'habitude, dans un grand nombre de distilleries, de séparer du moût sucré, avant de l'envoyer dans les cuves de fermentation, les drêches et les éléments insolubles qu'il tient en suspension. Les appareils employés pour cela sont désignés sous le nom de *dépeleurs*. Dans le dépeleur de MÜLLER, par exemple, un rouleau compresseur *t* (fig. 950 et 951), de forme conique, est établi entre les arbres en croix du tambour tamiseur *A*; ce rouleau s'appuie sur *A* et repose par les extrémités de son axe sur les bras *w, w*, fixés eux-mêmes sans serrage sur l'arbre *d* du tambour *A*. Au-dessus de *d*, les bras *w, w* sont réunis par une pièce métallique recourbée et élastique *u*, qui constitue l'appareil de raclage. Le rouleau compresseur *t* est mis en mouvement par la rotation du tambour *A* et il peut, par suite de la mobilité des bras *w, w* sur l'arbre *d*, se soulever et s'abaisser suivant la quantité des résidus de moût contenus dans *A*, tandis que le raclage élastique *u* enlève les matières qui peuvent être restées adhérentes sur *A* et maintient

constamment propre la surface du tambour tamiseur. Le racloir *u* est recourbé dans la direction opposée à la rotation du tambour. — Ce dispositif mérite d'être recommandé. Avec des moûts ainsi dépelés, un espace perdu de 5 p. 100 dans les cuves de fermentation fut tout à fait suffisant, et leur fermentation se passa d'une façon parfaitement normale, tandis qu'un moût non dépelé exigea un espace perdu de 9 p. 100 et offrit une fermentation irrégulière<sup>1</sup>.

Le dépeleur de PAUCKSCH (1898) se compose essentiellement d'une capsule en fonte, dans laquelle se trouve un tambour tamiseur calé sur un arbre vertical. — D'après BEHREND (1901), le dépelage du moût de maïs doit être recommandé, bien qu'il reste beaucoup de sucre dans les drêches. — Suivant LANGE (1900), le dépelage ne peut pas être recommandé sans réfrigérant mobile dans les cuves de fermentation (voy. p. 699).

Le moût refroidi à la température convenable est mis en levain soit avec de la levure de bière à l'état liquide, soit avec de la *levure sèche* (*levure pressée*), comme celle que l'on obtient en pressant la levure qui se forme dans la fermentation du moût de grains, de betteraves ou de pommes de terre. Cette dernière est délayée dans de l'eau chaude avant d'être employée. On prend par 10 hectolitres de trempes de 8 à 10 litres de levure de bière liquide, pour 30 hectolitres 14 à 20 litres de levure sont suffisants. Si l'on se sert de levure sèche, on en prend 1/2 kg. pour 10 hectolitres de trempes et 1 kg. pour 30 hectolitres. Aujourd'hui, on emploie fréquemment pour la mise en levain de la levure de culture pure (voy. p. 603). Comme on ne peut pas toujours avoir de la levure sèche de la qualité voulue et à un prix modéré, on a coutume de préparer de la levure artificielle dans les grandes distilleries. L'addition de la levure à la trempes refroidie s'effectue de la même manière que pour le moût de bière. Au bout de trois à cinq heures, la fermentation commence et la température s'élève de 30° à 32°. Mais le rendement en alcool est meilleur lorsque la température est maintenue à 27-28°. C'est pourquoi il est convenable de suspendre dans la cuve un serpentin en cuivre traversé par un courant d'eau froide (fig. 952).

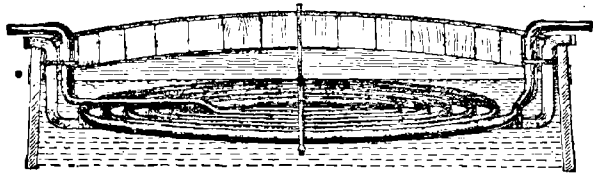


Fig. 952. — Serpentin à eau froide dans une cuve à fermentation.

Dès que le dégagement de l'acide carbonique cesse, les parties solides tombent au fond et font place aux liquides. Ce phénomène a lieu le quatrième jour et il est regardé comme le signe de la fin de la fermentation. Dès que la fermentation est terminée et que la trempes est transformée en *liquide vineux* (ou moût fermenté), il faut procéder immédiatement à la séparation de l'alcool.

1. La *fermentation régulière* ou *normale* est généralement tranquille et non tumultueuse, le chapeau se replie sur lui-même : d'un côté, il s'enfonce en se repliant, tandis que de l'autre côté il s'élève au-dessus du liquide (*fermentation avec chapeau roulant*). Quelquefois le chapeau se boursoufle comme la pâte du pain en fermentation, et il s'élève jusqu'à ce que l'acide carbonique se dégage, puis il s'affaisse de nouveau (*flux et reflux*). Les *fermentations irrégulières* sont la *fermentation sous chapeau*, la *fermentation avec chapeau déchiré* et la *fermentation sans chapeau*; dans la *fermentation sous chapeau*, le chapeau demeure immobile et le résultat de l'opération est ordinairement mauvais; cela

DURÉE DU TRAVAIL	EMPÂTÉ PAR HECTOLITRE DE MOÛT		QUANTITÉ D'AMIDON PAR HECTOLITRE DE MOÛT	QUANTITÉ DE LEVURE PAR HECTOLITRE DE MOÛT	DE LA QUANTITÉ TOTALE D'AMIDON EMPÂTÉ :			RENDEMENT EN ALCOOL			PURETÉ DE LA FERMENTATION <sup>1</sup>
	Mais.	Malt de froment.			IL EST RESTÉ		Il s'est transformé en alcool.	De 1 hectol. de moût en litres d'alcool à 100 p. 100.	De 1 kg. d'amidon empâté.	De 1 kg. de grain empâté.	
					Non dissous.	Non fer- menté.					
24	14,10	14,10	18,78	4,5	2,703	10,80	83,50	11,23	59,80	39,60	96,40
24	18,00	10,50	18,88	4,5	2,52	10,20	79,90	10,81	57,20	37,90	91,60
24	15,83	13,33	19,35	5,0	4,78	10,03	80,28	11,10	57,50	38,10	94,20
24	19,166	11,10	20,18	5,0	3,98	12,41	77,90	11,25	55,70	37,00	93,20
24	21,66	9,17	20,62	5,0	4,28	12,81	74,40	10,97	53,22	35,59	89,75
48	21,66	10,83	21,73	5,0	2,96	6,406	83,57	12,99	59,78	39,97	92,20
48	22,50	11,50	22,62	5,0	3,40	6,56	80,90	13,10	57,90	38,50	90,10
48	14,10	20,0	22,68	5,7	4,88	8,95	82,16	13,32	58,80	39,10	95,30
48	21,66	13,33	23,50	5,0	4,11	6,09	79,69	13,40	57,01	38,29	88,90
48	22,50	15,63	25,40	5,2	5,40	7,10	78,70	14,30	56,30	37,50	89,90

1. Sous la dénomination de *quotient de pureté* de la fermentation, on désigne le nombre qui exprime combien, sur 100 parties de matière ayant fermenté, il y en a qui se sont réellement décomposés dans le sens de la fermentation alcoolique pure. La différence entre ce nombre et 100 indique les quantités qui ont subi une autre décomposition. On admet que la décomposition a lieu suivant l'équation :  $C^2H^2O^3 + H^2O = 2C^2H^2O + 2CO^2$ . 100 kg. d'amidon devraient, d'après cela, donner 71,7 litres d'alcool à 100°, ce qui correspondrait au quotient de pureté 100. Si l'on n'obtenait avec 100 kg. d'amidon fermenté que 60 litres d'alcool, le coefficient de pureté de la fermentation serait 87,3. Ce coefficient est abaissé par les circonstances suivantes : la levure, en absorbant de l'oxygène, oxyde directement, en la transformant en acide carbonique, une partie du sucre, pendant la fermentation de l'alcool s'évapore, la levure consomme elle-même une certaine quantité de sucre, enfin il se produit des fermentations secondaires. Des pertes importantes (5 à 6 p. 100) peuvent être occasionnées par la fermentation lactique. La perte résultant de la fermentation acétique s'est élevée dans deux expériences à 2,25 et 3,16 p. 100 du rendement en alcool.

Pour préparer des moûts épais, d'après HEINZELMANN (1891), on charge la farine de maïs dans un cuiseur muni d'un agitateur, dans lequel se trouve l'eau chaude (1 partie pour 1 de maïs) et un peu de malt d'orge (environ 5 p. 100 du poids du maïs employé), ou bien on fait passer préalablement la farine de maïs par un petit appareil mélangeur particulier. On ferme ensuite le trou d'homme et on fait immédiatement entrer la vapeur ; on vaporise d'abord pendant quelques instants sous une faible pression et à soupape soufflante et ensuite pendant une 1/2 heure environ à 3 atmosphères ; pendant tout ce temps l'agitateur reste en activité. On évacue ensuite la masse cuite dans le macérateur et on la refroidit à 72-78° suivant la quantité de malt de froment ajouté et l'on empâte avec ce dernier, puis lorsque la température est descendue à environ 63°, on arrête l'agitateur et on laisse s'opérer la saccharification de l'amidon. Nombre de distillateurs préfèrent saccharifier à

tient à ce que la trempe a été défectueuse et la saccharification incomplète, à ce que l'on a employé une quantité trop faible de levure, ou enfin à ce que la température du moût et du local où s'effectue la fermentation est trop basse. Lorsque pendant la fermentation le chapeau est *déchiré*, que le liquide passe par-dessus, et qu'en outre le chapeau est assez tranquille, la fermentation est, il est vrai, plus vive que lorsqu'elle a lieu sous le chapeau, mais le résultat n'est pas satisfaisant. Lorsque enfin la fermentation s'effectue *sans* chapeau, c'est le signe d'une fermentation trop faible, parce que le dégagement de l'acide carbonique ne se produit pas d'une façon suffisamment énergique pour pouvoir maintenir le marc à la surface du moût.

des températures plus élevées, allant jusqu'à 68°. Même à cette haute température, il resterait encore suffisamment de diastase pour la fermentation complémentaire (fermentation des dextrines), parce qu'on emploie une très grande quantité de malt et que, comme on le sait, la diastase souffre d'autant moins qu'elle agit sous une forme plus concentrée lors de la saccharification. La vidange de la masse cuite, son refroidissement et son mélange avec le malt de froment n'exigent pas ordinairement plus de 25 minutes; pour la saccharification, on abandonne la masse à elle-même dans le macérateur pendant 10 à 20 minutes. Le refroidissement du moût saccharifié à la température de fermentation a lieu dans les macérateurs avec dispositif de réfrigération (voy. p. 701). Pour la fermentation, on ajoute 3 kg. de levure de bière par hectolitre de moût. Les résultats de ce procédé sont donnés dans le tableau de la page 698.

En Allemagne les exigences de l'impôt forcent à préparer des moûts concentrés (moûts épais) et à laisser dans les cuves de fermentation un espace perdu aussi petit que possible. Ce à quoi on arrive en dépelant le moût et se servant de réfrigérants mobiles comme celui qui est représenté par la figure 953. Au bras le plus court d'un levier H, mobile sur une fourche, fixée sur le bord de la cuve de fermentation, est suspendu un serpent réfrigérant, et sur le bras le plus long de ce levier, est établi excentriquement le vase basculant K. L'eau sortant du réfrigérant se déverse par le levier creux H dans le vase K, qui avec le levier est ainsi abaissé et qui, après son remplissage, étant arrivé au point le plus bas de sa course, touche le bras régulateur R, bascule et se vide de son contenu; par suite de cela, le réfrigérant s'abaisse, tandis que l'eau qui en sort coule dans le compartiment K<sub>1</sub> du vase basculant et relève ce dernier, et lorsque ce vase est plein le même mouvement se reproduit.

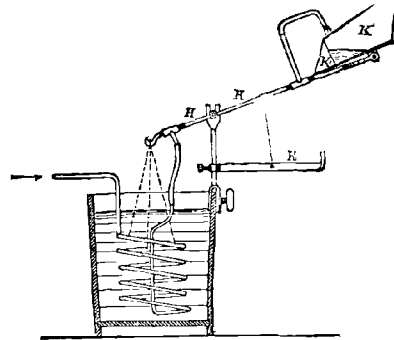


Fig. 953. — Réfrigérant mobile de Hornung.

*Travail des grains par les acides.* — [La saccharification des grains par les acides n'est plus actuellement que peu usitée; elle peut être effectuée à l'air ou en vase clos sous pression. Le dernier procédé est le plus avantageux et actuellement presque le seul employé. On peut se servir pour la *saccharification sous pression* d'un cylindre en cuivre A (fig. 954) de 15 hectolitres de capacité, avec faux fond perforé et muni de deux trous d'homme, dont le supérieur B sert pour charger le grain et dont l'inférieur C sert pour évacuer le résidu. G est une éprouvette permettant de prélever les échantillons, afin de contrôler le travail. K est un manomètre et I une soupape de sûreté. Des cinq tuyaux à robinet D, H, L, L' et E, D sert pour l'introduction de l'eau acidulée, H' pour l'expulsion de l'air contenu dans le cylindre, L et L' pour l'introduction de la vapeur et E pour la vidange; ce dernier tuyau s'élève au-dessus de l'appareil et vient déboucher dans une cuve placée à une certaine hauteur et où est refoulé le produit de la saccharification. L'opération est conduite de la manière suivante : on introduit d'abord dans l'appareil 6 hectolitres d'eau acidulée contenant par hectolitre 2,5 kg. d'acide chlorhydrique et, en même

temps, on ouvre le robinet du tube de vapeur L'. Dès que les deux tiers de l'eau sont entrés, on charge, par le trou d'homme B, 160 kg. de grains concassés et après avoir fermé B, on ouvre le robinet du tube à air H, jusqu'à ce qu'il ne passe plus que de la vapeur.

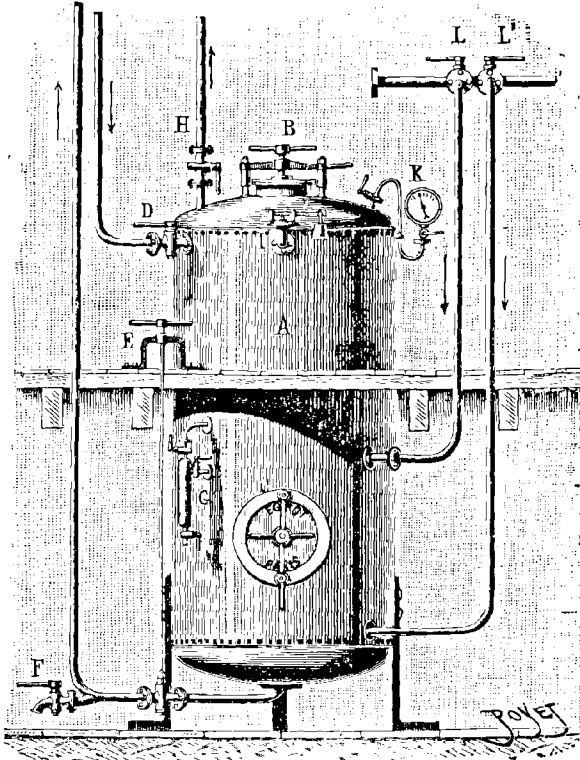


Fig. 954. -- Appareil pour la saccharification par les acides sous pression.

On ferme alors ce robinet, et le manomètre ne tarde pas à monter. Quand il marque 2,5 kg. (seigle et blé) ou 3 kg. (maïs), on supprime l'entrée de la vapeur. Lorsque le manomètre descend vers 2 ou 2,5 kg., il faut rouvrir l'accès de la vapeur pendant quelques secondes, afin de rétablir la pression normale de 2,5 à 3 kg. Après un chauffage de 30 minutes, on ouvre le robinet du tuyau de vidange à l'aide de E et toute la masse liquide contenue dans l'appareil est refoulée par le tuyau dans la cuve établie à un niveau supérieur, tandis que la drêche est retenue par le faux fond. L'excès d'acide contenu dans le

moût ainsi obtenu est ensuite neutralisé au moyen de craie et le liquide convenablement refroidi et mis en fermentation.]

Le riz, et le *dari* sont traités de la même manière que le maïs.

L'*awamori* est une boisson très alcoolique analogue au whisky, qui est préparée avec le riz dans les îles Luschu (entre Formose et les îles Kiushu), où il constitue un important article de commerce. L'*arrac* est aussi préparé avec le riz principalement aux Indes orientales, et souvent avec addition de suc de palmier.

**Travail des pommes de terre.** — La matière amylacée, la fécule, que ferment les pommes de terre peut, de même que l'amidon des céréales, être convertie en sucre au moyen du malt ou d'un acide. En Allemagne, où la majeure partie de l'alcool est préparée avec les pommes de terre, celles-ci sont toujours saccharifiées par le malt.

Avant de cuire les pommes de terre, on les débarrasse de la terre adhérente au moyen d'un lavage, après quoi on les cuit sans les dépouiller de leur tégument. Autrefois, on les faisait simplement bouillir avec de l'eau, mais maintenant, on les



cuit généralement à la vapeur sous pression, dans les appareils dont il a été question précédemment (p. 694), sans addition d'eau, celle qui se trouve dans la pomme de terre étant tout à fait suffisante pour la formation de l'empois ; la cuisson a lieu sous une pression de 2 à 3 atmosphères. Après la cuisson, on ouvre la soupape inférieure de l'appareil, et les tubercules en sont ainsi expulsés et finement divisés sans dépense de force particulière ; ils sont reçus, dans une cuve-matière, où ils sont refroidis au moyen d'un réfrigérant à eau et ensuite empâtés avec le malt nécessaire. D'après les expériences de MÄCKER sur l'action des appareils à cuire sous pression appliqués à la coction des pommes de terre, la fécule renfermée dans les tubercules frais se trouve dans les cellules en suspension au milieu d'un liquide aqueux, comme le montre la figure 955, représentant une coupe de pomme de terre grossie 400 fois. La substance intercellulaire analogue à la pectine, qui unit les différentes cellules, est insoluble dans l'eau froide et difficilement soluble à l'ébullition, mais chauffée sous pression elle se transforme facilement en substances solubles.

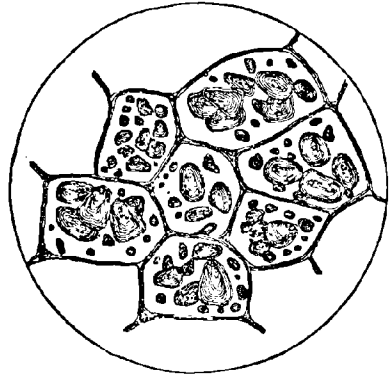


Fig. 955. — Cellules d'une pomme de terre fraîche montrant les grains de fécule à l'état naturel.

Les pommes de terre cuites sortant du cuiseur sont saccharifiées au moyen de malt d'orge vert riche en diastase, dont on emploie 3 à 5 parties p. 100 de tubercules. La saccharification est maintenant généralement pratiquée dans des cuve-matière ou macérateurs, munis, comme ceux qui sont en usage pour le travail des grains, de dispositifs de réfrigération, afin de pouvoir obtenir la température

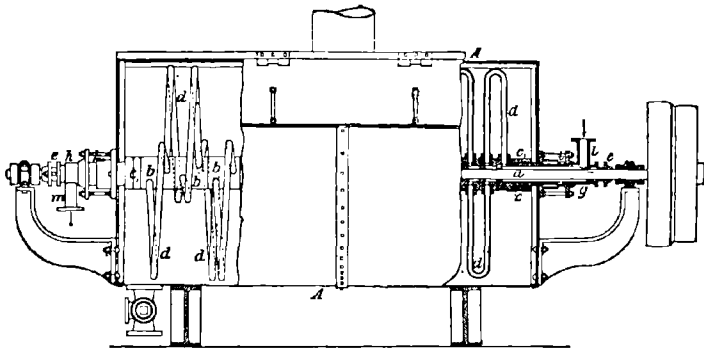


Fig. 956. — Cuve à saccharifier avec réfrigérant.

favorable à l'action de la diastase. Dans le dispositif indiqué par ECKERT, les agitateurs, formés de tubes recourbés en U, sont disposés de façon à pouvoir être enlevés facilement. Comme le montre la figure 956, la cuve A est traversée par l'arbre *a*, sur lequel sont enfilés, à l'intérieur de la cuve, un certain nombre d'anneaux creux *b*. Aux deux extrémités de l'arbre *a* sont fixés, au moyen de vis à tête

perdue, des anneaux un peu plus longs et munis de filets sur leur périphérie. Sur ces deux anneaux filetés sont vissés des écrous, qui permettent de serrer fortement les anneaux *b* les uns contre les autres. Chacun des anneaux est percé de deux trous filetés, dans lesquels sont fixés au moyen d'écrous et de bagues en caoutchouc un certain nombre de tubes *d* recourbés en U, qui sont disposés de façon que les extrémités de chacun de ces tubes débouchent dans deux anneaux adjacents. Les anneaux et les tubes forment ainsi avec l'arbre *a* un tout qui peut être animé d'un mouvement de rotation. — Ce système tubulaire produit, grâce à sa courbure particulière, un mélange énergique des matières contenues dans la cuve. Afin de pouvoir établir un courant d'eau pour refroidir ces matières, la partie de l'anneau qui de chaque côté se trouve en dehors de la cuve est entourée d'un tube *g* ou *h* fermé par une boîte à étoupe *e*, et l'étanchéité nécessaire est obtenue au moyen des boîtes à étoupe *i* ou *k* fixées sur la cuve. Les tubes *g* et *h* sont munis des ajutages *l* et *m*, le premier servant pour l'introduction de l'eau de réfrigération, et le second pour son évacuation. Le liquide circule de la manière suivante : introduit par l'ajutage *l*, il contourne l'arbre *a* jusqu'au bout de la cavité du premier anneau *b* pour s'écouler dans le premier tube *d* fixé à ce dernier. De ce tube, l'eau passe ensuite par le deuxième anneau *b* dans le tube opposé *d* et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'elle ait passé du dernier tube *d* dans le tube *h*, pour s'écouler finalement par l'ajutage *m*.

Le malt moulu et réduit en un lait avec de l'eau ne devrait pas être chauffé au-dessus de 57°. Si l'on ajoute le lait de malt à la bouillie de pomme de terre refroidie à 57-60°, le mélange exige beaucoup de travail ou de force mécanique. C'est pour cela qu'on verse le lait de malt dans le macérateur et qu'on y refoule ensuite les pommes de terre assez lentement pour que la température du mélange ne s'élève pas au-dessus de 57-60°; la saccharification a alors lieu si rapidement que la masse reste liquide.

D'après BÜCHELER (1898), le rapport maltose : dextrines de 4 : 1, regardé jusqu'ici comme normal, ne convient que pour les anciennes sortes de pommes de terre, tandis que les sortes nouvelles renferment une fécule en moyenne plus facilement soluble et plus rapidement saccharifiable, qui fait que le rapport maltose-dextrines dans les moûts sucrés devient 7 : 1, 8 : 1 et arrive même à être encore plus favorable. Il conseille d'abandonner complètement le procédé de préparation du moût usité jusqu'ici et de faire tout d'abord usage du pouvoir fluidifiant de la diastase du malt, en faisant agir ce dernier sur la fécule à la température la plus favorable pour cela (72-74°); la fécule a d'ailleurs déjà subi par la cuisson à la vapeur sous pression une première préparation tout à fait favorable. Pour cette fluidification, on emploie environ 1 p. 100 de malt. Lorsque la fluidification est suffisante, on laisse ensuite le pouvoir saccharifiant du malt reprendre ses droits, en amenant la trempé à la température optima (56-58°). Dans le procédé de préparation du moût sucré ainsi partagé en deux phases, une légère augmentation de la dose du malt n'est pas nécessaire, mais elle n'est pas cependant sans utilité, parce que la quantité de malt employée à environ 75° pour la fluidification a perdu son pouvoir saccharifiant sous l'influence de cette haute température. — On vide donc le contenu du cuiseur rapidement (par conséquent avec une économie de temps en comparaison avec l'autre mode de vidange) avec une température de 75° environ dans la cuve-matière et on fluidifie avec 1 p. 100 environ de la quantité totale du malt largement mesurée,

opération qui exige 20 minutes environ. On refroidit ensuite, et arrivé à 70° on ajoute le reste du malt.

La saccharification étant achevée, le moût est refroidi dans le macérateur lui-même ou dans des réfrigérants particuliers à la température convenable pour la fermentation, c'est-à-dire à 20° environ, après quoi il est envoyé dans les *cuves de fermentation* immédiatement ou, comme c'est actuellement le cas le plus fréquent, après avoir été soumis à l'action d'un *dépeleur* (voy. p. 696), afin d'éliminer les drèches et les autres particules en suspension. Aussitôt arrivé dans la cuve de fermentation, le moût est mis en levain; on peut aussi comme pour les moûts de grains employer pour cela de la levure de *culture* pure (voy. p. 603), qui produit un degré de fermentation aussi élevé que possible. Au bout de 3 à 5 heures, la fermentation se déclare, et la température du moût s'élève alors à 30° environ. Mais, comme on l'a dit précédemment, le rendement alcoolique est meilleur, si l'on a soin de maintenir la température à 25-28° au moyen d'un réfrigérant placé dans la cuve (voy. p. 697). Lorsque la marche de la fermentation est normale, celle-ci est achevée au bout de 60-70 heures, et le moût est alors bon à distiller.

*Procédé à l'acide fluorhydrique.* — L'addition d'acide fluorhydrique au moût proposée par EFFRONT n'a qu'une valeur douteuse. Les distilleries bien dirigées n'en ont pas besoin; dans les distilleries mal tenues, ou lorsqu'on traite des pommes de terre ou des grains avariés, cette addition peut être utile<sup>1</sup>. Mais avec le bisulfite de calcium ou l'acide sulfureux on obtient le même résultat. On a aussi proposé le sulfure de carbone.

EFFRONT (1898 et 1899) recommande d'habituer la levure à la *fermentation des dextrines*, afin de pouvoir travailler avec une quantité de malt plus faible. Le procédé élimine par suite les inconvénients qui résultent de l'emploi de beaucoup de malt; parmi ces inconvénients, il convient de citer spécialement, outre les pertes de matière première, les infections causées par le malt, lesquelles ont pour conséquences une mauvaise fermentation et une acidification du moût, une altération de la levure et de la diastase et provoquent l'action nuisible des ferments et des spores contenus dans le malt. Ces infections ne peuvent pas être évitées dans le procédé usuel de saccharification, par suite des basses températures qu'il nécessite, tandis que pour la dextrination du moût la dose de malt reste limitée à un minimum et une haute température anéantit tous les germes nuisibles. — La levure Pombe fait fermenter les dextrines.

Le *schnap de gentiane* est préparé en Suisse avec les racines de la *Gentiana lutea*, qui à cet effet sont hachées et abandonnées à la fermentation dans des tonneaux; celle-ci étant achevée, la masse est soumise à la distillation.

La *racine de manioc* est traitée pour alcool dans l'Amérique du Sud (Pérou et Brésil), dans le Sud-Est de l'Afrique (Mozambique), ainsi qu'au Mexique. Cette racine étant très riche en matière amylacée, on obtient d'excellents rendements.

Il y a déjà longtemps que l'on a essayé de préparer de l'alcool avec le bois; et dans ces derniers temps des tentatives ont été faites dans ce but, par SIMONSEN (1897 et 1898). GLASSEN (1900 et 1901) propose de transformer le bois en dextrose, qui serait ensuite employée à la fabrication de l'alcool. Dans les localités où il existe de

1. Voy. M. BÜCHELER et L. GAUTIER, *loc. cit.*, p. 332.

grandes quantités de déchets de bois sans valeur, l'alcoolisation de ces matières pourrait être rémunératrice.

**Travail des matières amylacées au moyen des moisissures; procédé Collette et Boidin**<sup>1</sup>. — On peut aussi employer pour la saccharification des grains et des pommes de terre certaines moisissures ou mucédinées, qui, cultivées dans des conditions particulières, forment une matière analogue à la diastase du malt et en offrant les propriétés; ces moisissures, après avoir saccharifié l'amidon, peuvent aussi le transformer en alcool. Le procédé d'alcoolisation des grains et des pommes de terre, imaginé récemment (1898) par COLLETTE et BOIDIN est basé sur l'emploi de ces organismes.

On connaît actuellement un certain nombre de moisissures qui jouissent de la propriété de transformer le sucre en alcool, lorsqu'elles vivent immergées à l'abri de l'air et se comportent ainsi exactement comme la levure ordinaire; mais, quand elles végètent au contact de l'air, elles détruisent au contraire le sucre, en le convertissant intégralement en eau et acide carbonique. Cette propriété a été mise en évidence pour la première fois par L. PASTEUR dans ses expériences sur le *Mucor racemosus*, qui cultivé dans des moûts sucrés de bière et ensuite immergé au sein du liquide, ne tarde pas à produire la fermentation du sucre. La même chose a lieu avec une moisissure du riz, l'*Aspergillus orizæ*, qui est employé au Japon pour préparer un ferment particulier appelé *kôji*, lequel sert ensuite pour la fabrication du *saké* ou *bière de riz* (voy. p. 688), et il en est aussi de même avec ces autres mucédinées du riz, l'*Amylomyces Rouzii* et deux espèces de mucors, les Mucors  $\beta$  et  $\gamma$ , étudiés par CALMETTE et par BOIDIN et MOUSAIN. Le *Saccharomyces Vordermanni*, employé à Java pour la fermentation des mélasses de cannes, présente également les mêmes propriétés (voy. p. 741). Mais, comme nous l'avons déjà dit, ces mucédinées peuvent aussi saccharifier l'amidon à l'aide de diastases spéciales, de sorte que si on les introduit dans un milieu contenant de l'amidon, elles convertissent ce dernier en alcool, après l'avoir saccharifié, et elles peuvent ainsi, sans autre intervention, remplir le rôle que jouent séparément et successivement le malt et la levure. Une moisissure qui présentera des propriétés saccharifiantes énergiques, en même temps qu'elle ne détruira que des quantités très minimes du sucre formé aux dépens de l'amidon, pourra évidemment être utilisée pour l'alcoolisation industrielle des matières amylacées. Ces propriétés remarquables se rencontrent à un haut degré dans l'*Amylomyces Rouzii* et le *Mucor*  $\beta$ .

Dans le procédé COLLETTE et BOIDIN, on s'est d'abord servi de l'*Amylomyces*, que CALMETTE a isolé d'un ferment particulier, désigné sous le nom de *levure chinoise* et qui est employé en Chine et en Indo-Chine pour fabriquer avec le riz différentes boissons alcooliques. Lorsqu'on eut reconnu que cette moisissure présentait certains inconvénients, on lui a substitué le *Mucor*  $\beta$ , dont on se sert actuellement dans toutes les distilleries qui appliquent le nouveau procédé. Les figures 957 et 958 représentent le *Mucor*  $\beta$ , la première pendant son développement au contact de l'air (vie aérobie), la seconde lorsqu'il vit immergé au sein du liquide (vie anaérobie).

Quel que soit le mode opératoire que l'on suive pour la saccharification des matières amylacées au moyen du malt, il est impossible de transformer tout leur

1. Voy. M. BÜCHELER et L. GAUTIER, *Manuel de distillerie*, p. 364, Paris, 1899.

amidon en sucre; il résulte de là que le moût renferme des quantités plus ou moins grandes d'amidon non saccharifié et que par suite la levure ne peut convertir en alcool que si le moût renferme encore de la diastase. Mais ce dernier ne peut être bouilli sans que la diastase soit complètement détruite, et il faut que cette diastase soit conservée intacte, si l'on ne veut pas perdre le reste de l'amidon et par suite l'alcool qui lui correspond. D'un autre côté, ce n'est que par l'ébullition qu'il est possible d'anéantir les nombreux germes étrangers introduits dans le moût par le malt et par l'eau et malgré tous les moyens que l'on emploie on est impuissant à empêcher l'altération plus ou moins profonde des moûts par des organismes ennemis de la fermentation. Ces graves inconvénients disparaissent avec le procédé COLLETTE et BODIN, qui permet la stérilisation du moût, car il n'est pas besoin que ce dernier renferme de la diastase, puisque la moisissure employée dans ce procédé en sécrète, et comme en outre elle saccharifie énergiquement l'amidon soluble, il suffit, avant de soumettre les grains à son action et pour seconder celle-ci, que l'amidon soit rendu soluble, les moisissures se chargeant alors d'achever le travail, de sorte qu'il suffira d'employer une très petite quantité de malt, juste ce qu'il faut pour produire cette solubilisation.

**Procédé Collette et Boidin.** — Le maïs, le riz et les autres grains, ainsi que les pommes de terre, peuvent être traités par ce procédé; nous supposons qu'il s'agit du maïs. — Le grain, préalablement concassé et cuit sous une pression progressivement élevée à 3,5-4 atmosphères, est envoyé dans une cuve-matière close où, à l'aide d'un dispositif spécial, il est mélangé avec de l'eau et une certaine quantité de lait de malt. La quantité de malt employée n'a pas besoin d'être supérieure à 1 ou 2 p. 100 du poids du maïs, parce que, comme on l'a déjà dit, l'addition du malt a uniquement pour but de fluidifier l'amidon et de rendre plus rapide l'action saccharifiante de la mucédinée. Au bout d'une heure environ, la fluidification étant achevée, on refoule la masse dans un autoclave horizontal (stérilisateur), où, afin de la stériliser, on la chauffe pendant vingt minutes, sous une pression de 1,5 atmosphère environ et en sortant du stérilisateur le moût est envoyé dans les cuves de fermentation, où il est ensemencé avec la moisissure.

Ces cuves E (fig. 959 et 960) ont chacune 6 m. de hauteur et 1000 hectolitres de

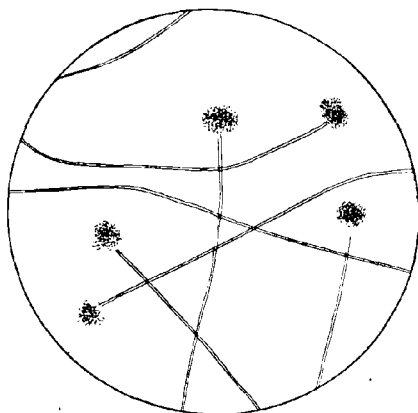


Fig. 957 — *Mucor β* (vie aérobie); tiges avec leur sporange.

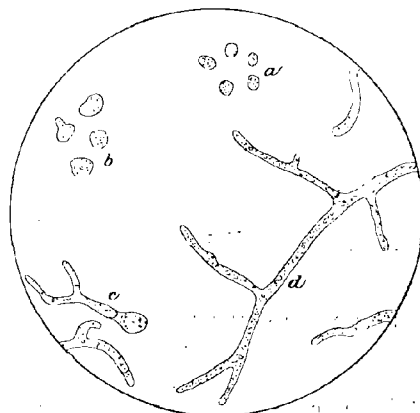


Fig. 958. — *Mucor β* (vie anaérobie; a, spores répandues dans le liquide; b, spores gonflées prêtes à germer; c, spores germées; d, mycelium.)

capacité. Chaque cuve communique supérieurement par un tuyau *a* avec le stérilisateur; elle est pourvue à sa partie inférieure d'un tuyau de sortie *c* pour le moût et à sa partie supérieure d'un autre tube *m* pour le dégagement de l'acide carbonique; ce dernier tube vient s'ouvrir dans la cuve *F* contenant de l'eau, dans laquelle barbote l'acide carbonique avant de s'échapper à l'extérieur par la conduite *G*, commune à plusieurs appareils. Un regard *h* permet d'observer le niveau du liquide. Intérieurement, la cuve est pourvue d'un agitateur, dont l'arbre passe par un presse-étoupe et est mis en mouvement par l'engrenage *s*. Un thermomètre indique la température intérieure. Les deux orifices *r* et *r'* permettent d'ensemencer le moût et d'en prélever des échantillons; sur ces deux orifices, sont adaptés des

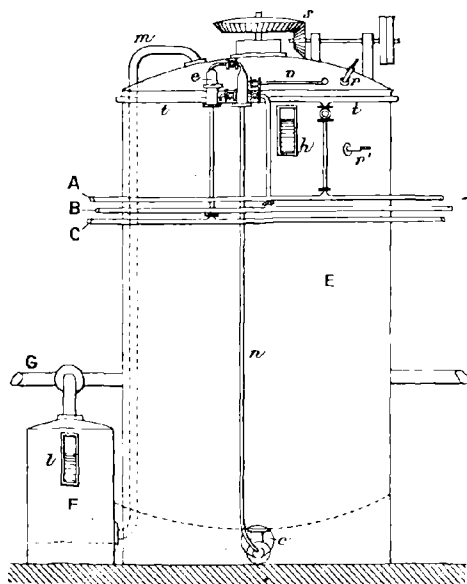


Fig. 959. — Procédé Collette et Boidin. Cuve de fermentation; élévation.

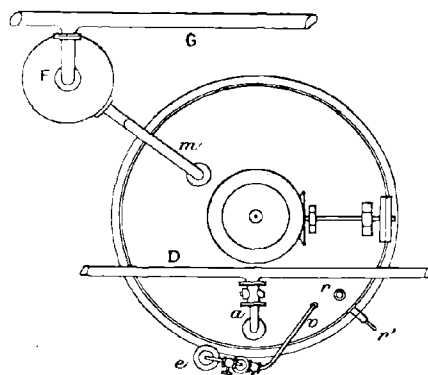


Fig. 960. — Procédé Collette et Boidin. Cuve de fermentation; vue supérieure.

tubes en caoutchouc fermés par des bouchons en bois, dont la moitié inférieure est recouverte de lames de cuivre. La cuve est en outre munie d'un tuyau *n* permettant d'injecter dans le moût de l'air ou de la vapeur d'eau, et d'un autre tuyau *v* pour envoyer de l'air à la surface du moût. L'air introduit dans la cuve est débarrassé préalablement de tous les germes qu'il peut contenir au moyen d'un filtre à coton stérile *e*. *t* est un tube perforé, à l'aide duquel on fait ruisseler sur les parois de la cuve, lorsqu'on veut refroidir celle-ci, de l'eau amenée par le tuyau *A*. Ce dernier de même que *B* et *C* sont des tuyaux communs à une série de cuves : *B* amène de la vapeur, *C* de l'air comprimé et *D* le moût du stérilisateur (la cuve étant mise en communication avec *D* pendant le chargement au moyen du raccord *a*).

C'est sous l'influence de la pression qui règne dans le stérilisateur que le moût, débarrassé des germes qu'il pouvait contenir, monte dans la cuve de fermentation, qui doit naturellement être elle-même stérilisée, et, dans ce but, les premières charges de moût stérile et chaud que la cuve doit recevoir ont été préalablement, avant la stérilisation, additionnées d'une certaine quantité d'acide sulfurique ou

chlorhydrique. Aussitôt après l'introduction de la première charge, on injecte dans la cuve un courant de vapeur, de façon à maintenir le liquide en ébullition lente, que l'on continue sans interruption, jusqu'à ce que le vase soit complètement rempli. Pendant l'ébullition des premières charges, la vapeur condensée sur les parois de la cuve entraîne avec elle les germes qui pouvaient y adhérer et les amène au contact du liquide acide bouillant, par lequel ils sont détruits. En outre, la vapeur qui se dégage lentement par l'orifice  $r$ , laissé provisoirement ouvert, s'oppose, jusqu'à ce que le remplissage de la cuve soit achevé, à toute entrée de germes provenant de l'air extérieur. — La cuve étant pleine de moût en ébullition, on la ferme complètement, on arrête l'injection de la vapeur, à la place de laquelle on introduit de l'air stérilisé, de façon à combler le vide résultant de la condensation de la vapeur et à maintenir un léger excès de pression à l'intérieur de l'appareil. On refroidit alors le moût, en faisant ruisseler sur les parois de la cuve de l'eau amenée par le tuyau  $t$ . Lorsqu'on a ainsi abaissé à  $38^{\circ}$  la température du moût, on procède à l'ensemencement de ce dernier, et à cet effet on introduit, par le tube  $r$ , en prenant les mêmes précautions d'asepsie que dans le laboratoire pour toute opération analogue, une culture pure de la moisissure, faite sur 100 gr. environ de riz cuit couvrant le fond d'un ballon PASTEUR et que l'on a mise en suspension dans 100 à 250 gr. de moût stérilisé. L'ensemencement achevé, on met l'agitateur en mouvement, afin de rendre la température uniforme dans toute la masse et d'immerger la mucédinée au sein du liquide. Au bout de 24 heures, la masse du moût est remplie de longs filaments mycéliens; le travail de la saccharification est alors commencé et la réaction de l'iode (coloration bleue avec l'amidon, puis violette, rouge et nulle avec les produits de sa transformation), qui sert pour le contrôle de l'opération, s'affaiblit de plus en plus et finit par disparaître tout à fait. — La fermentation alcoolique du sucre formé commence sous l'influence de l'enzyme sécrétée par la mucédinée. Mais comme, avec celle-ci, la transformation du sucre en alcool est extrêmement lente, on refroidit la cuve jusqu'à  $33^{\circ}$ , puis on y ensemence, avec les précautions ordinaires, un demi-litre d'une culture de levure pure dans du moût stérilisé, correspondant à 3 ou 4 gr. de levure pressée. Afin de faciliter la propagation de la levure, on injecte pendant un certain temps de l'air stérilisé et on laisse agir simultanément les deux organismes, la mucédinée et la levure, qui produisent en 90 à 100 heures la fermentation complète du sucre. Celle-ci étant achevée, le liquide est soumis à la distillation.

Si l'on examine la coloration que le moût donne avec la teinture d'iode aux différentes phases du travail, on constate qu'avant l'ensemencement de la moisissure ce liquide renferme encore en dissolution et en suspension une quantité d'amidon considérable (coloration bleue). On en trouve encore une grande proportion au moment de l'introduction de la levure. Il va ensuite en diminuant de plus en plus, puis à la fin de la fermentation on n'obtient plus avec l'iode aucune coloration et au microscope on ne trouve plus de traces d'amidon. — En même temps, le sucre réducteur, dont la proportion a été en augmentant pendant la première période de la fermentation, diminue rapidement, comme il est facile de le constater par des dosages répétés à l'aide de la liqueur de FEHLING, et deux jours après l'ensemencement de la levure il a complètement disparu. — Relativement au contrôle bactériologique, il faut, après avoir stérilisé le liquide de culture, s'assurer qu'il est réellement

stérile, en en exposant une portion à une température favorable à son altération. Dans ce but, on retire de chaque cuve, après stérilisation, une petite quantité de moût, que l'on recueille dans des tubes stériles, qui sont ensuite placés dans une étuve, où le contenu de ces tubes doit rester inaltéré. Lorsqu'on s'est ainsi assuré que le liquide de culture est réellement stérile, il faut aussi acquérir la certitude que la semence qu'on va y introduire provient d'une culture pure. Ce contrôle est effectué au moyen du microscope, à l'aide duquel on examine chaque semence et les produits de sa culture dans un moût stérile.

Ce procédé, employé dans quelques usines françaises, ainsi qu'en Italie, convient surtout pour les pays chauds.

#### PRÉPARATION DU LIQUIDE VINEUX AVEC LES MATIÈRES SUCRÉES

**Betteraves.** — Les procédés généralement employés pour le travail des betteraves en vue de la préparation du liquide vineux, sont ceux dans lesquels on extrait préalablement le jus des racines par *râpage* de celles-ci et *expression* de la pulpe obtenue, et par *macération* ou *diffusion*. Le premier de ces procédés n'est plus actuellement que très peu employé, il a été remplacé presque partout par la macération et la diffusion.

On emploie en distillerie pour la réduction des betteraves en pulpe et l'expression de celle-ci les mêmes *râpes* et *presses* que dans les sucreries. Seulement on a soin, pendant le râpage, de verser sur la pulpe, en un léger filet, une certaine quantité d'eau acidulée avec de l'acide sulfurique (40 à 60 p. 100 du poids des betteraves). La pulpe ainsi traitée est soumise à une première pression et au sortir de la presse elle est délayée avec environ deux fois son poids d'eau chaude acidulée ou de vinasse, pour être ensuite soumise à une seconde pression. C'est le jus faible ainsi obtenu qui sert maintenant pour l'arrosage de la pulpe tombant de la râpe, tandis que le jus de la première pression est seul mis en fermentation. La quantité d'eau ou de vinasse à employer dépend de la richesse en sucre de la betterave et de l'épuisement auquel on désire arriver. De même, la proportion d'acide dépend du degré d'acidité que doit avoir le jus pour la fermentation, lequel doit généralement varier entre 2,40 et 2,50 gr. par litre, calculé en acide sulfurique monohydraté, H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. L'acidification du jus a pour but d'empêcher l'altération de ce dernier, de favoriser la transformation du sucre cristallisable en sucre interverti et en même temps de s'opposer au développement des fermentations visqueuse et butyrique.

L'*extraction du jus par macération* est effectuée de la manière suivante : Plusieurs cuves en bois ouvertes ou macérateurs sont remplies alternativement avec les betteraves coupées en lanières (cossettes) et humectées avec une solution étendue d'acide sulfurique; les cossettes sont maintenues entre deux faux fonds en tôle percés de trous. Après avoir chargé un macérateur, on commence à l'emplit de jus faible provenant d'une opération précédente, ou d'eau chaude, si l'on est au début du travail; on abandonne alors cette première cuve à elle-même pendant deux ou trois heures, afin de donner au liquide le temps de pénétrer les cellules de la



betterave et de dissoudre le sucre. Une heure et demie après l'emplissage du premier macérateur, on charge de cossettes le second et ainsi de suite jusqu'au dernier. Quand la macération est achevée dans le premier vase, on y fait arriver du jus faible à sa partie supérieure, et le jus fort sort inférieurement pour se rendre dans les cuves à fermentation; on alimente ainsi en ajoutant par minute 4 à 5 litres de liquide par 1000 kg. de cossettes. Ce travail dure environ 4 heures 1/2. Pendant ce temps, le degré du jus sortant du macérateur diminue progressivement, et lorsqu'au moyen d'un densimètre on a constaté que le liquide ne marque plus que 1 degré ou une fraction de degré supérieure à celui des sels contenus dans les vinasses, on fait arriver dans le macérateur un courant de vinasse en ayant soin de le maintenir toujours plein; les cossettes ainsi lessivées sont complètement épuisées au bout d'une demi-heure. On supprime alors l'arrivée des vinasses, et l'on extrait du macérateur les pulpes épuisées, après en avoir enlevé à l'aide d'une pompe tout le liquide qu'il contenait; ce liquide ou jus faible est envoyé sur les cossettes chargées dans le second macérateur; on procède avec celui-ci exactement comme il vient d'être dit, et ainsi de suite jusqu'au dernier, en ayant soin de recharger chacun des vases aussitôt qu'il vient d'être vidé.

L'extraction du jus des betteraves débitées en cossettes se fait d'une manière beaucoup plus complète et plus rapide, si à la place de cuves ouvertes on emploie des macérateurs fermés. La macération ainsi transformée en la *diffusion*, procédé bien plus parfait au point de vue technique, est pratiquée à peu près comme dans les sucreries, et actuellement elle remplace presque partout les deux premiers procédés. Les appareils ou *diffuseurs* sont des cylindres en tôle fermés inférieurement au moyen d'un fond mobile; ils sont disposés en ligne ou en cercle au-dessous du coupe-racines et, au moyen de tubes, ils sont mis en communication, de façon que le liquide, passant dans le premier diffuseur plein de cossettes fraîches, traverse nécessairement tous les autres pendant qu'on vide le dernier, qui, rechargé, devient à son tour le premier, et ainsi de suite. On emploie pour l'épuisement de l'eau acidifiée ou de la vinasse, que l'on maintient chaude au moyen de calorificateurs, établis entre les diffuseurs (voy. p. 529).

La *fermentation* du jus de betteraves, obtenu par l'un ou l'autre des procédés qui viennent d'être décrits, est conduite de la manière suivante. Le jus, acidifié comme il a été dit précédemment et refroidi à la température convenable (18° à 22°), est envoyé dans des cuves, où il est soumis au procédé dit de *fermentation continue par coupage des cuves*, ou à la *fermentation par levains*. Dans le premier cas, on fait d'abord écouler dans une première cuve du jus en quantité suffisante pour la remplir au quart ou au tiers, puis on ajoute de la levure délayée dans un peu d'eau et on brasse vivement. Lorsque, au bout de quelques heures, le jus est en pleine fermentation, on envoie la moitié de ce jus dans une deuxième cuve et on fait arriver lentement du jus pris successivement dans les deux cuves. On envoie alors la moitié du contenu de la première cuve dans la troisième et on l'emplit pour la dernière fois, afin de laisser la fermentation s'y achever. On écoule alors la moitié du contenu de la deuxième cuve dans la quatrième; on fait de même avec la troisième cuve, dont la moitié est envoyée dans la cinquième, et ainsi de suite jusqu'à ce que la première, qui a été vidée, rentre dans le cycle et soit coupée avec la quatrième. On peut continuer ainsi pendant un certain temps sans ajouter de nou-

velle levure, mais il faut renouveler celle-ci dès qu'on s'aperçoit que la fermentation se ralentit. — L'autre procédé, la *fermentation par levains*, est surtout pratiqué dans les grandes distilleries. On fait alors dans chaque cuve un nouvel ensemencement de levure fraîche de brasserie ou de levure pressée ou mieux encore d'un levain préparé par le distillateur lui-même dans un atelier spécial avec de la levure de culture pure (voy. p. 603).

**Topinambours.** — Les topinambours, tubercules de l'*Helianthus tuberosus*, renferment, au lieu de saccharose, un mélange de lévuline et d'inuline et d'un peu de glucose. Ils ne sont traités actuellement que par macération ou diffusion, après un lavage soigné et découpage en cossettes. Les jus ainsi obtenus contiennent toutes les matières alcoolisables des tubercules, mais incomplètement saccharifiées. Pour achever la saccharification, on envoie le jus dans une cuve munie d'un barboteur de vapeur et d'un serpentín à eau froide, et après addition d'acide sulfurique de façon à avoir une acidité de 2,25 à 2,40 gr. par litre, on chauffe à l'ébullition pendant une heure au moyen du barboteur et ensuite on refroidit à 22-25° à l'aide du serpentín. D'après le procédé par le malt vert, imaginé par KYLL, on traite ensemble ou séparément le topinambour et le maïs; dans le premier cas, les tubercules et le grain sont cuits dans des appareils isolés et les cuites réunies dans une cuve-matière sont saccharifiées par le malt. Les jus de topinambours obtenus par l'une ou l'autre des méthodes précédentes sont presque toujours traités d'après le procédé de fermentation continue par coupages des cuves; on pourrait aussi les travailler avantageusement par levains.

**Résidus des sucreries.** — Aux Antilles, ainsi qu'aux Indes orientales, les *résidus de la fabrication du sucre*, comme les écumes, la mélasse, etc., sont mis en fermentation et le liquide fermenté est ensuite soumis à la distillation. L'eau-de-vie obtenue par distillation des mélasses étendues avec de l'eau et fermentées est appelée, suivant les pays, *tafia* ou *guildive*, qui en vieillissant donne le *rhum*. Les parties qui passent les premières à la distillation contiennent l'arome caractéristique du rhum. Par la fermentation et la distillation des écumes de sucre de cannes, on obtient une eau-de-vie d'une odeur empyreumatique et un peu acide, qui est ordinairement donnée aux ouvriers noirs et qui est appelée *rhum de nègre*. En Angleterre et en Allemagne, on fabrique beaucoup de rhum ordinaire en mettant en fermentation, avec de la levure, la mélasse étendue des raffineries de sucre, et en distillant le liquide fermenté au bout de trois ou quatre jours. L'arome particulier du rhum est dû à la présence d'une petite quantité d'un éther à acide gras volatil, l'éther pélargonique. [Le *rhum de première qualité* est obtenu par fermentation et distillation du jus de la canne à sucre. Tel qu'il vient d'être distillé, le rhum est incolore; pour lui communiquer la couleur jaune ambré qu'on lui connaît et en même temps pour augmenter sa saveur particulière, on y ajoute un peu de caramel et un liquide désigné sous le nom de *sauce*; ce liquide se prépare en faisant infuser dans du rhum des pruneaux, des clous de girofle, des râpures de cuir, du goudron, etc. On prépare d'ailleurs actuellement des rhums artificiels en additionnant de *sauces* de compositions diverses les alcools de grains, de betteraves ou autres, mais qui sont vendus comme des rhums véritables.]

D'après PRINSEN-GEERLIGS (1898), l'*arrac de Java*, le seul qui soit livré au commerce européen, est préparé exclusivement avec les mélasses finales des *fabriques*

de sucre de canne (voy. p. 579), qui contiennent en moyenne 25 à 35 p. 100 de sucre de cannes et 20 à 30 p. 100 de sucre interverti. Ces mélasses sont étendues avec de l'eau et elles sont mises en fermentation avec une espèce particulière de levure qui provient de la paille de riz. Cette levure, nommée *raggi*, contient deux espèces de microorganismes : le *Saccharomyces Vordermanni* et le *Monilia javanica* ; ces ferments jouent dans la fabrication de l'arrac un rôle très important et la qualité du produit dépend surtout de celle des deux levures qui a le plus contribué à la fermentation.

La *mélasse de betteraves* est également une matière première importante de la préparation de l'alcool. On l'étend d'abord avec de l'eau, de façon à abaisser sa densité, qui varie entre 40° et 45° B., à 20-25° B. Cette opération se fait ordinairement à chaud, soit qu'on emploie de l'eau chaude, soit qu'on chauffe le mélange de mélasse et d'eau, au moyen d'un courant de vapeur. Comme la mélasse possède une réaction alcaline, due à la présence des carbonates alcalins qui se sont formés pendant le traitement du jus de betteraves par la chaux et l'acide carbonique, il convient de détruire cette réaction et même de la remplacer par une certaine acidité ; cela est indispensable, car la levure ne saurait se développer dans un milieu alcalin, tandis qu'un milieu acide lui est toujours favorable. L'acidification a en outre l'avantage de produire l'inversion du sucre de canne non directement fermentescible et aussi d'expulser de la mélasse les organismes et l'acide azotique des azotates qu'elle renferme. L'acide habituellement employé pour l'acidification est l'acide sulfurique, qui est ajouté en proportion telle qu'après le chauffage du liquide à l'ébullition, il reste une acidité de 2,50 gr. par litre, calculée en acide à 66° B. Cela fait, on ajoute à la masse une quantité d'eau suffisante pour ramener sa densité à 8-10° B. (= 1060-1075 de densité).

La *fermentation* de la mélasse, ainsi acidifiée et diluée, peut être obtenue avec de la levure de bière seule, avec du moût de maïs ou de betteraves ou du malt et de la levure, avec du levain de grains, ou avec de la levure pure (voy. p. 603). Les procédés de fermentation avec levain de grains et avec de la levure pure donnent le meilleur résultat. Lorsque les mélasses n'ont pas été soumises à l'ébullition avec de l'acide sulfurique, elles donnent facilement lieu à une fermentation défectueuse, caractérisée par un dégagement de bioxyde d'azote, qui au contact de l'air produit des vapeurs d'acide hypoazotique et à laquelle on a donné le nom de *fermentation nitreuse*<sup>1</sup>.] La présence dans les mélasses d'acides gras volatils, comme les acides butyrique et formique, exerce également, d'après MAERKER, une influence fâcheuse sur la fermentation, comme le montrent les chiffres suivants :

1. [Le dégagement de vapeurs d'acide hypoazotique peut aussi être dû à une fermentation butyrique, par laquelle le sucre est décomposé en acide butyrique, hydrogène et acide carbonique :  $C^6H^{12}O^6 = C^4H^8O^2 + 4H + 2CO^2$ , et l'hydrogène à l'état naissant ainsi produit réduit en bioxyde d'azote les acides azotique et azoteux des azotates et azotites qui se trouvent dans le moût. Comme la fermentation butyrique est toujours due à un manque de propreté, il suffira donc pour l'empêcher et par suite la fermentation nitreuse, de tenir aussi propres que possible les cuvés de fermentation ; on peut dans le même but ajouter un peu d'acide sulfurique, qui agit indirectement en arrêtant la fermentation butyrique.]

	La fermentation commence à se ralentir avec	La fermentation s'arrête complètement avec
Acide acétique.....	0,50 p. 100	1,00 p. 100
— formique.....	0,20 —	0,30 —
— propionique.....	0,15 —	0,30 —
— valérianique.....	0,10 —	0,15 —
— butyrique.....	0,05 —	0,10 —
— caproïque.....	— —	0,05 —

On peut annihiler l'influence fâcheuse de ces acides gras volatils, en ajoutant un excès d'acide sulfurique et neutralisant ensuite l'excès par de la craie.

Les mélasses contenant de la raffinose fermentent mieux avec de la levure haute, si auparavant elles ont été bouillies avec une petite quantité d'acide sulfurique.

[100 kg. de mélasse donnent en moyenne 25 à 30 litres d'alcool pur, y compris l'alcool provenant du malt ajouté sous forme de levure; un rendement de 20 litres est généralement regardé comme très satisfaisant.]

Les cerises sont traitées principalement dans l'Allemagne du Sud en vue de la fabrication d'une eau-de-vie particulière (*Kirschenwasser*, voy. p. 713). Les prunes donnent également un produit analogue.

[Les figes de Barbarie, produites par le *Cactus opuntia*, fournissent par expression un jus sucré (14,5 gr. de sucre par 100 gr. de fruits), duquel, après une fermentation de quelques jours, on extrait par distillation un alcool d'excellente qualité, qui depuis quelque temps est très apprécié en Algérie. 100 kg. de figes donnent 4,5 à 6 kg. d'alcool pur.]

#### LIQUIDES CONTENANT L'ALCOOL TOUT FORMÉ

**Vin, lie de vin, poiré, cidre, bière, etc.** — La préparation de l'alcool avec le vin par distillation de ce dernier est surtout en usage en France, ainsi qu'en Espagne et en Portugal. La qualité de l'eau-de-vie préparée avec le vin dépend du degré de maturité des raisins, du soin avec lequel la fermentation et la distillation sont conduites, du mélange plus ou moins intime des principes volatils du vin et de l'alcool, de l'âge du vin et de l'espèce de celui-ci. Les vins blancs sont préférables aux vins rouges; les vins vieux fournissent une qualité meilleure que les jeunes; les vins gallisés et pétiolisés conviennent spécialement pour la distillation. L'eau-de-vie fraîchement distillée est sans couleur et elle reste incolore, si on la met immédiatement en bouteilles. Mais comme on a coutume de la conserver dans des tonneaux en bois de chêne, elle dissout une petite quantité des matières colorantes et extractives du bois et prend une coloration jaunâtre. Les meilleures eaux-de-vie sont distillées dans le département de la Charente; toutes les eaux-de-vie de ce département et celles de quelques cantons de la Charente-Inférieure portent dans le commerce le nom d'eaux-de-vie de Cognac ou simplement de cognac et elles se distinguent par une saveur aromatique douce toute spéciale. [Les eaux-de-vie de Marmande, fabriquées dans le Lot-et-Garonne, les eaux-de-vie d'Armagnac distillées dans le Gers et les Pyrénées (Hautes, Basses et Orientales) sont encore des produits de bonne qualité, bien qu'inférieurs aux cognacs; enfin, les eaux-de-vie de

*Montpellier*<sup>1</sup> sont plus communes et moins recherchées. — Lorsqu'on distille du vin additionné dans certaines proportions d'un alcool étranger à ce liquide (alcool de betteraves, par exemple), on obtient une eau-de-vie qui ne présente aucune différence avec celle qui est produite par distillation du même vin à l'état naturel. Sur ce fait est basée la nouvelle méthode employée depuis plusieurs années par certains distillateurs des Charentes (et maintenant aussi par ceux du Gers), qui obtiennent ainsi un rendement plus grand en eau-de-vie de Cognac, rendement qui peut s'élever jusqu'au double de la quantité produite par la distillation du vin sans addition d'alcool. Une autre méthode, également employée depuis quelques années par les distillateurs des Charentes, consiste à faire macérer pendant deux mois dans de l'alcool d'industrie des lies achetées dans d'autres contrées viticoles et à distiller ensuite le mélange. On obtient ainsi un produit dont le goût se rapproche un peu de celui de l'eau-de-vie de vin véritable.]

On prépare aussi de l'eau-de-vie en distillant le *marc de raisins* et la *lie de vin* (eau-de-vie de marc, eau-de-vie de lie). [L'*eau-de-vie de marc* se fabrique principalement dans le Languedoc, la Champagne, la Bourgogne et la Lorraine. Dans ce but, on délaye le marc avec de l'eau tiède, on laisse fermenter, on soutire le vin ainsi produit (piquette) et on le soumet séparément à la distillation; le marc est ensuite distillé avec une petite quantité d'eau. L'eau-de-vie de marc a une odeur désagréable un goût âcre et pénétrant dont il est difficile de la débarrasser et qui est due à la présence d'une huile volatile, qui existerait toute formée dans les pellicules des raisins. L'*eau-de-vie de lie*, assez recherchée dans certaines contrées, a une odeur forte, elle marque au moins 50°, et si on l'étend elle devient trouble. — Les *eaux-de-vie* que l'on obtient principalement en Normandie, en Picardie et en Bretagne, par distillation du *cidre* et du *poiré*, sont des liquides d'une odeur forte et désagréable, dont on peut les priver par rectification, mais qui est très recherchée par les consommateurs. L'*eau-de-vie de bière*, qu'on ne prépare en général qu'avec de la bière avariée, est également un produit offrant une saveur désagréable.

L'eau-de-vie désignée en Allemagne sous le nom de *kirschenwasser*, et en France, par abréviation, sous celui de *kirsch*, est, comme on l'a déjà dit, un liquide obtenu par distillation du jus des cerises sauvages fermenté. La fabrication du kirsch se fait principalement dans la Forêt-Noire, en Allemagne et en Suisse; en France elle a lieu exclusivement dans la Haute-Saône, les Vosges et le Doubs. Le kirsch est incolore, il a un goût rappelant celui du noyau et son parfum est dû à la présence d'une petite quantité d'acide cyanhydrique, provenant des noyaux des cerises. 100 kg. de cerises donnent ordinairement 7 à 8 litres de kirsch à 51° ou 55°. — Le *genièvre* est de l'eau-de-vie de grains aromatisée avec des baies de genévrier; pour le préparer, on redistille l'eau-de-vie après l'avoir mélangée avec une certaine quantité de baies (1 kg. par hectolitre) ou bien on fait passer les vapeurs alcooliques

1. [Un usage déjà assez répandu dans le Midi consiste à traiter par l'eau les marcs de vendange en leur faisant subir une macération, méthode au moyen de laquelle on obtient une piquette à 4 ou 5 p. 100 d'alcool, laquelle est ensuite soumise à la distillation. Le produit ainsi obtenu est un trois-six analogue à celui du vin. — Dans la Gironde, on prépare aussi maintenant de l'eau-de-vie en distillant un vin obtenu par la fermentation d'une eau sucrée (à 15 ou 18 p. 100) en présence de marcs pressurés.]

à travers un récipient contenant les baies. C'est surtout en Hollande qu'a lieu la préparation du genièvre, dont les fabriques les plus importantes se trouvent à Schiedam. L'eau-de-vie que dans le nord de la France et en Belgique on consomme sous le nom de genièvre n'est souvent autre chose que de l'eau-de-vie de seigle et d'orge ou de pommes de terre et d'orge.]

#### DISTILLATION DU LIQUIDE VINEUX (DU MOÛT FERMENTÉ)

**Généralités.** — Le liquide vineux ou le moût fermenté est un mélange de substances non volatiles et de substances volatiles. Aux premières appartiennent les fibres végétales, les glumes, les sels minéraux, les substances protéïques, les peptones, un peu de matière grasse, la levure non décomposée et la levure décomposée, l'acide succinique, l'acide lactique, la glycérine, etc. ; les substances volatiles sont l'alcool, les huiles odorantes ou essences (*fousel, huile de fousel*), l'eau et une petite quantité d'acide acétique. Les éléments du liquide vineux qui se sont produits sous l'influence de la fermentation sont séparés des corps non volatils *par distillation*, et dans ce but ils sont transformés en vapeurs, qui sont ramenées à l'état liquide (*sont condensées*) par réfrigération. Lorsqu'on chauffe à l'ébullition le moût fermenté, il se forme des vapeurs qui se composent essentiellement d'alcool et d'eau ; le liquide obtenu par la condensation de ces vapeurs est par conséquent un mélange d'alcool et d'eau. — L'eau bout à + 100° à la pression barométrique de 760 mm., l'alcool bout à + 78°. Comme maintenant le point d'ébullition de l'eau est plus élevé de 22° que celui de l'alcool, on pourrait peut-être croire que, lorsque le moût fermenté est chauffé jusqu'à 80° environ, il ne devra distiller *que l'alcool*, et que l'eau devra rester. Mais on sait que cela n'a pas lieu, et le point d'ébullition d'un mélange d'eau et d'alcool est, en toutes circonstances, dès que l'on commence à chauffer, plus élevé que celui de l'alcool pur, et les vapeurs qui se forment sont toujours un mélange de vapeurs alcooliques et de vapeurs aqueuses. Lorsque, en chauffant, on a atteint le point d'ébullition du mélange d'alcool et d'eau, soit 90°, il s'est dégagé sous forme de vapeurs la majeure partie de l'alcool, parce que le point d'ébullition de celui-ci est le plus bas ; mais une quantité d'eau égale n'est vaporisée que si un courant d'air est dirigé à travers l'eau chauffée à 90°, car les vapeurs alcooliques qui se dégagent se comportent exactement comme un courant d'air et absorbent pendant leur passage à travers le mélange d'alcool et d'eau une quantité de vapeurs aqueuses qui dépend de la température. Comme la quantité des vapeurs qui se dégagent d'un liquide est proportionnelle à la température du liquide, la quantité des vapeurs aqueuses devient plus grande dans le mélange de vapeurs à mesure que s'élève le point d'ébullition du mélange entier, jusqu'à ce que, enfin, lorsque le point d'ébullition de l'eau est atteint, il ne se trouve plus du tout d'alcool dans les vapeurs qui se dégagent. C'est pourquoi au commencement de la distillation les vapeurs renferment beaucoup d'alcool et *très peu* d'eau, tandis que plus tard elles contiennent *plus* d'eau et qu'à la fin elles renferment *seulement* de l'eau. On ne peut donc jamais par une distillation pure et simple séparer l'alcool contenu dans un liquide vineux des autres éléments volatils. Si au contraire on interrompt la distillation au moment convenable, on a dans le

produit distillé tout l'alcool avec une petite quantité d'eau, tandis que les résidus de la distillation ne renferment plus d'alcool.

Le produit de la distillation, qui se compose d'alcool et d'eau, se nomme *flegmes* (alcool brut); si on soumet ce produit à une nouvelle distillation ou *rectification*, il devient plus riche en alcool, jusqu'à ce que, enfin, par une nouvelle rectification il acquière une richesse alcoolique égale à 95 p. 100 environ, qui ne peut plus être augmentée par distillation. Les dernières portions d'eau sont retenues si énergiquement par l'alcool que leur élimination par distillation n'est plus praticable, mais elle peut être réalisée, si l'on ajoute à l'alcool hydraté une substance qui a plus d'affinité pour l'eau que celle-ci n'en a pour l'alcool, comme la chaux caustique, le chlorure de calcium fondu, etc.; en faisant digérer l'un de ces corps avec le liquide et en soumettant ensuite celui-ci à la distillation, on obtient de l'*alcool absolu*. Le résidu qui reste après l'expulsion de l'alcool porte le nom de *vinasse*.

[Dans le commerce, on donne aux alcools de vin ou d'autres liquides fermentés des noms qui varient avec leur richesse. On désigne sous le nom d'*eau-de-vie* les premiers produits de la distillation, qui marquent de 16° à 20° à l'aéromètre de Cartier (= 37° à 53° centés.), et l'on appelle *preuve de Hollande* ou *eau-de-vie ordinaire* celle qui marque 19° (= 50° centés.), tandis que l'*eau-de-vie forte* est à 21° ou 22° Cartier (= 56° à 59° centés.). Lorsque les alcools sont à des degrés supérieurs à ceux qui viennent d'être indiqués, ils portent le nom d'*esprits* et ils sont désignés par des nombres fractionnaires, qui indiquent, en poids, la quantité d'eau qu'il faut ajouter à chaque liquide alcoolique pour obtenir de l'eau-de-vie ordinaire à 19° Cartier ou à 50° centésimaux. Ainsi le *trois-cinq* ( $\frac{3}{5}$ ) est de l'alcool à 29°,5 Cartier (= 77° à 78° centés.), qui mélangé dans la proportion de 3 parties avec 2 parties d'eau, donne 5 parties en poids d'eau-de-vie à 19° Cartier; le *trois-six* ( $\frac{3}{6}$ ) est de l'alcool à 33° Cartier (= 85° centés.), dont 3 parties mélangées à poids égaux avec de l'eau produisent 6 parties d'eau-de-vie au même degré, c'est-à-dire à 19° Cartier. L'alcool à 36° Cartier (= 90° centés.) porte ordinairement le nom d'*esprit rectifié*.]

**Appareils distillatoires.** — Un *appareil distillatoire (alambic)* comme celui dont on se sert pour l'extraction de l'esprit-de-vin se compose, dans sa forme la plus simple, de quatre parties : la cucurbite, le chapiteau, le réfrigérant et le récipient destiné à recueillir le produit de la distillation. La *cucurbite* ou la chaudière est ordinairement en cuivre, rarement en tôle, et elle a généralement la forme d'une chaudière plate, mais qui est rétrécie supérieurement, de manière à former une ouverture ronde de 35 à 70 cm., munie d'un col haut de plusieurs centimètres; à la partie supérieure de la cucurbite, se trouve un tuyau pour l'introduction du liquide vineux. Le *chapiteau* conduit les vapeurs dégagées de la cucurbite dans l'appareil condensateur. Les *réfrigérants* sont destinés à condenser aussi complètement que possible les vapeurs qui ont traversé le chapiteau; ce sont des tuyaux en étain ou en cuivre, refroidis extérieurement par de l'eau ou, comme dans les nouveaux appareils, par le liquide vineux, qui subit ainsi un réchauffement préalable.

Les *appareils distillatoires* à l'aide desquels on peut obtenir *immédiatement* par une seule distillation de l'*alcool concentré* ont cela de commun, que les vapeurs

d'alcool et d'eau mélangées, dans leur trajet de la chaudière au réfrigérant, deviennent de plus en plus riches en alcool, jusqu'à ce qu'enfin, ayant acquis la force de l'alcool, elles viennent se condenser dans le réfrigérant. Cet enrichissement est obtenu de deux manières différentes :

1° Le mélange des vapeurs passe à plusieurs reprises à travers des liquides alcooliques qui sont produits par la condensation des vapeurs dégagées au commen-

cement de l'opération ; plus tard, lorsque la température s'élève par suite de l'arrivée non interrompue des vapeurs, il se produit une nouvelle distillation, dans laquelle se forment des vapeurs beaucoup plus riches en alcool que celles qui ont pris naissance dans la première distillation (*rectification*). — 2° Les vapeurs sont exposées à l'action des parois froides et des surfaces métalliques de l'appareil ; au moyen d'un refroidissement de ce genre convenablement réglé il est possible de *décomposer le mélange des vapeurs* de manière que la partie la plus riche en alcool reste à l'état de vapeurs, tandis que les vapeurs aqueuses se condensent (*déphlegmation*).

Pistorius fut le premier qui, en Allemagne, employa deux chaudières et combina de la manière la plus convenable les appareils de rectification et de déphlegmation avec les chaudières. Les appareils distillatoires simples ne sont plus maintenant employés que dans les petites distilleries, et les grandes distilleries se servent des appareils à colonnes, dont nous allons décrire les plus importants.

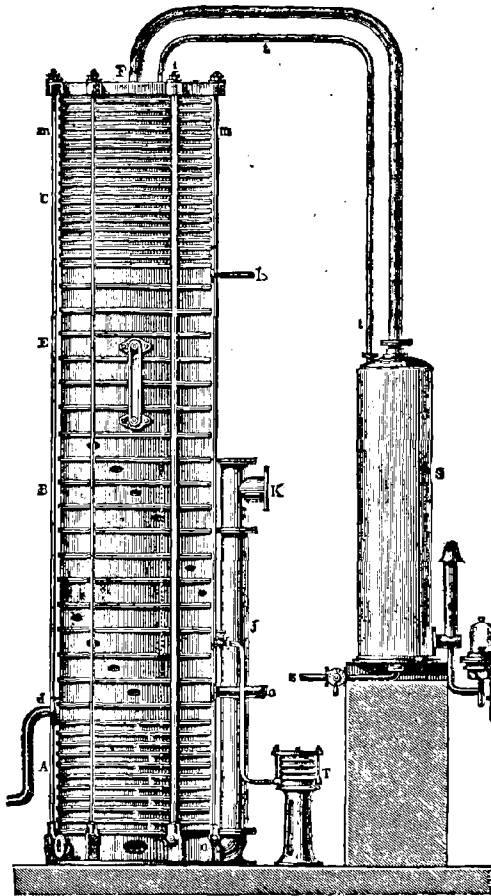


Fig. 961. — Appareil de Siemens.

*Appareil de Siemens.* — Dans l'appareil à distiller et à rectifier de SIEMENS, le réchauffeur A, les colonnes à moût B et le rectificateur C (fig. 961 à 964) sont formés de pièces en fonte, qui sont adaptées exactement l'une sur l'autre par l'intermédiaire de rondelles de carton verni et assujetties au moyen des tiges boulonnées *m, m*. Pendant que l'appareil est en marche, le compartiment *b* du réchauffeur A, ainsi qu'une partie du socle *c* sont pleins de vinasse chaude, tandis que le compartiment *a* et l'autre portion de *c* sont remplis de moût froid à désalcooliser, qui, avant d'arriver dans la colonne B, s'échauffe en enlevant à la vinasse bouillante,



qui se trouve au-dessus et au-dessous, une grande portion de sa chaleur. Le moût; introduit à l'aide d'une pompe par *d* dans le réchauffeur, traverse les passages *a*, en formant autour du tube intérieur D (fig. 962) un ruban hélicoïdal, il tombe dans le socle *c*, passe à travers une partie de ce dernier et pénètre par une large ouverture dans le tube central D, il monte dans celui-ci et se déverse en *f* dans la colonne à moût B.

Cette colonne se compose d'un certain nombre de tronçons cylindriques, avec tube central ouvert aux deux bouts et fond annulaire perforé (fig. 963). L'espace au-dessous de ce fond sert pour recevoir les vapeurs qui se

dégagent du liquide qui se trouve au-dessous, tandis que l'espace au-dessus du fond reçoit le liquide à désalcooliser. Dans chacun de ces tronçons, le liquide soumis à la désalcoolisation ne peut circuler dans son passage à travers l'appareil qu'en formant un anneau autour du tube central, et seulement dans une direction et sans que l'anneau soit complet, parce que celui-ci est interrompu par une cloison verticale, et en ce point se trouve une ouverture par laquelle le liquide se réunit à celui qui est contenu dans le tronçon inférieur. Grâce à cette disposition de la colonne B, le moût qui s'y trouve sous forme d'un très long ruban est soumis à la désalcoolisation par les vapeurs introduites dans la partie inférieure de B par *o*, à l'aide d'un serpentín à vapeur en cuivre, de telle façon que la chaleur, qui désalcoolise la portion la plus basse de ce ruban, soit toujours de nouveau utilisée pour désalcooliser une portion supérieure, sans qu'il y ait mélange des portions voisines. Il résulte de là que la désalcoolisation est tout à fait complète et qu'elle a lieu avec une dépense de chaleur (de vapeur) relativement très faible.

De la partie inférieure de la colonne B, le moût complètement désalcoolisé passe sous forme de vinasse dans le réchauffeur, traverse les compartiments *b* de ce dernier, en cédant une grande quantité de chaleur au moût froid à désalcooliser qui se trouve dans les compartiments intermédiaires *a*, et montant dans le tube I, il s'écoule continuellement par K. Les compartiments *a* et *b* du réchauffeur ont le fond incliné, le moût aussi bien que la vinasse les traversent de haut en bas; il ne peut pas, par suite, se former de dépôts dans les compartiments, les drèches ou autres débris passent plutôt dans le socle *c* qui les retient; tous les deux ou trois mois, on les retire en ouvrant les portes du socle. Sur la portion supérieure E des

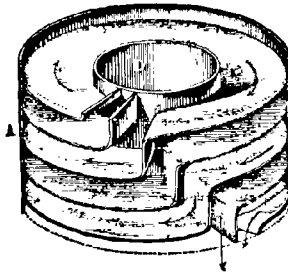


Fig. 962.

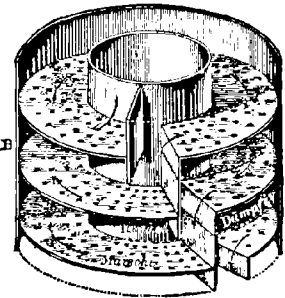


Fig. 963.

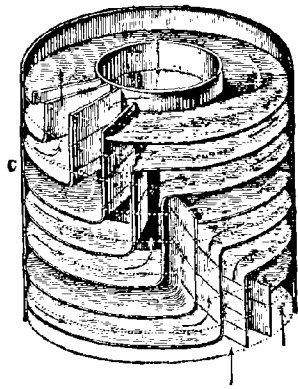


Fig. 964.

tronçons de B, formée d'anneaux simples, est fixée une lunette *n*, permettant de constater le niveau du moût; ce dernier doit, pendant que l'appareil est en marche, s'élever jusqu'à la lunette.

Les vapeurs alcoolique dégagées du moût montent dans le rectificateur C, où elles se concentrent encore plus. Ce rectificateur se compose d'un certain nombre de tronçons cylindriques en fonte, qui sont disposés de façon à former une série de compartiments, dont les uns sont destinés à donner passage aux vapeurs s'élevant de la colonne à moût, et les autres à recevoir l'eau de réfrigération, qui enlève aux vapeurs leur chaleur en excès et produit la rectification (fig. 964). Les vapeurs concentrées passent par F dans le réfrigérant S, où elles se condensent, tandis que les flegmes formés dans le rectificateur se rassemblent sur le fond des compartiments de ce dernier, et ce qui n'est pas de nouveau vaporisé par l'opération de la rectification retourne dans la colonne à moût par un tuyau adapté intérieurement.

L'eau de réfrigération pénètre par *i* dans le rectificateur, et s'écoule chaude par *h*. Il est convenable de faire d'abord agir cette eau dans le réfrigérant S, de façon qu'elle entre par *s* dans ce dernier, le traverse, et qu'ensuite elle arrive en *i* par le tube *t* dans le rectificateur. A l'aide de l'éprouvette T, on reconnaît facilement et sûrement si la désalcoolisation du moût est ou n'est pas complète. — Il ne faut pas oublier que l'alcool distillé dans des appareils en fonte prend souvent un mauvais goût et une odeur désagréable par suite de l'absorption d'hydrocarbures et d'hydrogène sulfuré.

*Appareil de Pompe* (1899). — Le liquide descendant est réparti uniformément sur les cloisons perforées *c* (fig. 965) dans la partie inférieure de la colonne au moyen des tuyaux de trop-plein *a*, qui occupent toute la largeur d'un des côtés des tronçons de la colonne rectangulaire et plongent dans les auges *b*, et les toiles métalliques *d*, qui se trouvent entre les cloisons *e*, empêchent les particules liquides de refluer d'un des compartiments de la colonne dans le compartiment qui se trouve au-dessus. Les orifices des toiles métalliques *d* sont beaucoup plus

Fig. 965. — Appareil de Pompe.

grands que ceux des cloisons *e*, de sorte que les vapeurs traversent les premières, tandis que le liquide entraîné retombe. Dans la partie supérieure de la colonne sont disposées des plaques *e* munies de dents. Le liquide descend peu à peu sur ces plaques et en même temps il est pulvérisé par les vapeurs qui passent entre les dents des plaques et une accumulation du liquide est ainsi empêchée.

Dans l'appareil de V. SLAVICEK (1901), les cloisons *g* (fig. 966), dont les ouvertures *h* sont entourées de bords relevés, sont inclinées alternativement à droite et à gauche et par leur bord *l* recourbé inférieurement du côté le plus bas elles plongent dans le liquide, qui remplit la rigole *f* de la cloison qui se trouve au-dessous. Grâce à cette disposition, les vapeurs montant par les ouvertures *h* ne peuvent pas se dégager latéralement.

*Appareil d'Ilgès* (1899). — Pour séparer des vapeurs d'alcool brut, en une

seule opération et de façon continue, le fousel et les produits de tête, l'écès emploie des boules de porcelaine comme dispositif de rectification. Les compartiments A, B, C, F, G et I (fig. 967) sont complètement remplis de pareilles boules, ainsi que les intervalles entre les tubes réfrigérants horizontaux des déphlegmateurs H et K. La disposition des plaques *e* et *g*, ainsi que celle des plaques *f*, *h* et *i*, n'est pas indiquée; toutes les plaques laissent passer les vapeurs sans obstacle; les plaques *f*, *h* et *i* dirigent en outre par en bas les produits de queue.

Les vapeurs dégagées du *mout* ou de l'alcool brut pénètrent par l'ajutage *a* dans la première colonne, elles traversent les compartiments A, B et C, sont liquéfiées en partie dans le déphlegmateur D et, dépouillées par une rectification très énergique de toutes les impuretés difficilement volatiles, elles se rendent par le tube *d* dans la seconde colonne, tandis que

les produits de queue, auxquels elles ont donné naissance, en sont isolés par le séparateur E et coulent par le tube *e* sur la plaque *f*, qui les répartit de la façon la plus uniforme sur les boules en porcelaine. Les produits de queue coulant de boule en boule arrivent finalement vers le bas de la colonne pour en sortir par l'ajutage *b* et se rendre dans

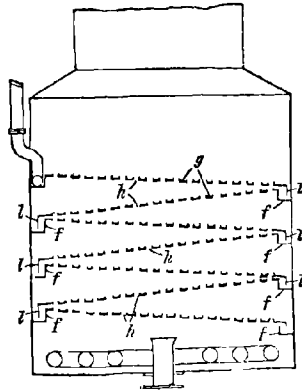


Fig. 966. — Appareil de Slavicek.

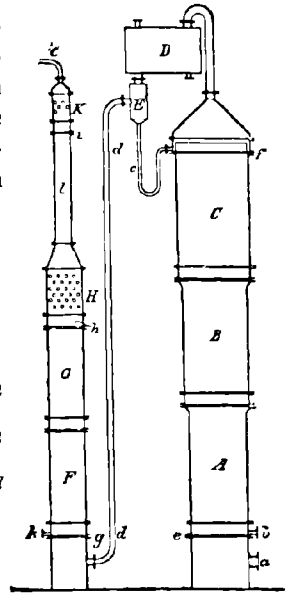


Fig. 967. — Appareil d'Ilgés.

des dispositifs, où est effectuée la séparation de l'huile de fousel. Dans la deuxième colonne, les vapeurs traversent les compartiments F et G et arrivent dans le déphlegmateur H, où la majeure partie est condensée; les vapeurs non condensées passent, par le compartiment très rétréci I, dans le déphlegmateur K; un petit reste de vapeurs, qui contient les éléments des produits de tête, est finalement conduit par le tube *l* dans un réfrigérant particulier, où il est liquéfié, tandis que les produits de queue purifiés des produits de tête sortent inférieurement sous forme d'alcool fin par l'ajutage K. Les intervalles entre les boules par lesquels doivent passer les vapeurs ascendantes sont considérablement rétrécis par les produits de queue coulant sur les boules. Comme ces intervalles sont d'autant plus étroits que l'écoulement des produits de queue est plus abondant, il pourrait arriver un moment où la tension de la vapeur par trop accrue deviendrait nuisible et empêcherait même l'écoulement des produits de queue. C'est pour cela que pour la largeur des compartiments il faut tenir compte non seulement de la quantité des vapeurs, mais encore de celle des produits de queue, et comme les produits à 96 p. 100 qui se trouvent en *f* offrent un volume beaucoup plus grand que ceux à 20 p. 100 arrivés à la partie inférieure, les compartiments de la première colonne reçoivent une largeur d'autant plus grande qu'ils sont placés plus haut. Ce n'est que de cette

façon que l'on peut obtenir que pour toutes les boules les produits de queue et la vapeur arrivent, mais cependant sans se gêner, en contact intime l'un avec l'autre et agissent l'un sur l'autre. Pour la deuxième colonne il ne serait guère utile de donner à G une plus grande largeur qu'à F, parce que le produit de queue formé en H n'est que de 1 p. 100 plus fort que l'esprit sortant inférieurement par *k* et n'a pas par suite un volume beaucoup plus grand que ce dernier. Mais il est absolument nécessaire de rétrécir la colonne au-dessus de H. Si, en effet, on voulait conserver à la colonne la même largeur jusqu'en haut et placer par-dessus le seul déphlegmateur H, les conditions de la déphlegmation seraient défavorables. Comme toutes les vapeurs, sauf la petite quantité des produits de tête qui se séparent, sont condensées dans le déphlegmateur, et comme en outre le précipité offre la même teneur en aldéhyde que cette vapeur de produits de tête, il serait continuellement retourné dans la colonne avec les produits de queue une quantité d'aldéhyde extrêmement grande, ce qui nuirait à l'épuration. Si, par exemple, comme cela est admissible, on ne voulait séparer que 2 p. 100 des produits de tête, on devrait précipiter avec les produits de queue 98 p. 100 de la vapeur totale et avec cela 49 fois autant d'aldéhyde qu'en contiennent les produits de tête eux-mêmes. C'est pour cela que l'on a composé la colonne de deux parties principales. Dans la partie la plus large F G, il n'est effectué qu'une épuration préliminaire et il n'est renvoyé avec les produits de queue qu'une quantité modérée d'aldéhyde. Une petite quantité des vapeurs qui restent est au contraire traitée dans le compartiment rectificateur I, beaucoup plus étroit, pour un produit vaporiforme fortement chargé d'aldéhyde, dont une faible partie seulement reflue de K dans l'appareil sous forme de produit de queue liquéfié et dont un reste très minime s'échappe par *l* sous forme de produit de tête.

La répartition du produit de queue et des vapeurs dans les rectificateurs d'Illés est assurée au moyen des petits tubes *n* (fig. 968), qui supportent en même temps les

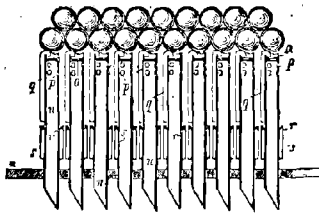


Fig. 968. — Disposition intérieure des rectificateurs d'Illés.

boules et sont fixés dans les plaques *m*, dont sont munis les différents compartiments de la colonne rectificatrice. Ces tubes *n* sont fermés supérieurement au moyen de petites plaques soudées au-dessous de leur bord et au-dessous de ces dernières ils sont munis d'ouvertures *p*, qui servent pour le passage des vapeurs. Afin de tenir éloigné des trous *p* le liquide s'écoulant des boules et d'assurer une grande division de ce liquide, des fils ou des baguettes métalliques *g* sont suspendus par leur

extrémité supérieure recourbée sur le bord supérieur des petits tubes *n*. Ces fils *g* servent aussi de supports pour les boules. Le liquide s'écoulant des fils se rassemble sur les plaques *m*, d'où il remonte et arrive ensuite sous forme de gouttes dans le tube *n*, par le petit trou *r*. On empêche ce dernier de s'obstruer, au moyen d'un anneau protecteur *s*.

**Appareils Egrot.** — Parmi les appareils construits par Egrot les plus petits peuvent être chauffés à feu nu ou à la vapeur, les grands à la vapeur seulement. La figure 969 représente un appareil avec chauffage à feu nu : *a* est la chaudière, de laquelle la vinasse épuisée s'écoule sans interruption par le tube-siphon *b*. A est la colonne de distillation formée de 4 à 6 plateaux, D la colonne de rectification, E le

tube amenant les vapeurs au serpentin réfrigérant, qui se trouve dans le chauffe-vin F; G est le réfrigérant, V est le dispositif ou éprouvette par où s'effectue la sortie de l'alcool condensé (voy. p. 723, fig. 973), K le tuyau établissant la communication entre le chauffe-vin et le premier plateau; N est le tube de rétrogradation avec robinets conduisant à la colonne de rectification D; R est le bac régulateur de l'écoulement du moût, J l'entonnoir d'entrée du moût et J' l'entonnoir d'entrée de l'eau de réfrigération. — Les plateaux dont se compose la colonne A offrent une disposition toute particulière. Le moût arrivant d'un plateau supérieur par le tuyau *a* (fig. 970 et 971) parcourt dans le sens des flèches l'anneau extérieur *a, b*, descend en *c* et parcourt en sens inverse *c, d*. Il suit de même les quatre anneaux concentriques disposés les uns au-dessus des autres, comme le montre la figure 970. Enfin, arrivé au centre du plateau, en *o*, le moût descend sur le plateau inférieur, où il recommence une circulation semblable. La surface du plateau est, comme on le voit, utilisée de telle sorte que le moût y parcourt un chemin très long; en outre, la disposition en cascade lui permet d'effectuer ce long parcours avec une grande régularité de niveau; enfin, les nombreux petits bouilleurs K, interposés sur le passage du liquide, le divisent, le brassent et assurent son contact intime avec les vapeurs montantes.

Pour faire fonctionner l'appareil, on ouvre le robinet du bac R et on laisse le moût s'écouler par J dans le réfrigérant G, le chauffe-vin F et sur les plateaux de la colonne A, sans le laisser pénétrer jusque dans la chaudière *a*, et l'on distille à feu nu. On remplit alors *a* avec de l'eau; mais si l'on travaille à la vapeur, on laisse aussi le moût arriver en *a*. Le mode de fonctionnement de l'appareil est maintenant facile à comprendre, d'après la description précédente. Il permet d'obtenir des produits, dont on peut faire varier le degré depuis 60° jusqu'à 80°.

*Appareils Savalle.* — Ce sont, comme les précédents, des appareils à colonnes,

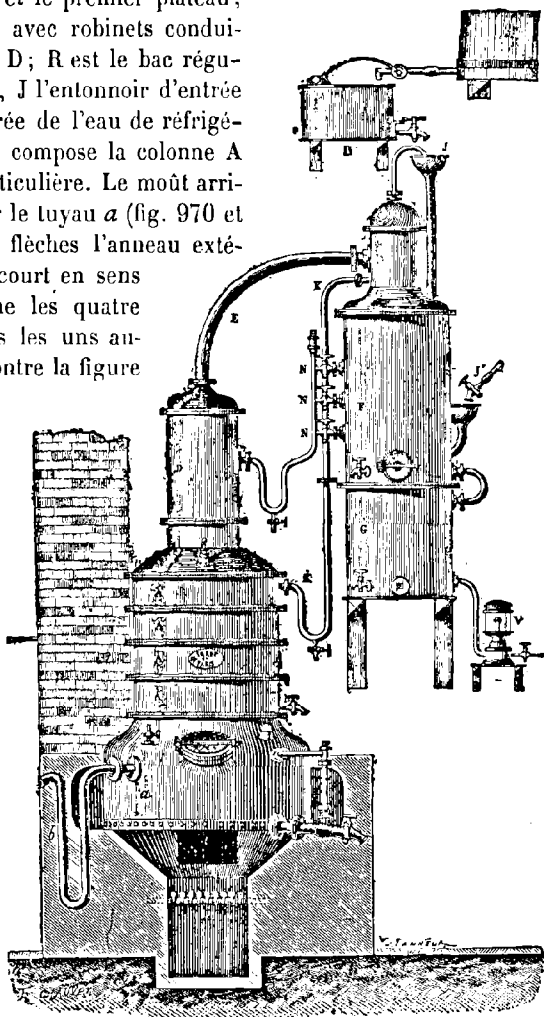


Fig. 969. — Appareil Égrot.

mais qui généralement ne fournissent que des alcools peu concentrés (43° à 60°). Ils conviennent surtout pour le travail de grandes masses de matières premières pour *alcools bruts* ou *flegmes*, qui généralement dans la distillerie même sont transformés en produits à haut degré par une nouvelle distillation, ou rectification, combinée avec une épuration physique ou chimique.

Les colonnes distillatoires des appareils SAVALLE sont chauffées au moyen de

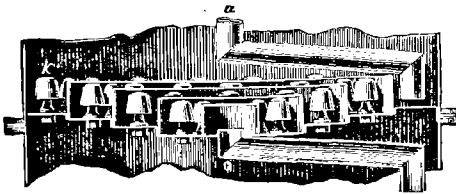


Fig. 970. — Plateau Égrot (coupe verticale).

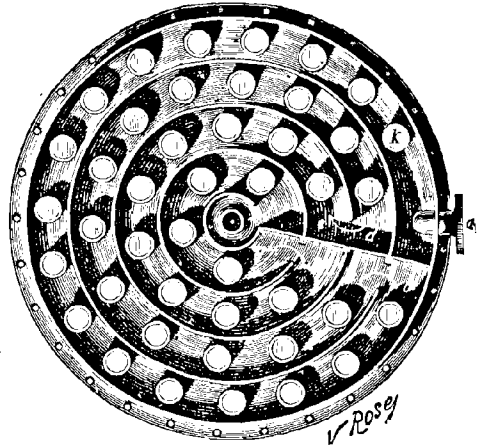


Fig. 971. — Plateau Égrot (plan).

vapeur introduite dans leur partie inférieure et dont l'afflux est réglé au moyen d'un appareil automatique. Elles se composent de plateaux rectangulaires, au nombre de 13 à 23, suivant la nature du liquide qui doit y être distillé. Chaque plateau (fig. 972 à 974) retient une certaine hauteur de moût réglée par un trop-plein, et comme ce dernier plonge dans le liquide du plateau inférieur (voy. la figure 973), les vapeurs plus ou moins alcooliques formées dans un tronçon de la colonne ne peuvent arriver au tronçon supérieur par le tube de trop-plein; elles s'échappent alors par des orifices longitudinaux s'élevant un peu au-dessus du niveau des trop-pleins, orifices qui sont recouverts de calottes longitudinales en forme de toits, dont les bords plongent dans le liquide recouvrant le plateau. Les vapeurs, avant de s'échapper, sont par suite forcées de passer à travers le liquide, où elles entretiennent l'ébullition et s'enrichissent un peu en alcool, avant de pénétrer dans le tronçon immédiatement supérieur, et ainsi de suite.

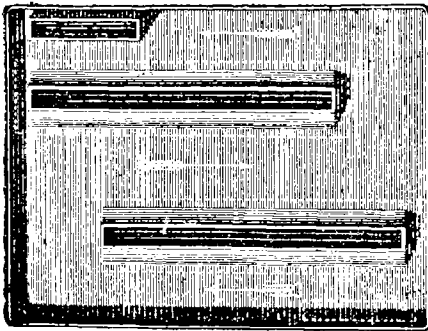


Fig. 972. — Plateaux des colonnes Savalle; plan.

Maintenant, supposons la colonne pleine de moût, c'est-à-dire chaque plateau recouvert jusqu'au niveau du trop-plein. La vapeur, qui arrive au bas de la colonne, porte à l'ébullition le moût contenu dans le tronçon inférieur; les vapeurs alcooliques faibles qui y sont ainsi produites passent dans le tronçon immédiatement supérieur, y provoquant à leur tour l'ébullition, s'enrichissent de l'alcool du moût qui s'y trouve et ainsi de suite de plateau en plateau, jusqu'à ce que les vapeurs, parve-

nues à la partie supérieure de la colonne, passent de celle-ci dans le réfrigérant. Le moût contenu dans les tronçons s'est appauvri successivement, celui du plateau inférieur ne renferme même plus du tout d'alcool (vinasse). On fait alors arriver d'autre moût à la partie supérieure de la colonne; ce moût descend de plateau en

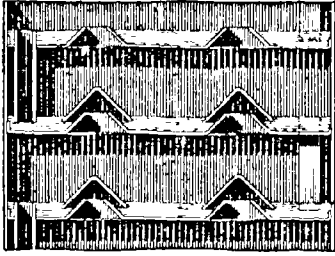


Fig. 973. — Plateaux des colonnes Savalle; coupe transversale.

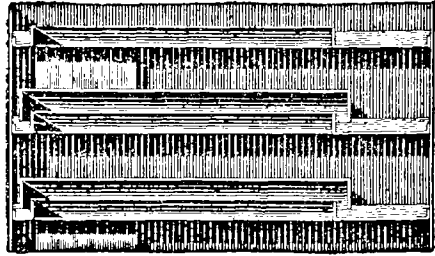


Fig. 974. — Plateaux des colonnes Savalle; coupe longitudinale.

plateau par les tubes de trop-plein, déplace celui qui s'y trouvait primitivement et force la vinasse épuisée du dernier tronçon à abandonner celui-ci. Les vapeurs alcooliques, dans leur mouvement ascendant de plateau en plateau, traversent donc du moût de plus en plus riche, tandis que ce liquide va au contraire en s'appauvrissant dans son mouvement en sens inverse. L'alimentation de l'appareil doit donc être réglée de façon que la quantité de moût introduite dans la colonne ne soit pas trop abondante et que son passage soit assez lent pour obtenir l'épuisement complet de la vinasse.

L'éprouvette par où s'écoule l'alcool condensé a pour principe l'écoulement différentiel, par un orifice donné, de liquides soumis à des pressions différentes. Cet appareil, muni d'un thermomètre et d'un alcoomètre, indique en même temps au distillateur la température, le degré, la vitesse d'écoulement de l'alcool, et, dans le cas où il est appliqué à un rectificateur, le moment où le produit doit être goûté, afin d'en opérer le fractionnement. L'alcool arrivant du réfrigérant par le tube B (fig. 975) emplit d'abord la tubulure C, autour du tube gradué F, baigne le robinet de dégustation D et monte pour se déverser graduellement par l'orifice d'écoulement pratiqué en F sur le tube gradué. Cet orifice est fixe pour un même appareil et se trouve, une fois pour toutes, réglé lors de la mise en marche; mais il doit nécessairement varier avec le débit des

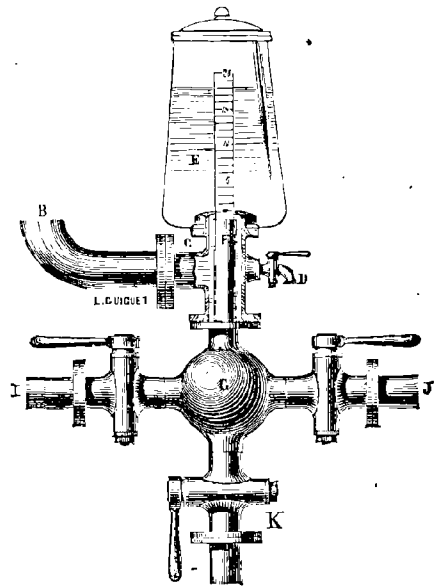


Fig. 975. — Éprouvette.

différents appareils, et, en se rappelant que pour un débit de 100 litres à l'heure, la section de l'orifice d'écoulement représente 15 mm<sup>2</sup>, on pourra facilement calculer la grandeur à donner à cet orifice pour chaque appareil. N'ayant qu'une section d'ouverture restreinte, le jet d'alcool ne peut passer en entier que si la pression l'y oblige. Le niveau du liquide s'étend alors dans l'éprouvette jusqu'au point où la pression qu'il exerce sur l'orifice d'écoulement devient assez forte pour faire débiter à l'orifice le volume d'alcool qui arrive. Le niveau du liquide de l'éprouvette subit ainsi des variations que l'on constate sur la graduation, dont chaque division correspond à un volume différent et indique la quantité d'alcool écoulée par heure. De l'éprouvette, les alcools se rendent dans un réservoir de distribution G, muni de trois robinets, au moyen desquels on opère le fractionnement des produits (lorsqu'il s'agit d'une rectification de flegmes). Le robinet K communique avec le réservoir destiné aux alcools mauvais goût; par I, on évacue les alcools secondaires et par J les alcools bon goût. En plongeant dans l'éprouvette un alcoomètre et un thermomètre, on pourra à chaque instant se rendre compte du degré et de la température de l'alcool qui passe à la distillation.

L'appareil représenté par la figure 976 est construit spécialement pour la *distillation des moûts de betteraves* ou de tout autre liquide clair. A, colonne distillatoire; B, brise-mousse, retournant à la colonne les mousses et les matières entraînées par le courant de vapeur et se rendant au chauffe-vin; C, chauffe-vin tubulaire; D, réfrigérant tubulaire à compartiments intérieurs; E, éprouvette graduée pour l'écoulement des flegmes; F, régulateur de chauffage de l'appareil; G, serpentín d'épreuve; H, second brise-mousse, où passent les vapeurs sortant du chauffe-vin pour se rendre au réfrigérant par le tube C; les mousses entraînées retournent à la colonne par le tuyau *s*; *i*, tuyau conduisant les vapeurs de chauffage de la soupape 1 du régulateur à la base de la colonne, où elles se jettent librement; *j*, tuyau de pression faisant communiquer la colonne avec le réservoir inférieur du régulateur; *kl*, tuyau conduisant les vapeurs alcooliques de la colonne au brise-mousse B et au chauffe-vin C; *m*, tuyau avec robinet à cadran pour l'alimentation des jus fermentés vers le chauffe-vin; *n*, tuyau d'eau froide pour le réfrigérant; *p*, tuyau conduisant l'alcool vers l'éprouvette E; *o*, tuyau conduisant l'alcool du condensateur au réfrigérant; *u*, tuyau pour l'écoulement de l'eau chauffée dans le serpentín d'épreuve; 1, soupape de vapeur de chauffage; 2, robinet à cadran pour les jus fermentés; 3, robinet du tuyau d'eau froide; 4, robinet des vapeurs sortant des vinasses pour se rendre au serpentín d'épreuve; 5, niveau d'eau du soubassement de la colonne; 6, robinet d'eau pure servant le serpentín d'épreuve.

Pour mettre l'appareil en marche, il faut : 1° emplir d'eau froide le réfrigérant D et de jus fermenté le chauffe-vin C et tous les plateaux de la colonne; 2° fermer les robinets d'alimentation d'eau (3) et de jus fermenté (2); 3° ouvrir le robinet de vapeur pour chauffer graduellement tous les plateaux de la colonne et chasser sans secousse l'air contenu dans le chauffe-vin et le réfrigérant; 4° lorsque l'alcool brut coule à l'éprouvette E, ouvrir le robinet d'eau du réfrigérant (3); puis peu à peu le robinet d'alimentation des jus fermentés (2); 5° chercher le point d'alimentation convenable des jus fermentés, pour que, d'une part, il ne soit pas trop fort et n'arrête pas la production de l'alcool à l'éprouvette, et pour que, d'autre part, l'alimentation soit assez forte pour maintenir au produit le degré alcoolique conve-



nable; c'est un point à déterminer une fois pour toutes, au moyen du robinet d'alimentation (2) et du cadran indicateur qui y est fixé; il faut pour réussir dans cette détermination que le réservoir à jus fermentés soit constamment plein au même niveau; 6° en commençant le travail et jusqu'à ce que les alcools arrivent la première

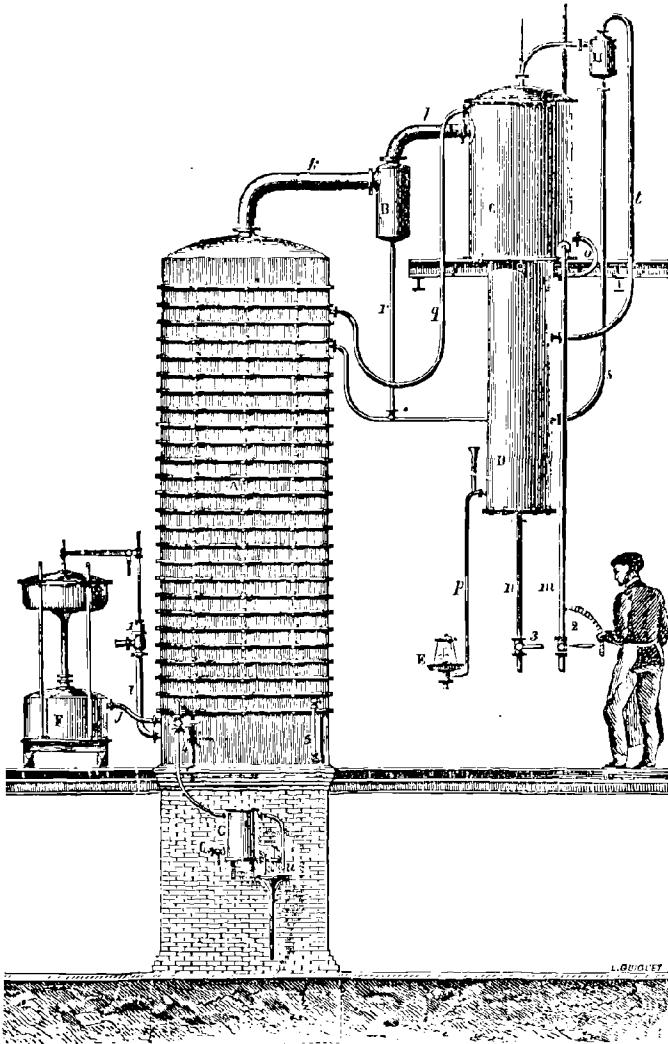


Fig. 976. — Appareil Savalle pour la distillation des moûts de betteraves.

fois à l'éprouvette, la vapeur de chauffage ne doit être donnée que modérément, ensuite le régulateur de vapeur fonctionne, et l'on n'a plus à s'en occuper; 7° pour terminer le travail, on arrête d'abord l'alimentation des jus fermentés, en fermant le robinet 2, puis, quelques instants après, on arrête la vapeur de chauffage; la colonne reste ainsi remplie de matières pour recommencer la distillation le jour suivant.

Dans l'appareil qui vient d'être décrit, le chauffage a lieu par introduction directe de la vapeur des générateurs à la base de la colonne. Mais, lorsqu'on distille des *moûts de mélasses de betteraves*, il faut éviter que les vapeurs d'eau viennent étendre la masse liquide des vinasses et augmenter, par suite, les frais d'évaporation lors du traitement de ce résidu pour sels potassiques. Pour obvier à ce grave inconvénient, SAVALLE a adopté un dispositif dans lequel les vapeurs produites par

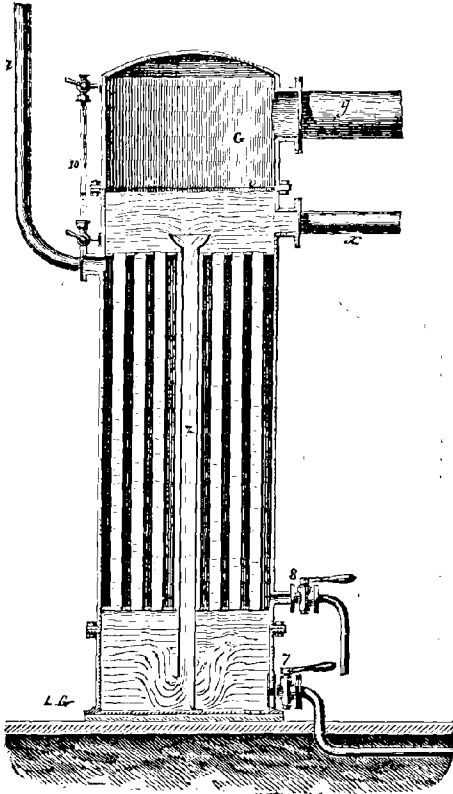


Fig. 977. — Système tubulaire pour le chauffage des colonnes à distiller les mélasses de betteraves.

chauffage, dans un système tubulaire, des vinasses sortant de la colonne, sont employées au chauffage de celle-ci. Ce dispositif établi à côté de la colonne distillatoire, est représenté en coupe verticale par la figure 977. Il fonctionne de la manière suivante : La vapeur des générateurs arrive du régulateur par le conduit *i* ; elle se jette autour de la paroi extérieure des tubes, cède son calorique à la vinasse contenue dans ceux-ci et sort condensée par le robinet 8, tandis que la vinasse, qui s'écoule continuellement par le tuyau *x*, vient remplir la série tubulaire et sort sans interruption par le robinet 7 ; les vapeurs produites par la vinasse se rendent dans la colonne distillatoire par le conduit recourbé *γ*. Un gros tube *z*, établi au milieu du faisceau tubulaire, aide la circulation de la vinasse, qui est élevée par l'ébullition à la partie supérieure des tubes et est ramenée, par l'entonnoir et le tube *z*, dans le réservoir inférieur. L'indicateur de niveau 10 permet de se rendre compte de la hauteur de la vinasse dans le réservoir G. L'appareil à distiller les moûts de mélasses de betteraves est représenté avec son système

de chauffage tubulaire G, par la figure 978 ; les explications données précédemment suffiront pour faire comprendre le rôle des autres parties de l'appareil.

Dans les Charentes, on se sert encore pour la *préparation du cognac* de simples alambics chauffés à feu nu, munis d'un chauffe-vin à la partie inférieure de la chaudière et quelquefois d'un petit rectificateur ; on procède à peu près de la manière suivante : On commence par introduire dans la chaudière 3 hectolitres de vin (ou de lies additionnées d'alcool d'industrie ; voy. p. 713) et la même quantité dans le chauffe-vin ; on chauffe et, après avoir recueilli 120 litres d'un premier liquide, appelé *premier brouillis*, on vide la chaudière et on y fait arriver le contenu du chauffe-vin, qu'on remplace immédiatement par une nouvelle quantité de vin ; on

chauffe de nouveau et on recueille encore 120 litres de *deuxième brouillis*, puis

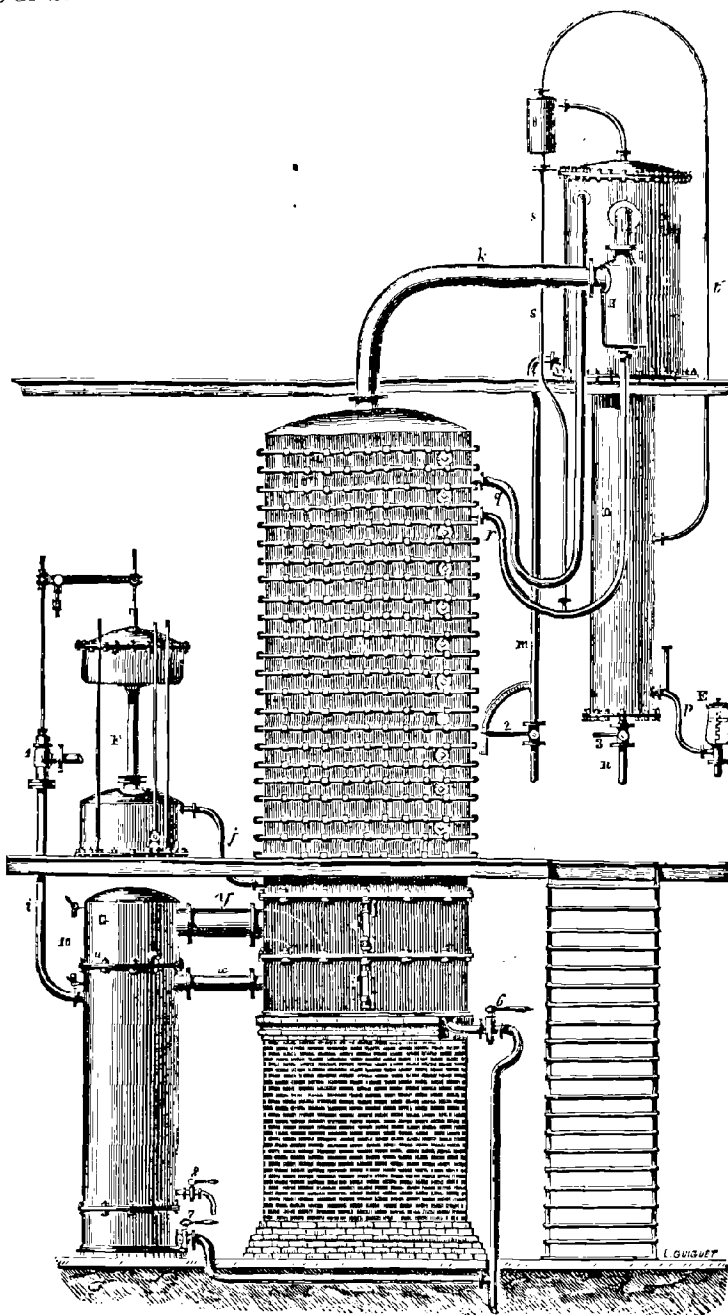


Fig. 978. — Appareil Savalle pour la distillation des mélasses de betteraves.

opérant comme il vient d'être dit on fait un *troisième brouillis*; enfin, on obtient

un *quatrième brouillis*, en redistillant les trois premiers préalablement introduits dans le chauffe-vin. On vide alors la chaudière et on charge le chauffe-vin avec tous les brouillis et de nouveau vin; on distille en mettant à part les trois premiers litres pour les ajouter aux brouillis futurs et on continue ainsi jusqu'à ce que le distillatum

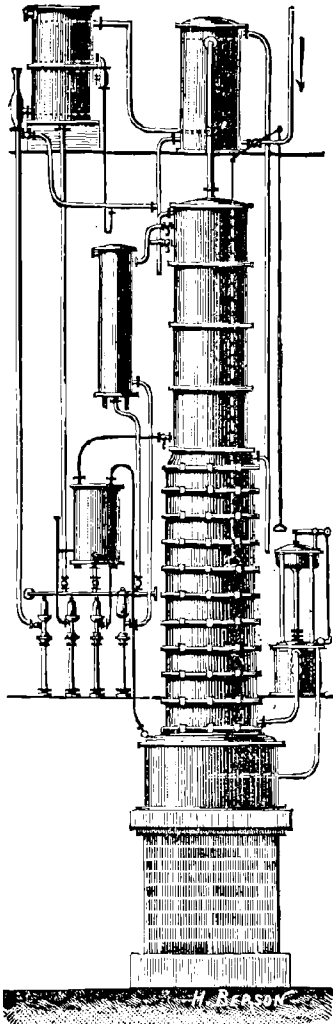


Fig. 979. — Appareil de E. Barbet.

résiste à la *preuve*. La preuve des distillateurs du pays de Cognac consiste à remplir aux deux tiers avec l'eau-de-vie à essayer une fiole longue et étroite et après avoir fermé avec le pouce le goulot de celle-ci, à lui imprimer une secousse brusque; suivant le nombre et la grosseur des bulles (ou bouclettes) qui montent, on juge de la force de l'eau-de-vie. L'eau-de-vie ainsi obtenue marque 60° à 68° centésimaux.

*Appareil de E. Barbet.* — Les flegmes marquant un degré alcoolique élevé exigent pour leur obtention une dépense de vapeur beaucoup plus grande (28 à 30 kg. par hectolitre) que les flegmes à bas degré et, étant très purs, ils ne donnent pas à la rectification un meilleur alcool que ces derniers qui ne coûtent par hectolitre que 10 à 15 kg. de vapeur. Si l'on veut obtenir un résultat industriel correspondant au sacrifice en vapeur, il faut lors de la distillation éliminer une grande partie des impuretés (produits de tête et produits de queue; voy. plus bas), et c'est ce que l'on peut faire à l'aide de l'appareil dû à E. BARBET. Dans cet appareil, représenté par la figure 979, les produits de tête sortent par l'éprouvette de gauche dans la proportion de 2 à 4 ou 6 p. 100; la seconde éprouvette donne l'épreuve de l'épuisement; la troisième sert à l'extraction des huiles amyliques; enfin, la quatrième donne l'alcool à 95° presque complètement débarrassé des produits impurs et dont la rectification ultérieure est ainsi rendue très facile et peu coûteuse. — Cet appareil peut aussi être employé avec beaucoup d'avantage dans la distillation des vins.]

#### Purification ou raffinage de l'alcool brut.

— [Les procédés actuellement à peu près les seuls en usage pour la purification de l'alcool brut sont la *rectification* et la *filtration sur le charbon*, opérations qui sont ordinairement pratiquées successivement et se complètent l'une l'autre.]

Dans le traitement de l'alcool brut par rectification, il se forme deux produits renfermant les substances qui altèrent la pureté du liquide brut : 1° les *produits de tête* qui passent au commencement de la rectification et se composent d'aldéhyde et d'éther acétique, et 2° les *produits* ou *alcools de queue*, qui passent après l'alcool,

et qui sont formés d'un mélange variable des alcools propylique, isobutylique, amylique, etc., mélange qui constitue ce que l'on désigne sous le nom de *fousel* ou *d'huile de fousel*. La formation du fousel doit être attribuée à des fermentations secondaires; avec de la levure pure, on peut même avec du jus de betterave obtenir un alcool bon goût. Mais il est à remarquer que le vin lui-même contient de l'huile de fousel. Pour l'eau-de-vie ordinaire, la teneur en fousel dépend de la nature de la matière première, du travail de celle-ci et du procédé de distillation.

BROCKAUS a expérimenté sur lui-même, les expériences sur les animaux ne pouvant pas fournir de résultats concluants, l'action des corps étrangers les plus importants de l'eau-de-vie de pommes de terre : aldéhyde, paraldéhyde, acétal, alcools propylique, isobutylique et amylique. 10 gouttes d'aldéhyde dans 400 gr. d'eau offraient une saveur repoussante et brûlante; une forte sensation de chaleur sur la langue et dans la gorge, un arrière-goût repoussant, impossible à faire disparaître en buvant beaucoup d'eau, une toux intense, un sentiment de suffocation, des nausées, une douleur brûlante dans l'estomac, de fréquentes éructations avec saveur caractéristique de l'aldéhyde, de la chaleur à la tête et des palpitations de cœur, tels sont les phénomènes se produisant à la suite de l'ingestion de ce mélange d'aldéhyde et d'eau, mais qui au bout d'une heure environ avaient disparu. Les effets de 10 gouttes d'aldéhyde dans du vin furent moins désagréables. Les expériences avec l'alcool amylique et les autres éléments de l'huile odorante permettent de conclure que les corps étrangers des eaux-de-vie de pommes de terre ordinaires jouent un rôle essentiel dans le développement des maladies des ivrognes. Les symptômes de l'alcoolisme apparaissent, il est vrai, de la manière la plus rapide et la plus intense par l'abus de mauvaise eau-de-vie, mais les solutions d'alcool éthylique pur, comme nous en avons dans la bière et le vin, produisent aussi — ingérées pendant longtemps avec excès — un mauvais effet sur la santé de l'homme, et d'autant plus rapidement et à un degré d'autant plus intense que la solution de l'alcool est plus concentrée.

LABORDE (1888) et STRASSMANN (1888) considèrent l'huile de fousel comme très nuisible, ZUNTZ (1889) réfute cette opinion. Suivant HAYDUCK (1889), parmi 38 échantillons d'alcools de pomme de terre analysés, le plus pauvre en fousel en contenait 0,02 p. 100, le plus riche 0,42 p. 100 (rapporté à l'alcool à 100 p. 100). 10 des échantillons analysés contenaient jusqu'à 0,1 p. 100 de fousel, 10 entre 0,1 et 0,2 p. 100, 11 entre 0,2 et 0,3 p. 100, 7 entre 0,3 et 0,4 p. 100. Les quantités de fousel rapportées à l'eau-de-vie à 33,5 p. 100 s'établiraient de la manière suivante : 10 échantillons d'une pareille eau-de-vie contiendraient jusqu'à 0,03 p. 100 de fousel, 10 de 0,03 à 0,06 p. 100, 11 de 0,06 à 0,1 p. 100 et 7 de 0,1 à 0,13 p. 100. Parmi 9 échantillons d'alcools de grains analysés, il y en avait un qui offrait une teneur en fousel beaucoup plus faible que les autres. C'était un alcool brut très riche à 94 p. 100 en vol. et qui contenait 0,2 p. 100 d'huile de fousel. Dans les 8 autres échantillons analysés, la teneur en fousel, rapportée à l'alcool à 100 p. 100, oscillait à peu près entre 0,4 et 0,6 p. 100. Il résulte de ces chiffres que l'alcool de grains préparé dans les distilleries est en général beaucoup plus riche en fousel que l'alcool de pommes de terre. Les expériences de HAYDUCK montrent en outre qu'en général l'alcool contient d'autant moins d'huile de fousel que sa richesse alcoolique centésimale est plus grande. La teneur moyenne en fousel des

échantillons analysées s'élevait, jusqu'à une richesse en alcool de 90 p. 100 incluse, à 0,25 p. 100, celle des échantillons dont la richesse alcoolique dépassait 90 p. 100 n'était que de 14 p. 100. Deux échantillons de moût ont donné 0,25 et 0,31 p. 100 d'huile de fousel (rapporté à l'alcool à 100 p. 100), tandis que l'alcool brut n'en contenait que 0,1 à 0,2 p. 100, de sorte qu'une grande partie de l'huile de fousel contenue dans le moût ne passe pas dans l'alcool brut. Il résulte de là que l'alcool brut, la distillation étant bien conduite, peut être obtenu dans un état de pureté déjà très grande. Ce produit, même s'il ne renferme que peu de fousel, possède toujours une odeur très désagréable, mais qui n'est pas due seulement au fousel proprement dit, d'autres substances y contribuant aussi. L'odeur désagréable de moût qu'offre l'alcool de pommes de terre doit être attribuée à certaines substances volatiles qui proviennent de la matière première et se trouvent dans l'alcool en quantité extrêmement faible, impossibles à déterminer, mais qui cependant sont la principale cause de l'odeur désagréable de l'alcool brut.

*Rectification.* — [La figure 980 représente la vue en élévation d'un rectificateur SAVALLE, dont voici la légende explicative :

A, chaudière en cuivre ou en tôle, munie intérieurement d'un serpentин chauffeur et destinée à recevoir l'alcool à rectifier; B, colonne à diaphragmes où s'effectuent des distillations multiples; C, condenseur analyseur tubulaire, dont la fonction est de retourner à l'état liquide, vers la colonne B, les deux tiers des vapeurs alcooliques, et de laisser passer l'autre tiers (dont le degré est élevé) au réfrigérant; D, réfrigérant, qui liquéfie et refroidit l'alcool rectifié; E, régulateur automatique de chauffage; F, éprouvette pour l'écoulement de l'alcool rectifié, indiquant le volume écoulé par heure; G, dôme de vapeur pour servir, à la fin des opérations, à la séparation et à l'élimination des huiles essentielles lourdes; H, réservoir à eau froide alimentant par le tube *k* le réfrigérant et le condenseur et muni du trop-plein *o*; I, réservoir à alcool brut, où sont renvoyés aussi les alcools secondaires; *g*, tuyau conduisant les vapeurs alcooliques de la colonne au condenseur; *h*, tube de retour pour les alcools faibles; *j*, tube pour communiquer la pression au régulateur; *l*, conduite des vapeurs de chauffage; *m*, trop-plein des eaux chaudes; *n*, tuyau pour charger d'alcool brut la chaudière A; 1, robinet du régulateur à vapeur; 2, sortie des eaux de condensation de la vapeur de chauffage; 3, robinet double servant à vider et à emplir la chaudière A; 4, robinet régulateur pour l'eau de condensation; 5, robinet d'écoulement des alcools secondaires; 6, robinet d'écoulement des éthers; 7, robinet d'écoulement des alcools bon goût; 8, reniflard pour empêcher l'écrasement de l'appareil; 9, trou d'homme pour visiter le serpentин de chauffage de la chaudière; 10, 10', 10'', niveaux d'eau indiquant le volume de liquide contenu dans la chaudière; 11, thermomètre indiquant les différentes phases de l'opération et le moment où il faut la terminer en soutirant les huiles lourdes.

L'opération de la rectification est conduite de la manière suivante : On commence par saturer exactement les acides contenus dans l'alcool brut; à cet effet, on y ajoute de la chaux vive, de la potasse perlasse et du blanc d'Espagne bien lavé, dans des proportions qui varient nécessairement avec le degré d'acidité de l'alcool; 50 gr. de chaux par hectolitre sont en général suffisants pour les alcools de betteraves. L'alcool étant saturé et ramené avec de l'eau à 40 ou 50 degrés, dans le cas où il marque plus de 50 degrés, on le charge dans la chaudière A, puis on fait arriver la

vapeur, après avoir ouvert le robinet de purge n° 2; quand le contenu de la chau-

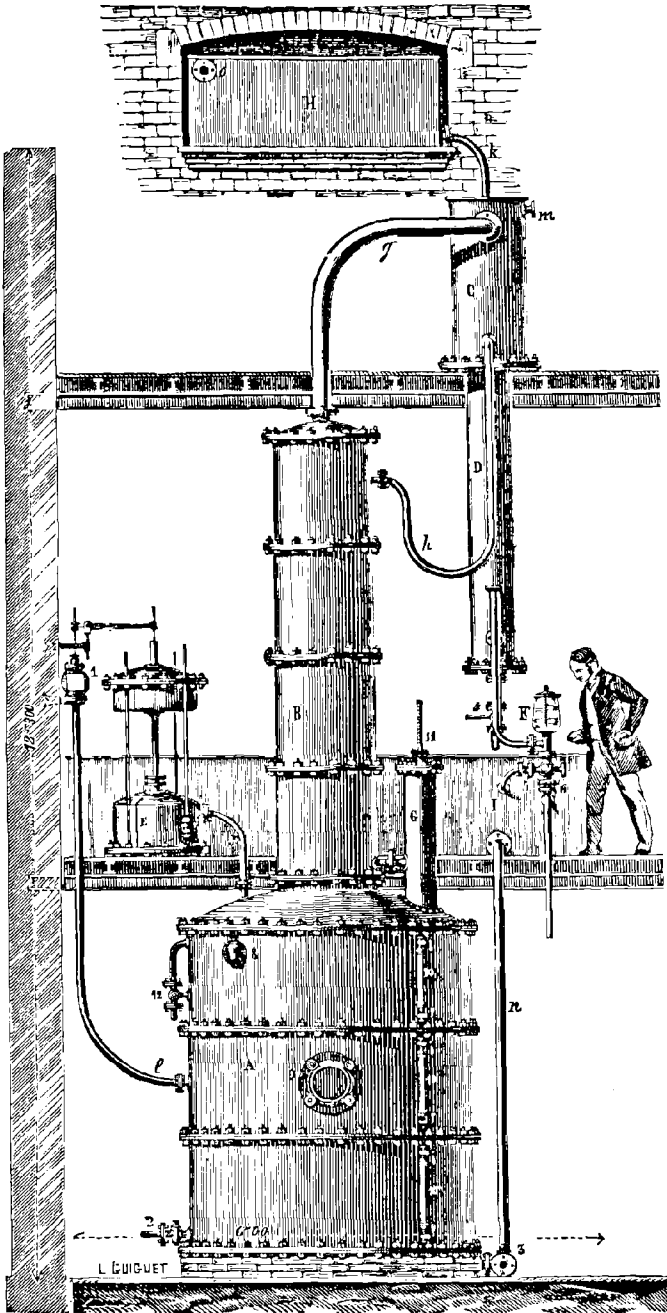


Fig. 980. — Rectificateur Savalle.

dière est en ébullition, on ferme à moitié le robinet de vapeur, puis on ouvre com-

plètement le robinet d'eau de condensation n° 4. Les vapeurs alcooliques sont alors condensées en C et retournent à l'état liquide par le tuyau *h*, pour garnir successivement tous les plateaux de la colonne B. Dès que tous les plateaux sont garnis d'alcool, le régulateur de vapeur commence à fonctionner, on diminue alors l'arrivée de l'eau froide dans le condensateur C, de façon à ne plus condenser que les deux tiers de la vapeur arrivant en C; l'autre tiers se rend dans le réfrigérant D et de là dans l'éprouvette E. Les premiers produits marquent 94 degrés, ils sont très étheriques, d'une odeur acre, forte, et généralement d'une couleur verte; on les fait écouler par le robinet n° 6 dans le réservoir aux produits de mauvais goût, tant qu'ils sont imprégnés de cette odeur piquante; on obtient ainsi 3 p. 100 de l'alcool soumis à la rectification. L'alcool s'épure ensuite graduellement, il est d'une qualité supérieure au premier; on le désigne sous le nom de *moyen-goût*, et on le réunit, en ouvrant le robinet n° 5, aux alcools bruts de l'opération du lendemain; après commence, par le fractionnement, le trois-six *bon goût*, qui se reconnaît à sa neutralité, sa douceur et sa limpidité; il continue jusqu'à la fin de l'opération. Quand le thermomètre posé sur le dôme G marque 99° à 100°, on déguste le produit dans l'éprouvette F, et on le fractionne en le renvoyant au réservoir à alcool moyen-goût, aussitôt que l'on observe que sa qualité diminue. Puis, aussitôt que le thermomètre monte à 101°, on fait cesser la production de l'alcool à l'éprouvette F, en ouvrant complètement le robinet d'eau de condensation n° 4. Cette condensation a pour effet de maintenir l'alcool à fort degré dans le condensateur C et dans la partie supérieure de la colonne, pour empêcher ces parties de s'imprégner d'huiles essentielles. Enfin, quand le thermomètre est à 102°, le liquide contenu dans la chaudière est épuisé d'alcool. On ouvre alors le robinet de vidange de la chaudière (n° 3), puis le robinet n° 12 à trois ouvertures, afin de mettre en communication la colonne et le réservoir aux huiles. Enfin, on ferme immédiatement après le robinet de vapeur de chauffage; comme la pression n'est pas maintenue dans la colonne B, les plateaux se vident successivement de haut en bas sur le plateau inférieur, qui communique par le robinet n° 12 avec le réservoir à mauvais goût; à cette période de l'opération, les plateaux de la colonne ne contiennent plus que des huiles essentielles et de l'alcool mauvais goût, que l'on réunit aux produits éthers du début de la rectification. En admettant, comme on l'a dit plus haut, que la chaudière soit chargée de flegmes à 50°, l'opération commence lorsque le thermomètre marque 85°, et elle est terminée dès que la température s'élève à 102°, c'est-à-dire lorsqu'il ne reste plus d'alcool dans l'eau contenue dans la chaudière.

Dans les nouveaux appareils rectificateurs de SAVALLE, la colonne B est *rectangulaire*, afin que l'on puisse établir sur chaque plateau, au moyen de cloisons longitudinales, une circulation de l'alcool condensé représentant plusieurs fois la longueur du plateau, avant que le liquide descende sur le plateau inférieur. En outre, le chauffage de la chaudière s'opère au moyen de vapeurs d'échappement des machines de la fabrique et qui circulent dans un serpentín spécial. Mais comme le volume et la température de cette vapeur ne sont pas constants, le chauffage est complété par une admission de vapeur directe, circulant dans un autre serpentín, dans lequel elle ne peut entrer que lorsque la pression de la vapeur alcoolique dans l'appareil est inférieure à celle à laquelle s'ouvre la valve du régulateur de vapeur E (fig. 980.)

D'après HECKMANN (1887), il est avantageux pour la rectification de l'alcool (de



l'éther, du benzène, etc.) de disposer les condensateurs tubulaires verticaux de façon qu'ils soient traversés de bas en haut par les vapeurs et de haut en bas par l'eau de réfrigération, comme le montre la figure 981. Le liquide condensé dans les tubes se meut par conséquent en sens opposé à la direction des vapeurs, mais dans la même direction que le liquide réfrigérant, de sorte que les vapeurs pénétrant chaudes dans le condensateur rencontrent d'abord le liquide formé relativement chaud et lorsqu'elles abandonnent le condensateur elles sont refroidies par les parois des tubes, qui sont complètement dépourvues de liquide. Par l'action des vapeurs chaudes qui lors de leur entrée dans le condensateur viennent se mettre en contact avec le liquide relativement chaud, une partie de ce dernier est de nouveau vaporisée et par suite soumise à une déphlegmation. Pour accroître encore cette action, on a établi au-dessous du condensateur proprement dit une chambre *d*, dans laquelle descendent les tubes réfrigérants prolongés par en bas. Les vapeurs pénètrent par *A* dans cette chambre *d* et enveloppent d'abord la partie inférieure des tubes *a*, en chauffant à leur propre température le liquide retombant dans les tubes, ce qui volatilise de nouveau l'alcool liquéfié contenu dans le liquide. Elles pénètrent ensuite dans les tubes par leur partie inférieure, se mêlent avec l'alcool que leur chaleur a volatilisé et arrivent dans une chambre *f*, qui peut être munie d'un tamis, puis elles abandonnent en *B* le condensateur, pour se rendre au réfrigérant. L'eau de réfrigération entre par *c* dans l'espace *g* qui se trouve au-dessus de *n*, entoure d'abord la chambre *f* et s'écoule ensuite dans la chambre *h* par les petites ouvertures annulaires du fond *n* entourant les tubes *a*, pour se rendre finalement, par des ouvertures semblables du fond *v*, dans la chambre *i*, d'où elles sortent en *D* par le tube *l*. Le liquide condensé, qui se rassemble dans l'espace *d*, se rend par l'ajutage *F* à la colonne.

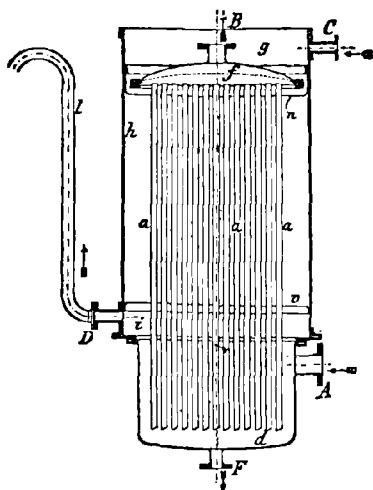


Fig. 981. — Condensateur tubulaire de Heckmann.

Dans le dispositif de SCHWARZ (1890), les vapeurs d'alcool dégagées dans la chaudière montent dans les fonds *a* (fig. 982), inclinés tantôt d'un côté, tantôt de l'autre, et entourés d'eau de réfrigération; dans ces fonds se précipitent les produits de queue, qui sont ramenés vers la chaudière *K* par les tubes *b* et *c*. Les vapeurs dépouillées de ces produits passent dans le tube *D*, contournent la caisse *C*, par laquelle elles sont chauffées, au moyen de la vapeur d'eau, qui y est introduite, et elles arrivent finalement par le tube *Z* dans un condensateur, où elles sont forcées, par les fonds *n*<sup>1</sup>, *n*<sup>2</sup> et *n*<sup>3</sup>, de descendre et de monter deux fois à travers les tubes *g*, entourés d'eau, avant de sortir par *O* du condensateur.

[Les appareils rectificateurs à marche intermittente, comme ceux qui viennent d'être décrits, ne sont pas sans présenter, si parfait que soit leur fonctionnement, certains inconvénients, dont les plus importants sont une perte de temps et d'alcool et une dépense inutile de combustible. Ces inconvénients sont évités par l'emploi

du procédé imaginé par E. BARBET. Dans ce procédé, on sépare d'abord tous les produits impurs plus volatils que l'alcool ou *produits de tête* et ensuite les produits moins volatils ou *produits de queue* (voy. p. 728). Grâce à cette division du travail, chacune des deux opérations a pu être rendue *continue*, et c'est l'ensemble des deux appareils solidaires, l'épurateur d'une part et le rectificateur proprement dit de l'autre, qui constituent le *rectificateur continu* système BARBET.

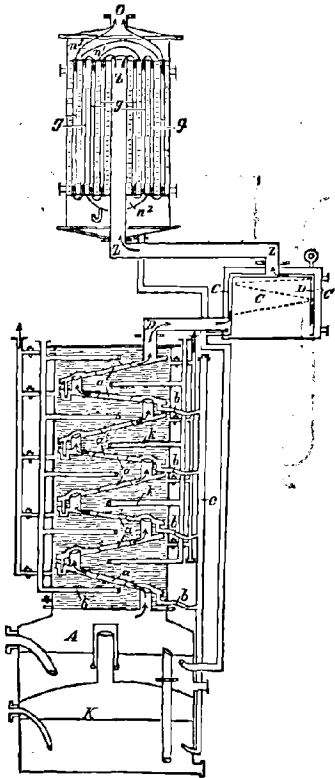


Fig. 982. — Appareil de Schwarz.

L'épurateur, dont le rôle spécial est d'éliminer tous les produits de tête (éthers, aldéhydes, etc.), consiste en une colonne formée d'un certain nombre de tronçons à plateaux A (fig. 983), surmontés de quelques tronçons supplémentaires, destinés à concentrer les éthers et à retenir les vapeurs d'alcool pur. Cette concentration se fait au moyen du condenseur B, dont la rétrogradation produit l'enrichissement méthodique des éthers. Ceux-ci passent au réfrigérant C et de là dans l'éprouvette P. Les flegmes soumis à cette distillation spéciale arrivent au bas de la colonne complètement dépouillés de leurs éthers et ils se rendent ensuite par un grand siphon dans le rectificateur. Les flegmes bruts, avant d'entrer dans la colonne de l'épurateur, sont chauffés automatiquement à l'ébullition dans le récupérateur R, au moyen de la chaleur des vinasses bouillantes sortant du bas du rectificateur G. On réalise ainsi une notable économie de combustible. Le chauffage de l'épurateur est réglé automatiquement au moyen de l'appareil N. La seconde opération a lieu dans le rectificateur proprement dit, dont la disposition est analogue à celle de l'épurateur. Les flegmes épurés bouillants

entrent en haut des tronçons d'épuisement G. Ils descendent de plateau en plateau, s'appauvrissent graduellement et arrivent au bas complètement épuisés d'alcool. Le soubassement est muni d'un barboteur de vapeur et d'un siphon pour la sortie des vinasses, qui passent par le récupérateur R avant d'aller à l'égout. Les vapeurs alcooliques de plus en plus riches montent dans la colonne G, où elles achèvent leur affinage et leur rectification, grâce à la rétrogradation du condenseur H. L'alcool pur se rend au réfrigérant K, puis à l'éprouvette R.

Comme on le voit sur la figure 983, les réfrigérants C et K de l'épurateur et du rectificateur sont établis au même étage que les condenseurs E et H. Cette disposition a pour but de régulariser d'une façon absolue le coulage des appareils, malgré les légères variations de niveau qui peuvent survenir dans le réservoir d'eau. On sait que lorsque l'eau baisse dans ce dernier, l'afflux de l'eau au condenseur diminue et le coulage à l'éprouvette augmente. BARBET interpose un robinet à l'entrée de l'alcool dans l'éprouvette et règle ce robinet de façon à avoir le coulage horaire qu'il

désire. L'excédent d'alcool remonte dans le tuyau jusqu'à la bouteille d'air, et là il trouve un tuyau de trop-plein qui le descend au tuyau de rétrogradation, c'est-à-dire que cet excédent rentre dans l'appareil. Si le reflux du condenseur vient à diminuer, l'excédent de l'alcool du réfrigérant augmente dans la même proportion (le coulage étant rendu invariable), et cette augmentation d'excédent vient parfaire le volume du reflux, qui reste égal à ce qu'il était auparavant. De cette façon, la proportion du liquide laveur des vapeurs alcooliques reste constante par rapport à celles-ci, ce qui leur donne un raffinage toujours égal. Au rectificateur, BARBET réduit le coulage de l'éprouvette R à un volume extrêmement restreint; mais ensuite il prélève en P un certain volume de liquide alcoolique qu'il dit *pasteurisé*. On remarque, en effet, que l'alcool soutiré en cet endroit et refroidi au réfrigérant L est vieilli comme l'est le vin qui a été soumis au chauffage suivant le procédé indiqué par PASTEUR. Cet alcool est d'une pureté remarquable; il ne contient plus trace de produits de tête. Ce phénomène provient de ce que l'alcool de la rétrogradation, déjà suffisamment pur lui-même, vient d'être soumis sur les plateaux supérieurs à une violente ébullition, qui en a expulsé les traces d'impuretés qui pouvaient y subsister. Le degré alcoolique est aussi élevé qu'à l'autre éprouvette. Enfin, le petit réfrigérant E sert pour constater le degré d'épuisement des vinasses et l'autre réfrigérant D pour l'extraction continue des huiles amyliques. BARBET a en effet remarqué que ces huiles se concentrent surtout vers les plateaux d'épuisement *b, b* et qu'il est indispensable d'en régler une extraction continue pour éviter l'accumulation. Cette extraction permet aussi de régler l'alimentation en flegmes de l'appareil; en effet, si le degré alcoolique de ces

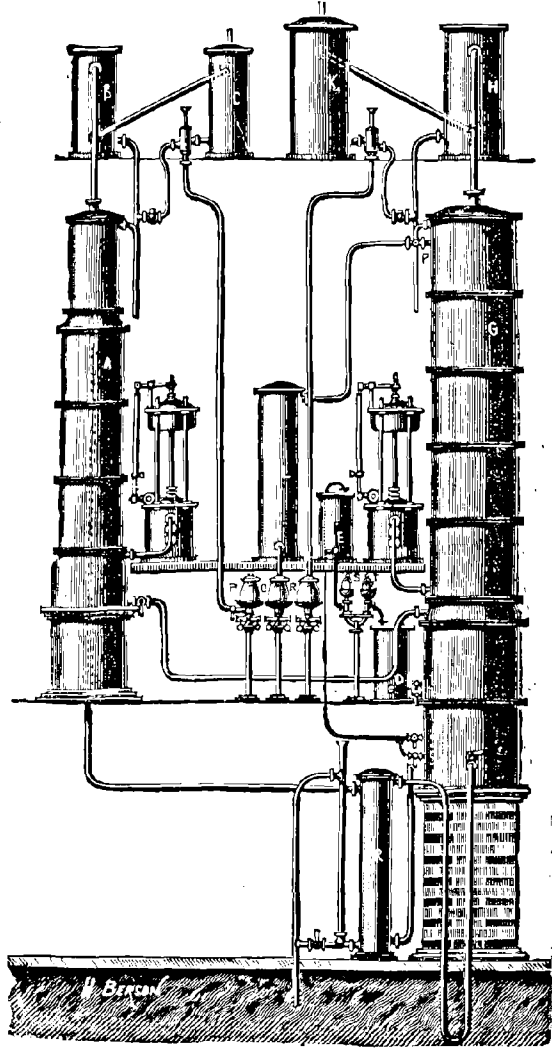


Fig. 983. — Rectificateur continu de E. Barbet.

Fig. 983. — Rectificateur continu de E. Barbet.

huiles tend à baisser au-dessous de 50°, cela indique que l'appareil n'est pas assez alimenté; si le degré monte au contraire, l'alimentation est trop forte; l'ouvrier se base donc sur cette indication très précise pour ouvrir plus ou moins le robinet d'alimentation.

E. BARBET a également imaginé un appareil permettant d'effectuer *en une seule opération et d'une façon continue la distillation et la rectification* des moûts fermentés de betteraves et de mélasses<sup>1</sup>.]

*Filtration de l'alcool brut sur le charbon.* — Le produit qui doit être filtré ne doit pas contenir plus de 25 à 40 p. 100 d'alcool; s'il est plus fort il faut le diluer. Le charbon le plus convenable pour la filtration de l'alcool brut est le charbon de bois de peuplier ou de sapin, sous forme de poudre et de petits fragments.

D'après les expériences de GLASENAPP (1898), l'action du charbon est surtout chimique, une petite portion de l'alcool éthylique et des alcools des huiles de fousel étant d'abord transformée par l'oxygène de l'air absorbé par le charbon en aldéhydes ou cétones et celles-ci en acides gras; une partie de ces dernières forme avec les alcools des esters qui par leur odeur et leur goût donnent de la finesse au filtratum et constituent le bouquet de l'eau-de-vie filtrée, bouquet qui atténue et masque en partie la saveur et l'odeur désagréables de la portion beaucoup plus grande des huiles de fousel qui est passée inaltérée dans le filtratum. La teneur en aldéhyde de l'eau-de-vie filtrée n'est que très peu plus élevée que celle de l'eau-de-vie non filtrée, si cette dernière est pauvre en aldéhyde; avec l'alcool brut riche en aldéhyde, la filtration produit une diminution de la teneur en aldéhyde; on ne peut donc pas considérer comme défavorable l'action chimique de la filtration de l'eau-de-vie sur le charbon; elle est au contraire, par suite de la formation de substances à odeur et à saveur plus fines, extrêmement favorable.

L'alcool retiré par distillation dans un courant de vapeur d'eau du charbon devenu inactif ne se distingue de l'alcool brut primitif que par sa teneur plus grande en esters et aldéhyde, tandis que la teneur en huiles de fousel semble être à peu près la même ou n'avoir subi qu'une augmentation peu importante. Le charbon n'absorbe pas ou seulement dans une très faible mesure les huiles de fousel de l'alcool brut, son action absorbante se fait plus sentir sur les produits que lui-même a formés par oxydation, c'est-à-dire sur les aldéhydes et les esters. On ne peut donc pas, d'après cela, considérer le charbon, comme on le fait habituellement, comme un agent d'élimination des huiles de fousel; il s'agit plutôt d'une *amélioration du goût* produite par action chimique. Il est nuisible, avant la filtration de l'alcool, d'éliminer l'air du charbon au moyen d'un traitement par la vapeur, parce qu'on a exagéré la formation d'aldéhyde par le charbon et que surtout on enlève ainsi à ce dernier son élément actif. On devrait au contraire recommander, après chaque revivification au moyen de la vapeur d'eau surchauffée, de rendre le charbon actif en le faisant traverser par un courant d'air sec. Lors de la rectification subséquente à la filtration, les substances à odeur agréable qui se sont formées pendant cette dernière opération sont éliminées presque complètement, non à l'avantage du produit, et passent partie dans les produits de tête, partie dans l'huile de fousel. Si, comme on le fait souvent pour la préparation des *eaux-de-vie les plus fines*, on soumet à une deuxième fil-

1. Voy. M. BÜCHELER et L. GAUTIER, *Manuel de distillerie*, p. 467.

tration sur le charbon l'esprit filtré et rectifié (alcool fin) après l'avoir transformé en eau-de-vie, l'amélioration du goût ainsi obtenue est également due à la formation d'esters, par conséquent à l'activité chimique du charbon, puisque dans ces cas l'action absorbante est sans but. Comme alors les esters se forment aux dépens de l'alcool éthylique en quantité d'autant plus grande que les esprits sont mieux rectifiés, et que les alcools supérieurs (huiles de fousel) du produit brut participent aussi à la formation du bouquet, on pourrait par une deuxième filtration de l'esprit contenant encore de faibles quantités de fousel, obtenir des nuances de goût, que ne peut pas fournir l'esprit le plus fin. On pourrait se demander si, eu égard à la finesse de goût du produit, il est convenable, dans le cas où l'on a l'intention d'effectuer une deuxième filtration de l'eau-de-vie, d'employer pour cela l'esprit le plus pur complètement dépouillé des alcools supérieurs. C'est à peine s'il est besoin de mentionner qu'il ne peut s'agir ici que de quantités tout à fait minimes de ces alcools. Comme le but de la première filtration, qui est de séparer une partie des huiles de fousel, n'est pour ainsi dire pas du tout atteint et que les esters produits ne passent dans l'esprit qu'en quantité extrêmement minime, cette première filtration pourrait aussi être complètement supprimée et remplacée par une filtration succédant à la rectification, ce qui se fait parfois en Russie. Comme pour la bière, il n'existe aucun moyen objectif permettant d'apprécier la qualité de l'esprit ou de l'eau-de-vie rectifiés et ensuite filtrés sur le charbon, ce n'est que par la *dégustation* que l'on peut se fixer sur ce point. L'esprit le mieux rectifié, filtré ensuite sur le charbon sous forme d'eau-de-vie, peut d'après le procédé de RÖSE donner une augmentation de volume de la couche de chloroforme qui le fasse qualifier d'esprit brut, malgré l'amélioration incontestable de son goût. Vouloir produire les sortes d'esprits les plus fines uniquement par rectification de l'alcool brut ne présente aucune chance de réussite, parce qu'ici la formation des substances constituant le bouquet est exclue; il faudrait pour cela que l'alcool brut contint déjà des esters.

D'après SAND (1901), l'obtention d'une quantité d'esprit *bon goût* aussi grande que possible offre pour le fabricant d'alcool une importance particulièrement grande, car la valeur commerciale des esprits *mauvais goût*, des produits de tête et des produits de queue est bien moindre. La possibilité de retirer de l'alcool brut une quantité relativement grande d'alcool bon goût est, on le comprend, d'autant plus grande que le produit brut contient moins d'éléments étrangers ou que ces derniers peuvent être séparés plus facilement et plus complètement. C'est ce qui a donné l'idée de soumettre l'alcool brut à une épuration préalable, avant de procéder à sa rectification. La filtration sur le charbon de bois du produit brut étendu préalablement à 45-48 p. 100 remplit parfaitement ce but.

La *filtration* de l'alcool brut est pratiquée dans des cylindres verticaux en tôle de 80 à 100 cm. de diamètre, avec 4 à 6 m. de hauteur, et munis un peu au-dessus de leur fond d'un double fond perforé recouvert d'une toile et au-dessus duquel se trouve un trou d'homme pour l'extraction du charbon épuisé. Une autre ouverture ménagée dans le couvercle sert pour le chargement des filtres avec le charbon. Plusieurs cylindres sont réunis en une batterie de 5 à 10 éléments et mis en communication au moyen de tuyaux, de façon que l'alcool brut puisse traverser successivement les différents filtres. L'alcool pénètre dans un premier filtre par sa partie inférieure, puis traverse le charbon et, sortant par un tuyau vertical qui part de la



trouve au-dessus du réservoir, où leur contenu doit être déversé et vidés dans ce réservoir. De ce dernier, l'alcool brut coule par pente naturelle dans le vase mesureur et arrive également par pente naturelle, après avoir été mesuré, dans le bassin collecteur qui est établi à un niveau plus bas que le vase mesureur. De ce dernier la pompe à vapeur 1 le refoule dans les deux réservoirs à alcool brut, d'où la quantité nécessaire pour la journée est envoyée par la pompe 2 dans le bac, où elle doit être diluée avec de l'eau à 42 p. 100 environ, et ensuite par une autre pompe dans le filtre à pression établi à un niveau supérieur. De ce filtre, l'alcool brut dilué coule naturellement dans les filtres à charbon et ensuite par l'éprouvette dans un réservoir collecteur, qui, dans l'espace de 24 heures, se remplit une fois d'alcool filtré; son contenu, de 300 hectolitres environ, réchauffé pendant ce temps au moyen de serpentins à vapeur perdue, constitue une charge pour la chaudière à rectification, opération qui est maintenant pratiquée. De l'éprouvette, l'alcool bon goût coule par les compteurs, d'où il est réparti dans différents réservoirs, le distillatum étant d'abord dirigé dans les réservoirs à fousel et ensuite, dès que commence la période d'alcool bon goût, dans les récipients destinés à recevoir ce dernier.

Indépendamment de la rectification et de la filtration, il a été proposé pour l'épuration de l'alcool brut un grand nombre d'autres procédés, dont la plupart n'ont pas été adoptés par la pratique : BANG et RUFFIN (1887) emploient pour l'absorption des impuretés de l'alcool un hydrocarbure (densité 0,820) extrait du pétrole, BODLÄNDER (1887 et 1889) le carbonate de potasse, SCHWITT (1890) le carbonate de potasse et l'éther de pétrole, ROUZAN (1887) le chlorure de chaux, GODEFROY (1888) la poudre de zinc et le chlorure de chaux, HOLTZ (1887) la liqueur de Fehling, HÖFER (1888) le peroxyde de manganèse. — L'épuration de l'alcool au moyen de l'électricité est sans aucun avenir.

L'emploi multiple de la vapeur dans les fabriques et les raffineries d'alcool est recommandé par PICK (1901). Si l'on observe la voie que suit la quantité de chaleur apportée à l'alcool brut (200 kg. de vapeur par hectolitre d'alcool), on voit qu'une partie s'échappe du serpentin sous forme d'eau de condensation et sa chaleur est en majeure partie utilisée pour le chauffage de la chaudière. Une autre partie passe, une fois la distillation complètement achevée, dans l'égout avec l'eau. Une autre partie est cédée, par les vapeurs alcooliques, à l'eau du réfrigérant et disparaît inutilisée avec l'eau résiduelle. Le reste est cédé à l'eau de réfrigération du déphlegmateur.

**Composition du cognac, du rhum et autres eaux-de-vie.** — On ne peut reconnaître le cognac, le rhum et l'arrac véritables que d'après leur goût et leur odeur; le produit véritable ne peut être distingué par voie chimique du produit falsifié. MOHLER donne les résultats suivants d'analyses d'eaux-de-vie pures<sup>1</sup> :

1. Voy. CH. GIRARD et L. CUNIASSE, *Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux*, Paris, MASSON et C<sup>ie</sup>.

	Eau-de-vie de marc. 1887	Cognac. 1860	Rhum.	Kirsch
Extrait.....	0,100	0,640	3,760	0,176
Alcool.....	49°,3	48°,5	50°,6	47°,6
Acide cyanhydrique.....	—	—	—	0,045
Acides (calculés en acide acétique).....	0,216	0,600	0,960	0,120
Esters (calculés en ester acétique).....	1,135	0,422	1,056	0,352
Aldéhydes (calc. en acétaldéhyde).....	1,363	0,106	0,120	0,058
Furfurol.....	0,0008	0,0065	0,023	0,0058
Alcools supérieurs (calc. en alcool isobutylique).....	1,600	0,800	0,340	0,450
Ammoniaque et amides (calculées en AzH <sup>3</sup> ).....	0,001	0,035	0,003	0,004
Bases pyridiques et alcaloïdes (cal- culés en AzH <sup>3</sup> ).....	0,0006	0,005	0,012	0,005

MANSFELD (1898 et 1899) donne, entre autres, les analyses suivantes :

	COGNACS AUTHENTIQUES			RHUMS JAMAÏQUE		SLIWOWITZ, AUTHENTIQUES	
	St-Geor- ges.	Fine cham- pagne J. Denys, H. Mounie et C <sup>ie</sup> .	Sans désigna- tion.	I	II	Slivo- rium.	Rakie.
Alcool (vol. p. 100).....	41,77	44,87	46,29	65,36	65,6	43,83	29,0300
Extrait (gr. dans 100 cm <sup>3</sup> ).....	1,1088	1,2276	2,1952	0,2234	0,2194	0,3382	0,0522
Acide libre (ac. acétique).....	0,0360	0,0150	0,0420	0,0240	0,0670	0,1200	0,0924
Aldéhydes (acétaldéhyde).....	0,0076	0,0056	0,0054	0,0087	0,0080	0,0072	0,0072
Furfurol.....	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007	0,0008	0,0010	0,0006
Alcools supérieurs (alcool amylique).....	0,0921	0,1023	0,1072	0,1513	0,2002	0,0334	0,0693
Esters (éther éthyl-acéti- que).....	0,0518	0,0239	0,0320	0,0722	0,1672	0,1093	0,0582
Résultats rapportés à l'alcool absolu :							
Acides.....	0,0873	0,0334	0,0907	0,0368	0,1023	0,2733	0,319
Aldéhydes.....	0,0181	0,0124	0,0117	0,0133	0,0122	0,0164	0,025
Furfurol.....	0,0014	0,0013	0,0013	0,0010	0,0012	0,0023	0,002
Alcools supérieurs.....	0,2204	0,2279	0,2316	0,2315	0,3052	0,0762	0,291
Esters.....	0,1215	0,0532	0,0692	0,1104	0,2549	0,2494	0,207
Somme des impuretés... Rapport des alcools supé- rieurs aux esters.....	0,4487 1,77	0,3282 4,2	0,4045 3,3	0,3930 2,0	0,6758 1,2	0,6176 0,3 Pas d'acide cyanhy- drique.	0,844 1,2 Acide cyanhy- drique.

Les eaux-de-vie, surtout celles de fruits, contiennent aussi de l'alcool méthylique.

**Résidus des distilleries.** — La fabrication de l'alcool laisse des résidus qui sont encore convenables pour l'alimentation du bétail; en réalité, elle n'extrait des



substances qu'elle emploie que l'alcool, qui par la fermentation s'est formé dans le moût sucré, et elle laisse sous une forme concentrée, non altérée par la fermentation, tous les principes nutritifs renfermés dans les matières traitées.

Les résidus de la distillation des *matières amylacées* sont désignés sous le nom de *vinasses (drèches liquides)*: c'est le moût dépourvu d'alcool par la distillation. Différentes vinasses, analysées par REINKE (1891), contenaient :

	Eau.	Cendre.	Mat. grasse.	Protéine.	Fibres.	Substances extractives non azotées.
Vinasse de maïs.....	93,045	0,338	0,719	2,063	0,446	3,389
— d'amidon de maïs..	91,360	0,330	0,980	2,160	0,460	4,710
— de pommes de terre.	93,628	0,885	0,164	1,604	0,496	3,133
— —	89,995	1,507	0,126	2,242	0,688	5,442

D'après l'analyse de TÖRRING (1889), les vinasses contiennent jusqu'à 3 gr. de glycérine par litre. La grande teneur en eau de ces résidus diminue beaucoup leur valeur nutritive; c'est pour cela qu'on commence à dessécher les vinasses. Celles-ci sont, par exemple, turbinées, le liquide est ensuite épaissi, puis mélangé avec des résidus solides et enfin desséché dans des dispositifs particuliers.

Des vinasses *desséchées* de maïs et de pommes de terre offraient la composition suivante :

	Maïs.	Pommes de terre.
Eau.....	11,12	7,38
Cendre.....	6,50	16,40
Protéine brute.....	21,44	23,08
Fibres.....	10,54	8,60
Substances extractives non azotées.....	38,96	40,54
Matières grasses brutes.....	11,44	3,55
Éléments digestibles :		
Albumine.....	17,20	18,50
Hydrates de carbone.....	37,40	39,40
Matière grasse.....	9,10	2,85

[Les *résidus de la distillation des betteraves* sont la *pulpe* et la *vinasse*. La pulpe des distilleries est, comme celle des sucreries, tout à fait convenable pour l'alimentation du bétail (voy. p. 535); la pulpe des topinambours a à peu près la même valeur que celle des betteraves. Les vinasses résultant de la distillation des moûts de betteraves renferment, comme les drèches liquides fournies par le traitement des matières amylacées, une grande quantité d'eau, tenant en dissolution les sels de la betterave, mais elles n'ont aucune valeur nutritive; on peut les utiliser en les répandant dans les champs et restituer ainsi au sol les sels qu'elles renferment et que les betteraves avaient enlevés à ce dernier. Enfin, les vinasses fournies par la distillation des mélasses de betteraves sont aussi tout à fait impropres à l'alimentation du bétail; elles sont employées pour la fabrication des sels potassiques (voy. t. I, p. 625).]

**Statistique.** — La production de l'alcool en France s'est élevée aux chiffres suivants, dans les années 1899 et 1900 :

## INDUSTRIES DES FERMENTATIONS

Alcool de :	1900.	1899.
Substances amylacées....	562 455 hectolitres	714 714 hectolitres
Mélasses.....	796 675 —	667 493 —
Betteraves.....	973 225 —	1 047 320 —
Vin.....	149 407 —	77 006 —
Cidre et poiré.....	47 043 —	19 760 —
Mars et lies de vin.....	93 460 —	68 768 —
Fruits.....	33 147 —	2 893 —
Autres substances.....	856 —	1 544 —
<b>TOTAUX.....</b>	<b>2 656 268 hectolitres</b>	<b>2 599 558 hectolitres</b>

Production de l'eau-de-vie et consommation par tête d'habitant dans les différents pays dans les années 1898 et 1899 :

	PRODUCTION EN HECTOLITRES		CONSOMMATION PAR TÊTE D'HABITANT EN LITRES	
	1898	1899	1898	1899
Grande-Bretagne.....	2 850 000	2 731 000	4,7	5,0
Russie.....	7 242 000	—	4,9	—
Norvège.....	87 000	83 000	2,6	3,3
Suède.....	394 000	472 000	8,1	8,6
Danemark.....	337 000	360 000	14,7	15,4
Allemagne.....	6 576 000	7 632 000	8,4	8,8
Hollande.....	690 000	682 000	8,3	8,1
Belgique.....	593 000	678 000	8,6	8,6
France.....	4 824 000	5 200 000	9,4	9,2
Suisse.....	107 000	81 000	6,2	6,1
Italie.....	358 000	366 000	1,1	1,2
Autriche.....	2 746 000	3 076 000	10,0	11,0
Hongrie.....	2 108 000	2 324 000	11,0	—
Roumanie.....	622 000	376 000	9,6	4,4
États-Unis.....	3 252 000	3 616 000	4,4	4,9

Les quantités indiquées pour la production et la consommation de l'eau-de-vie se rapportent à l'eau-de-vie avec une teneur alcoolique de 47,4 p. 100 pour le Danemark et 50 p. 100 pour les autres pays.

## CHAPITRE XI

### INDUSTRIES DIVERSES

---

#### TANNAGE DES PEAUX

**Généralités.** — Le *tannage* a pour but de transformer la peau des animaux en *cuir*. Le cuir, d'après KNAPP (1856), n'est pas une combinaison chimique de tanin et de peau ou de substance collagène, mais il se compose des fibres de la substance du tissu conjonctif, que par interposition de matières les plus différentes, tanin dans son état primitif ou plus ou moins altéré, matières grasses, sels, savon, etc., on a empêché de s'agglutiner par la dessiccation.

La peau des mammifères se compose de plusieurs couches. La couche supérieure très mince, traversée par les poils, constitue l'*épiderme*, dont la portion la plus externe forme la couche cornée, qui est éliminée continuellement par suite de l'usure à laquelle est exposée la surface du corps et qui est remplacée peu à peu par le *réseau de Malpighi*; celui-ci, situé au-dessous de la couche cornée, constitue l'appareil de l'exhalation cutanée et du sens du tact, et du côté du poil il forme sur le cuir ce que l'on appelle le *grain* ou la *fleur*. Enfin, on rencontre une couche beaucoup plus épaisse consistant en un feutrage serré de faisceaux fibrillaires de tissu conjonctif et à laquelle on donne le nom de *derme* ou de *chorion*. Le derme est à proprement parler la seule partie qui soit en jeu dans la préparation du cuir. Au-dessous du derme, se trouve le *tissu conjonctif sous-cutané* (*panniculus adiposus*); ce côté de la peau constitue le *côté de la chair*. Les poils ne reposent que médiatement dans le chorion, mais immédiatement dans un enfoncement de l'épiderme pénétrant profondément dans le chorion.

On distingue, suivant les matières employées pour le tannage, le *tannage véritable* ou *tannage au tan*, la *mégisserie* ou *tannage à l'alun*, le *tannage au fer*, le *tannage au chrome* et la *chamoiserie* ou *tannage à l'huile*.

#### TANNAGE AU TAN

**Matières tannantes.** — Les *matières tannifères*, dont on se sert dans le tannage véritable, renferment comme élément essentiel un principe astringent, *acide*

*tannique* ou *tanin*, qui précipite les solutions de gélatine et transforme la peau animale en cuir. ETTI distingue : acide quercitanique :  $C^{17}H^{16}O^9$ , premier anhydride ou phlobaphène :  $C^{34}H^{30}O^{17}$ , deuxième anhydride :  $C^{34}H^{28}O^{16}$ , troisième anhydride ou rouge quercique d'OSER :  $C^{34}H^{26}O^{15}$ , et quatrième anhydride ou rouge quercique de LÖWE :  $C^{34}H^{24}O^{14}$ . Suivant BÖRTINGER, le tanin de l'écorce de chêne a pour formule  $C^{19}H^{16}O^{10}$ , celui du bois de chêne  $C^{16}H^{12}O^9$  et celui de l'écorce de pin du Canada  $C^{20}H^{18}O^{10}$ . D'après la constitution chimique, ETTI considère cet acide tannique comme un acide gallyl-gallique triméthylé. Le phlobaphène semble être aussi important pour le tannage que l'acide tannique.

Le *tan*, qui est la matière tannante la plus importante, est de l'écorce de chêne (*Quercus robur* et *Quercus pedunculata*) séchée et réduite en poudre. L'extrait de tan contient, outre l'acide tannique, de grandes quantités de phlobaphène, auxquelles il doit sa couleur rouge. D'après les déterminations de WOLFF (de Hohenheim), l'écorce de chêne renferme 10,86 à 15,83 p. 100 de tanin, et la teneur va en diminuant avec l'âge de l'arbre qui a fourni l'écorce.

L'écorce de pin (ordinairement celle du *Pinus sylvestris*) est fréquemment employée dans la fabrication du cuir à semelles. COUNCLER a trouvé dans l'écorce de pin de 5 à 9 p. 100 de tanin. Dans la Styrie et la Haute-Autriche, on emploie, à la place de l'écorce de pin, l'écorce de sapin (avec 4 à 8 p. 100 de tanin); dans la Hongrie et les Frontières militaires, on se sert de l'écorce d'aune (avec 3 à 5 p. 100 de tanin) et aux États-Unis de l'Amérique du Nord, ainsi qu'au Canada, on emploie l'écorce du pin du Canada (écorce d'helmloch, de l'*Abies canadensis*). — L'écorce d'orme (avec 3 à 4 p. 100 de tanin), l'écorce des jeunes murronniers d'Inde (avec environ 2 p. 100 de tanin) et l'écorce de hêtre (avec 2 p. 100 de tanin) servent aussi quelquefois pour le tannage. — Les jeunes branches de la plupart des espèces du genre saule fournissent une écorce très bonne pour le tannage du cuir, de celui notamment qui est employé pour la fabrication des gants danois (cette écorce renferme de 3 à 5 p. 100 de tanin). En Russie, l'écorce du saule des sables est employée pour la préparation des cuirs dits de Russie. L'écorce de mimosa, surtout celle de l'Afrique du Sud, contient jusqu'à 35 p. 100 de tanin. Dans la Tasmanie et la Nouvelle-Galles du Sud, on se sert de l'écorce des *Acacia dealbata*, *melanoxydon*, *lasiophylla* et *decurrans*. L'écorce de coyota renferme environ 20 p. 100 de tanin. Le *Polygonum bistorta* en contient de 17 à 21 p. 100. Le bois de quebracho est importé en grande quantité et employé surtout en mélange avec le tan.

Le sumac est importé de la Syrie et de l'Europe méridionale (Sicile), ainsi que de l'Amérique du Nord et de l'Algérie. Il est constitué par les feuilles et les pétioles d'un arbrisseau, le sumac des tanneurs (*Rhus coriaria* et *Rhus typhina*). Le sumac ne se rencontre dans le commerce jamais autrement que pulvérisé et sous forme d'une poudre grossière qui est tantôt vert-jaune, tantôt vert-gris. Il contient, avec de petites quantités d'acide gallique, 12 à 16,5 p. 100 d'acide tannique, ainsi qu'une matière colorante jaune, qui paraît être identique avec le quercitrin. Le sumac faux, nommé aussi sumac de Venise et sumac d'Italie, est formé des feuilles, des jeunes branches et de l'écorce moulues et comprimées du fustet (sumac des teinturiers, sumac à perruque, *Rhus cotinus*). LIOW a trouvé dans les feuilles et les tiges du *Rhus cotinus* 13,26 p. 100 en moyenne d'acide tannique et dans les

feuilles du *Rhus coriaria* 15,31 p. 100. Les tiges de ce dernier ne contenaient que 3,40 p. 100 d'acide tannique, avec 11 p. 100 environ d'acide gallique. Le sumac de Venise est employé pour le tannage en Hongrie et en Turquie; dans le Tyrol, on tanne avec la poudre de cette substance les peaux de chèvre, de mouton et de veau.

Les *dividivi* ou *libidibi* sont des siliques longues d'environ 6 cm., courbées en S, un peu rudes et brun-rouge, qui renferment des graines lisses ovoïdes, luisantes et vert olive et qui sont fournies par un arbre, le *Cæsalpinia* ou *Poinciania coriaria*, croissant à Caracas et Maracaïbo et dans plusieurs îles des Antilles.

D'après ZÖLFFEL (1891), la matière tannante des fruits du *Cæsalpina brevifolia*, nommés *algarobillas*, est un mélange de deux tanins différents. — Les *myrobolans* (fruits des *Terminalia citrina*, *bellirica* et *chebula*), que l'on retire des Indes orientales (de Bombay), renferment peu de tanin. Le *henné* ou *foudenn* est la poudre des feuilles du *Lawsonia inermis* croissant en Arabie et en Algérie.

Sous le nom de *noix de galle*, on désigne les excroissances globuliformes, qui se développent, à la suite de la piqûre de la femelle du *Cynips gallæ tinctoriæ*, sur les jeunes branches et sur les pétioles de différentes espèces de chênes, notamment du *Quercus infectoria*. FEHLING a trouvé dans les noix de galle d'Alep 60 à 65 p. 100 de tanin et 5,9 p. 100 d'acide gallique.

Les *knopprens* ou *gallons pathologiques* sont des excroissances du chêne, qui se développent sur le pédoncule du gland aux dépens de ce dernier, à la suite de la piqûre du *Cynips quercus calicis*.

Les *gallons naturels*, les *vallonées* (*gallons du Levant*, *avélanèdes*) sont les cupules naturelles du *Quercus ægilops* et de la *Valonia camata*, qui croissent dans les îles de l'Archipel grec, en Asie Mineure et en Syrie. D'après FITNER, les différentes sortes de vallonées contiennent 20 à 30 p. 100 de matières tannantes et 16 à 22 p. 100 de matières solubles non tannantes.

Les *galles de Chine*, qui se rencontrent dans le commerce, proviennent de la Chine et du Japon. Ce sont des excroissances vésiculeuses, qui se forment par suite de la piqûre de l'*Aphis chinensis* sur une espèce de sumac, le *Rhus javanica* ou *semialata*. Elles se distinguent par leur grande richesse en tanin, qui s'élève jusqu'à 70 p. 100.

Le *canaigre*, *Rumex hymenosepalum*, plante croissant à l'état sauvage au Nouveau-Mexique et dans l'Arizona, contient dans sa racine sèche 40 p. 100 environ de tanin. Jusqu'à présent, les racines de canaigre ne sont que peu importées en Europe.

On prépare le *cachou* aux Indes orientales et principalement au Bengale, à Ceylan et sur la côte de Coromandel, en faisant bouillir le cœur du bois de l'*Acacia catechu*, filtrant la décoction et évaporant celle-ci à sec. — Le *gambir* est un extrait analogue au cachou, préparé à Sumatra, à Singapour, à Malacca et principalement dans l'île de Bintang, avec les feuilles et les petites branches du *Nauclea gambir* ou *Uncaria gambir*. Les différents cachous contiennent de 40 à 50 p. 100 d'un acide tannique particulier (acide cachoutannique de la formule  $C^{15}H^{14}O^6$ , d'après J. Löwe), et un autre acide, l'acide catéchique ( $C^6H^4O^6$ ), qui dans le tannage ne paraît jouer aucun rôle.

Le *kino* est le suc desséché de différentes plantes : ainsi, le kino d'Afrique est fourni par le *Pterocarpus erinaceus*; le kino des Indes orientales, par le *Pterocarpus marsupium* et le *Butea frondosa*; le kino des Indes occidentales, par le

*Coccolaba wifera*; le kino de la Nouvelle-Hollande, par l'*Eucalyptus resinifera*. Le kino de pterocarpus (kino d'Amboine) est préparé sur la côte de Malabar; le kino de butea, aux Indes orientales (Bengale), et le kino d'eucalyptus, en Australie, avec plusieurs espèces d'eucalyptus. Le kino contient 30 à 40 p. 100 d'un tanin analogue à l'acide cachoutannique (acide kinotannique) et du phlobaphène. Le cachou et le kino sont surtout employés dans un grand nombre de procédés de tannage dit rapide.

Les expériences d'EITNER (1892 et 1893) prouvent que le tanin contenu dans les matières tannantes est altéré par l'action des fermentations, de la lumière et de l'air. Sous l'influence de la fermentation, la teneur en tanin, aussi bien que celle en substances non tannantes, est diminuée et un grand nombre de matières tannantes éprouveraient à la température normale par l'action de ce facteur de profondes modifications; quelques-unes de ces matières, comme les écorces de chêne, d'hemlock, de bouleau, se montrent très résistantes à l'influence de la fermentation; il s'agit ici des fermentations qui sont produites avec d'autres matières par les germes atmosphériques ordinaires. La décomposition du tanin sous cette influence ne semble se prolonger que jusqu'à une limite déterminée, à laquelle elle s'arrête. L'influence de la lumière directe sur les matières tannifères ne s'étend qu'au tanin, les matières non-tanin restant inaltérées. La décomposition des premières par l'action de la lumière est importante.

SCHRÖDER (1895) donne les analyses suivantes :

	MATIÈRES TANNANTES P. 100 EN MOYENNE	TENEUR EN SUCRE P. 100 EN MOYENNE	MATIÈRES ACIDIGÈNES P. 100 DE MATIÈRES TANNANTES
Extrait de tan de pin.....	25,0	7,84	31,4
Tan de pin.....	11,6	3,53	30,4
— de chêne (jeune écorce).....	10,1	2,65	26,2
Dividivi.....	41,5	8,39	20,2
Algarobillas.....	43,0	8,23	19,1
Myrobolans.....	30,0	5,35	17,8
Sumac, italien.....	28,0	4,53	16,2
Extrait d'écorce de chêne.....	28,0	3,07	11,0
Extrait de bois de châtaignier (liquide normal).....	30,0	2,87	9,6
Valonées.....	28,8	2,69	9,3
Extrait de quebracho, solide.....	70,0	2,41	3,4
Knopperns.....	30,0	0,65	2,2
Bois de quebracho.....	22,0	0,25	1,1

Ce tableau est en parfaite concordance avec les enseignements de la pratique, les matières tannantes qui se distinguent par l'aptitude à former le plus d'acide étant au premier rang, tandis que celles qui viennent en dernier lieu sont connues par leur faible pouvoir acidigène.

Pour préparer des jus tannants, surtout pour le tannage rapide (voy. p. 752), on emploie fréquemment des *extraits de matières tannifères*. Les grandes fabriques d'extraits peuvent maintenant fournir, sous une forme concentrée et prête pour l'usage, des extraits d'écorce de chêne ou de pin, de bois de quebracho et d'autres

végétaux tannifères. L'*extrait de quebracho*, maintenant si important, est préparé à Hambourg notamment en très grandes quantités; cet extrait, concentré par évaporation dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, se rencontre dans le commerce avec une teneur en tanin supérieure à 40 p. 100. On peut aussi se procurer dans le commerce l'extrait pâteux avec 70 p. 100 de tanin, qui est préparé dans la République Argentine, patrie du bois de quebracho. Depuis quelque temps, on apprécie aussi beaucoup les *extraits facilement solubles* dans l'eau froide, parmi lesquels celui que l'on obtient en faisant agir le bisulfite de sodium, à 130° sous pression, sur l'extrait ordinaire difficilement solide, est surtout recherché.

D'après F. JEAN (1898), la *préparation des extraits de matières tannifères* est effectuée de la manière suivante : Le bois coupé en morceaux est épuisé dans des autoclaves sous une faible pression, la masse est ensuite passée au filtre-pressé et le liquide est évaporé dans le vide presque complet dans des appareils en cuivre ou en bronze, qui au point de vue de la forme et des dimensions ressemblent à ceux qui sont en usage dans les fabriques de sucre. Avant la concentration, nombre de fabricants font subir aux extraits, par addition de sels métalliques ou d'albumine et de bisulfite de sodium, une *décoloration*, à la suite de laquelle les extraits, dans le premier cas, contiennent en dissolution l'acide du sel produisant la décomposition, et dans le second l'albumine non coagulée avec du sulfate de sodium. Dans les deux cas, il y aura certainement une perte en tanin, produite soit par la laque métallique formée, soit par l'albumine coagulée.

MATIÈRE	QUANTITÉ D'EXTRAIT P. 100				SUBSTANCE TANNANTE P. 100			
	PRESSION EN ATMOSPHÈRES				PRESSION EN ATMOSPHÈRES			
	0	2	4	6	0	2	4	6
Ecorce de pin, jeune.....	29,0	32,7	31,5	30,7	16,2	12,9	8,5	6,4
— de chêne.....	22,1	23,7	23,8	24,0	11,0	7,9	5,6	3,2
— de coyota.....	40,5	41,4	33,1	26,3	21,7	21,4	11,4	2,2
— de mimosa, Adelaïde..	42,1	45,0	43,5	41,3	31,6	30,7	29,9	26,6
— d'hemlock.....	13,7	14,0	13,7	12,7	9,3	8,3	4,5	2,1
— de saule.....	9,1	14,9	17,4	19,3	4,8	3,1	1,5	1,5
Myrobolans.....	41,7	44,1	45,9	44,1	25,0	23,0	14,5	12,4
Algarobillas.....	68,6	63,0	49,2	48,8	36,4	24,0	8,3	8,4
Dividivi.....	69,4	64,7	55,9	46,5	45,1	33,1	18,0	14,9
Vallonées.....	49,2	50,7	47,7	41,4	29,9	27,2	24,7	18,9
Knopperns.....	45,2	43,8	41,4	35,9	29,3	27,0	23,7	17,7
Sumac.....	43,3	52,3	51,1	47,4	22,8	22,7	11,2	7,8
Bois de chêne de Slavonie...	9,7	10,9	23,6	28,8	6,4	6,5	5,5	2,5
— de quebracho.....	23,9	24,3	25,3	26,2	21,0	21,5	18,4	13,6

EITNER (1895) a étudié la manière dont se comportent les matières tannantes lorsqu'elles sont soumises à l'extraction sous pression de vapeur. Les matières ont été traitées pendant 2 heures dans des autoclaves. On a traité de chacune un échantillon sans tension, puis un second sous 2 atmosphères de tension = 120°, 3, un troisième sous 4 atmosphères = 143° et enfin un quatrième sous 6 atmosphères = 158°. Ce sont les tensions qui sont habituellement usitées dans la pratique pour la prépara-

tion des extraits. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau de la page 747.

D'après PHILIP (1898), les températures suivantes donnent les plus grands rendements en tanin :

Écorce de chêne.....	80 » 90°
— de pin.....	90 » 100
— de mimosa.....	70 » 80
Vallonées.....	60 » 70
Drillot (écailles de vallonées).....	50 » 60
Myrobolans.....	90 » 100
Sumac.....	50 » 60
Bois de quebracho.....	80 » 90
Dividivi.....	50 » 60
Canaiigre.....	40 » 50

On a constaté que, parmi les différents tanins contenus dans une même matière tannifère, le plus facilement soluble, le moins coloré et le plus précieux pour le tannage est celui qui est le plus rapidement décomposé, même à l'ébullition. Il résulte de là l'indication, pour la technique comme pour l'analyse, d'extraire d'abord ce précieux tanin à une température modérée (40° à 50°) et de ne chauffer qu'après cette extraction à la température d'ébullition.

*Détermination de la valeur des matières tannifères.* — Parmi les nombreuses méthodes proposées pour le dosage du tanin, celles de LÖWENTHAL et de WEISS offrent seules de l'importance. D'après le premier procédé, la solution tannifère est titrée au moyen de permanganate de potassium, mais il vaut mieux avoir recours à la méthode pondérable de WEISS<sup>1</sup>.

**Des peaux.** — Parmi les peaux employées dans le tannage, celles des bêtes à cornes occupent le premier rang; viennent ensuite, au point de vue de la solidité et de la qualité, la peau du cheval et celle de l'âne. Le cuir le plus épais et le plus solide, que l'on emploie surtout dans la cordonnerie, comme cuir pour semelles, est fourni par les peaux de taureaux et de bœufs; ces peaux à l'état brut et non travaillées portent le nom de *peaux vertes*, et on se les procure fraîches et non desséchées aux abattoirs les plus voisins ou bien on les retire à l'état sec de pays éloignés. Ces dernières sont livrées au commerce, soit seulement desséchées, comme celles de Buenos-Ayres, soit salées et desséchées comme celles de Bahia et de Fernambouc, soit enfin, après avoir été fumées. Les *peaux de vaches* fournissent un cuir mince, moins dense et d'un grain moins fin que les peaux de bœufs; ces peaux, connues sous le nom de *vaches*, sont tannées pour semelles légères. Les *peaux des veaux*, plus minces que celles des vaches, mais plus épaisses que la plupart de celles des autres animaux, fournissent un cuir très résistant, mou et souple, qui est surtout employé dans la cordonnerie comme cuir d'avant-pied (*cuir à œuvre, cuir mou pour tiges de bottes*), tandis que les peaux provenant de la région frontale et les peaux de vaches épaisses ne servent que comme *cuir pour semelles*. Les *peaux de chevaux* sont minces et donnent un cuir employé presque exclusivement dans la sellerie. Les *peaux de moutons* fournissent un produit moins fort pour la reliure, pour cuir chamoisé, pour cuir coloré, etc. Les *peaux des agneaux* et des

<sup>1</sup> A. YOY. FERDINAND JEAN, *Industrie des cuirs et des peaux*, p. 410, et R. FRESSENIUS, *Traité d'analyse quantitative*, 7<sup>e</sup> édit. française, p. 4102.



*chevreaux* donnent le cuir employé dans la ganterie, les *peaux de chèvres* constituent la meilleure matière pour la fabrication du maroquin. Les peaux des cerfs et des chevreuils, ainsi que celles du chamois, sont généralement tannées à l'huile (chamoisées) et employées comme peaux de daim. Les pores fournissent un cuir mince, extrêmement solide et qui sert surtout pour la confection des selles. La peau de phoque est principalement employée à cause de sa grande ténacité, pour border les objets de sellerie.

Les intoxications par les peaux d'animaux atteints de sang de rate ne s'observent, d'après EITNER (1899), que dans les tanneries qui travaillent des peaux exotiques, surtout des peaux chinoises. On peut dans ce cas recommander la désinfection au moyen de la formaldéhyde (voy. p. 186).

**Tannage.** — Les peaux sont d'abord ramollies, puis raclées; elles sont ensuite pliées, le côté de la chair tourné en dedans, après que l'on a frotté ce côté avec du sel, et elles sont disposées par couches les unes sur les autres dans une caisse placée dans un local modérément chaud et qui peut être fermée à l'aide d'un couvercle (*travail à l'échauffe*). Au bout de quelques jours, la température s'élevant, il se manifeste des phénomènes de putréfaction, de sorte que les peaux peuvent maintenant être *dépilées* par raclage sur le chevalet, à l'aide du couteau rond. Les peaux légères sont placées dans des cuves avec un lait de chaux (*travail à la chaux ou pelanage*). — Dans ces derniers temps, la chaux a été remplacée par le sulfure de sodium. Les peaux très minces des petits animaux sont enduites de *rusma*, mélange de 1 partie d'orpiment et 2 à 3 parties de chaux éteinte, qui ramollit le poil. Le sulfhydrate de calcium peut remplacer le *rusma* à tous les points de vue. Après le dépilage ou débouillage, les peaux sont de nouveau trempées et travaillées du côté de la chair avec l'*écharnoir*.

EITNER (1899) recommande à la place du sulfure de sodium, pour favoriser le ramollissement, une lessive de soude. Dans ce procédé, on emploie d'abord de l'eau contenant de la soude et ensuite de l'eau ordinaire.

Afin de gonfler les fibres de la peau et les rendre propres à être pénétrées par le liquide tannifère, on traite fréquemment la peau, qui maintenant porte le nom de *cuiret*, par le *confit*, que l'on prépare en soumettant à la fermentation acide du son de froment. Les acides formés dissolvent la chaux. Pendant le gonflement, l'épaisseur de la peau augmente du double, parce que, d'une part, le liquide pénètre dans la peau et la désagrège, et que, d'autre part, il se produit des gaz dans les pores de la peau. Afin d'empêcher les peaux destinées à la fabrication du cuir à semelles de se gonfler trop fortement, on ajoute au confit un peu de jusée ou bien on les fait gonfler seulement dans du jus de tannée aigre<sup>1</sup>. Les excréments des chiens, des

1. D'après WLADIKI (1890), 100 cm<sup>3</sup> de jus aigre de tan de pin (I) et de tan de chêne (II) contiennent :

		I.	II.	
Acides volatils.	{	Acide acétique.....	0,2441 gr.	0,6309 gr.
		— butyrique.....	0,0198 —	0,0139 —
		— formique.....	0,0105 —	
		— propionique.....	0,0049 —	
Acides non volatils.	{	Acide lactique.....	0,1652 —	0,0949 —
		— succinique.....	0,0017 —	0,0011 —
		— malique.....	0,0012 —	

pigeons, etc. sont aussi quelquefois employés pour produire le gonflement, après avoir été préalablement ramollis dans de l'eau.

D'après WOOD (1900), l'action des excréments de chien sur le cuiret est due à un mélange d'enzymes digestives et de chlorhydrates d'amines. Les bactéries qui sécrètent ces enzymes ne sont pas des bactéries liquéfiantes (peptonisantes). Suivant POPP et NORDLINGEN, elles pourraient être obtenues en culture pure. D'après EITNER (1898), les effets du confit sont dus à l'action directe de certaines espèces de microorganismes, jouant le rôle de ferments spécifiques, ainsi qu'aux produits de décomposition de microorganismes qui résultent de leur action sur certaines substances nutritives.

Pour saturer les fibres cutanées gonflées avec la matière tannante, on dispose les peaux par couches séparées les unes des autres par du tan (*mise en fosses*) ou en les plongeant d'abord dans de l'extrait de tan étendu et ensuite dans de l'extrait concentré (*tannage à la jusée*). La mise en fosses n'est plus guère maintenant employée que pour les peaux destinées à la fabrication du cuir à semelles. Les *fosses à tan* dont on se sert dans ce but sont des caisses en chêne ou en sapin imperméables et enfoncées dans le sol, ou bien des fosses en maçonnerie. Sur le fond de la fosse on dépose une couche de tan épuisé (tannée), on met par-dessus une couche de 3 cm. de tan frais, sur laquelle on étend la peau, le côté du poil tourné en bas, on répand sur celle-ci une nouvelle couche de tan épaisse de 3 cm., puis on met une seconde peau et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la fosse soit pleine; on couvre le tout d'abord avec une couche de tan haute de 30 à 35 cm. et ensuite avec un couvercle fermant bien, mais après avoir fait arriver une quantité d'eau suffisante pour que ce liquide s'élève un peu au-dessus de la peau la plus haute.

Les peaux restent dans cette *première fosse* environ 8 ou 10 semaines; lorsqu'on met avec le tan de la poudre de gallons, l'absorption du tanin est plus rapide. Avant que le tanin du liquide soit absorbé et qu'il se soit formé dans celui-ci de trop grandes quantités d'acides volatils et odorants, les peaux doivent être retirées et disposées par couches dans une seconde caisse (la *deuxième fosse*) avec du tan frais. de façon que celles qui se trouvaient en dessus se trouvent maintenant en dessous. Les peaux restent 3 ou 4 mois dans cette deuxième fosse, où elles doivent être tannées jusqu'au cœur, c'est-à-dire pénétrées par le tanin jusque dans leur partie la plus interne. Les peaux sont ensuite mises pendant 4 ou 5 mois dans une *troisième fosse* semblable aux premières, mais contenant des quantités de tan plus petites, et pour les peaux très épaisses (notamment pour les peaux de bêtes fauves), on doit quelquefois faire une quatrième et une cinquième fosse, de telle sorte qu'elles sont traitées dans la fosse à tan pendant deux années et même plus.

D'après ANDREASCH (1896 et 1897), les changements qu'éprouvent, pendant l'emploi des jus de tan, la plupart des substances qui se trouvent dans ces liquides, qu'elles y soient à l'état dissous ou non dissous, sont produits par les processus vitaux des microorganismes ou par l'action chimique des produits de décomposition ou de sécrétion de ces organismes. Dans le jus de tan et le jus de tannée aigre se trouvent des espèces différentes de microorganismes, qui consistent surtout en organismes pouvant produire la putréfaction et ferments proprement dits. Les *bactéries putrides* végétant dans les jus de tan, qui sont apportées dans ces derniers par les peaux, surtout après le confit et le traitement par les excréments, puis par l'air et

par l'eau employée pour le tannage, accommodent leur genre de vie à une réaction acide et à la présence de tanin, de façon à entretenir et à prolonger leur existence jusqu'à un certain degré, ainsi que leur activité, qui consiste surtout à dissoudre des éléments de la peau, et à pouvoir avec cela fournir dans les anciens jus faibles une grande partie de l'aliment nécessaire pour les autres microorganismes contenus dans les jus, et surtout pour les nombreuses espèces de ferments. Ces bactéries putrides, qui dans d'autres conditions d'existence (milieu nutritif alcalin) font subir à la peau des altérations beaucoup plus profondes, ne dissolvent ici qu'un petit nombre d'éléments des fibres cutanées, sans même détruire ces dernières dans la forme; mais elles peuvent toujours produire une notable diminution de la masse de la peau, diminution qui est d'autant plus considérable que la peau est abandonnée plus longtemps dans des jus contenant un grand nombre de ces organismes, dans des jus anciens peu concentrés, comme les jus de tan de pin des tanneries de cuirs d'avant-pied et de jeunes taureaux. — Les organismes des jus de tan qui peuvent y produire des fermentations, participent directement ou indirectement à la formation des acides; ce sont soit des schyzomycètes d'ordre plus ou moins élevé (levures) ou des bactéries. Les plus importants d'entre eux sont les levures alcooliques, les bactéries acétigènes, les bactéries et levures lactiques.

D'après v. SCHRÖDER (1894), la composition moyenne de toutes les sortes de cuirs tannés au tan et à l'état non graissé serait à peu près la suivante, en nombres ronds :

Eau.....			18 p. 100
Substances minérales.....			1 —
— extraites par l'eau.	{ Tanin.....	2 }	6 —
	{ Subst. organ. non-tanin.	4 }	
— du cuir pur.....	{ Tanin combiné.....	31 }	75 —
	{ Substance cutanée.....	44 }	

Le rendement en cuir dépend surtout de la teneur en substance cutanée réelle. Une partie de cette dernière avec un tannage moyen uniforme pour toutes les sortes de cuirs donne à peu près la même quantité de cuir, mais comme la substance cutanée dans les cuirets est tout à fait inégale, il faut, pour 100 parties de cuiret, employer des quantités variables de matière tannante, et c'est pour cela que 100 parties de cuiret donnent pour les différentes sortes de cuirs des rendements tout à fait inégaux. D'après la composition moyenne admise pour le cuir, on peut compter que 1 partie de substance cutanée donne 2,27 parties de cuir fini séché à l'air. Si le cuir est très mal tanné, la quantité de la substance cutanée peut s'y élever jusqu'à 31 p. 100 et 1 partie de substance cutanée du cuiret donne alors 1,96 partie de cuir fini. Mais si l'on a atteint le tannage maximum, dans lequel la substance cutanée est complètement saturée de tanin, la quantité de cette dernière descend dans le cuir à 37,5 p. 100 et 1 partie de substance cutanée du cuiret fournirait alors 2,67 parties de cuir. Si maintenant on combine ces résultats avec les quantités de substance cutanée trouvée pour le cuiret, on obtient les rendements en cuir, que peuvent donner 100 parties de cuiret dans les différentes conditions :

	100 PARTIES DE CUIRET CONTIENNENT		100 PARTIES DE CUIRET FOURNISSENT : CUIR		
	Eau.	Substance cutanée.	En moyenne.	Mauvais tannage.	Tannage maximum.
Cuir à semelles.....	71	29	64	55	75
— de vache.....	75	25	57	49	67
— à courroies.....					
— à œuvre, de veau (de 2 ans), de cheval.....	78	22	50	43	59
— de veau.....	81	19	41	35	48

Le cuir au tan fini offre, suivant BARTHEL (1897), d'après la moyenne de nombreuses analyses, la composition détaillée dans le tableau de la page suivante (rapportée à une teneur en eau de 18 p. 100).

Dans le nouveau procédé de tannage rapide, les cuirets sont d'abord couchés ou suspendus à des cadres dans des fosses contenant du jus faible, devenu aigre par un séjour prolongé au contact de l'air. On doit commencer le tannage avec une solution tannifère faible et acide qui gonfle les peaux, parce que, si on se servait d'un liquide concentré, il se produirait une rétraction rapide de la surface de la peau, qui rendrait impossible l'absorption de nouvelles quantités de tanin. Les jus sont renforcés chaque jour par addition de nouvel extrait. Afin d'obtenir un tannage uniforme, le jus des fosses doit être brassé chaque jour et les peaux doivent être retournées, ou bien lorsqu'elles sont tendues sur des cadres, elles doivent être mues à l'aide de dispositifs à levier. Les peaux restent de quatre à six semaines dans les fosses. On achève le tannage en employant des jus plus forts dans des fosses ou dans des tonneaux. On a reconnu que le mouvement continu des jus et des peaux pouvait beaucoup accélérer le tannage. On peut produire le mouvement du jus, par exemple, au moyen d'un faux-fond à clapet disposé dans la cuve et animé d'un mouvement oscillant, au moyen d'un excentrique.

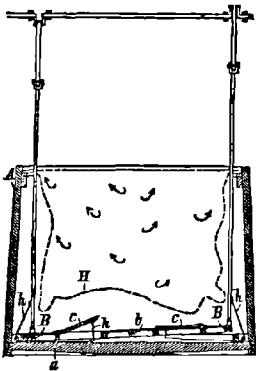


Fig. 985. — Appareil de Diehl pour le tannage rapide.

D'après DIEHL (1898), le jus est mis en mouvement au moyen d'un fond à clapet B disposé dans la cuve de tannage A (fig. 985) et oscillant lentement autour de l'axe moyen b, de sorte que le clapet c qui se trouve sur la partie du fond qui s'élève est fermé, à l'encontre de la poussée du jus, par une force h mise en action par le mouvement ascendant de B. C'est ainsi qu'est produite la pression nécessaire pour le refoulement du jus par le clapet c qui se trouve sur la partie de B en mouvement descendant. Dans ce mode de mise en mouvement du jus à l'aide de clapets que l'on force de se fermer, il ne se produit, contrairement à ce qui a lieu dans les autres méthodes, ni bouillonnement, ni mélange rapide, mais un mouvement continu et lent comme celui qui convient pour une absorption rapide des extraits tannants liquides et par suite pour un tannage accéléré. Les peaux H sont suspendues à une distance convenable

DÉSIGNATION DES CUIRS	CENDRE BRUTE P. 100	GRAISSE P. 100	SUBSTANCES EXTRACTIVES ORGANIQUES		SUBSTANCE DU CUIR		CENDRE DE L'EXTRAIT P. 100	SUCRE P. 100	TANIN TOTAL P. 100	AZOTE DANS LE CUIR P. 100
			Tanin. P. 100.	Non tanin. P. 100.	Tanin combiné. P. 100.	Sub- stance cutanée. P. 100.				
<i>Cuir à semelles.</i>										
Tannage au tan de chêne en fosse pur.....	0,50	0,36	3,48	2,27	30,50	44,89	0,36	0,13	33,97	7,99
Peu de matières tannantes étrangères.....	0,52	0,36	3,43	2,56	29,77	45,26	0,40	0,13	33,20	8,05
Tannage au jus de tan....	0,76	0,63	5,57	2,92	31,16	40,96	0,49	0,13	36,73	7,29
Cuir à semelles de l'Allemagne du Nord.....	0,58	0,44	5,27	4,03	32,55	39,13	0,50	0,23	37,82	6,96
Cuir de jeune taureau et cuir fort autrichiens....	1,15	0,78	6,15	5,24	28,32	40,36	0,77	0,63	34,47	7,17
Divers.....	0,81	0,87	4,83	3,30	28,66	43,53	0,57	0,29	33,49	7,74
	0,76	0,63	4,74	3,28	29,77	42,82	0,52	0,26	34,51	7,62
<i>Cuir de vache et cuir à courroie non corroyé.</i>										
Tannage en fosse ancien....	0,63	0,82	4,22	2,25	30,43	43,65	0,40	0,17	34,65	7,77
Tannage au jus de tan ou combiné.....	0,82	1,19	5,93	3,91	28,89	41,26	0,58	0,36	34,82	7,34
Divers.....	0,84	0,69	4,87	3,04	30,21	42,35	0,48	0,37	35,68	7,54
	0,78	0,97	5,24	3,28	29,62	42,11	0,51	0,31	34,86	7,50
<i>Cuir pour harnais, etc.....</i>	0,67	1,29	4,33	2,13	29,51	44,07	0,42	0,19	33,84	7,84
<i>Cuir pour avant-pied.</i>										
Cuir de bœuf.....	0,76	0,82	5,06	2,44	27,04	45,88	0,30	0,19	32,10	8,17
— de veau de deux ans..	0,63	0,82	3,36	1,88	28,47	46,84	0,29	0,27	31,83	8,34
— à œuvre.....	0,54	0,77	3,86	1,85	23,97	51,01	0,33	0,09	27,83	9,08
— de veau.....	0,73	0,79	4,05	1,59	28,59	46,25	0,34	0,14	32,64	8,23
— de Russie.....	0,45	0,82	2,28	0,61	28,10	54,74	0,26	traces	25,38	9,74
— de cheval.....	0,87	0,77	3,12	1,60	30,98	44,66	0,43	0,11	34,10	7,95
	0,68	0,79	3,79	1,72	27,48	45,47	0,34	0,15	31,27	8,46
Composition moyenne d'un cuir tanné au tan non graissé.....	0,74	0,81	4,66	2,86	29,18	43,75	0,47	0,25	33,84	7,79

les unes des autres, de façon que le jus puisse circuler entre elles sans obstacle.

On obtient les meilleurs résultats en mouvant simultanément les jus et les peaux. Dans le système des tambours, de grands cylindres horizontaux en bois contenant les peaux tournent dans la cuve de tannage.

L'appareil à tannage accéléré représenté par la figure 986 se compose du cylindre fixe *a* et du tambour perforé *b*, établi dans le premier de façon à pouvoir y être animé d'un mouvement de rotation. Sur le fond du cylindre *a* se trouvent des dispositifs destinés au réglage de la température et à la clarification des jus, c'est-à-dire un serpentín de chauffage *b*, qui peut en même temps servir de grille, et le récipient

à schlamm *d*. Grâce à cet arrangement, on peut empêcher qu'il se produise un refroidissement intense, qui est inévitable avec les appareils dans lesquels les dispositifs de chauffage et de clarification se trouvent extérieurement. En outre, par la fermeture complète du cylindre extérieur, on évite le contact de l'acide tannique avec l'air.

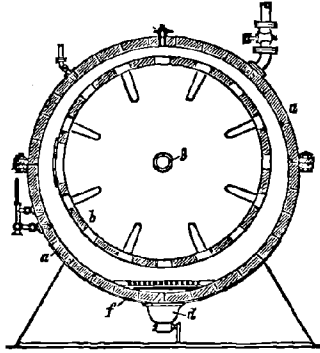


Fig. 986. — Appareil cylindrique à tannage rapide.

Quelques fabriques sont pourvues de grands tonneaux en bois étanches, de 3 m. de diamètre, qui tournent autour de leur axe. Ces tonneaux sont chargés du jus de tan et d'un grand nombre de peaux. A chaque rotation, celles-ci sont soulevées, pour retomber immédiatement dans le jus. On obtient ainsi un tannage rapide et uniforme. Des peaux de veaux peuvent par ce procédé être tannées en 2 ou 3 semaines et des peaux de bœufs épaisses en 8 à 10 semaines.

D'après MARTIN (1898), les peaux sont alternativement plongées dans des jus de concentration croissante et dépouillées de ceux-ci par expression à l'aide d'une presse à vis, et après que le jus faible a été retiré de la fosse, celle-ci est remplie de jus plus concentré, dans lequel les peaux sont de nouveau plongées.

Le procédé de tannage accéléré de BAUER (1900) est une combinaison des différents procédés déjà connus, et à l'aide duquel le processus du tannage est beaucoup simplifié et abrégé. D'après ce procédé, le jus de tan est soumis à un mouvement uniforme ascendant et il est chauffé; en outre, sa concentration est maintenue à un degré déterminé au moyen d'un renforcement se faisant de façon continue et automatiquement; enfin, le liquide est clarifié. Pour la mise en pratique du procédé, on emploie un appareillage qui se compose d'une batterie de clarification, d'une batterie d'extraction et d'un certain nombre de cuves de tannage placées les unes derrière les autres. Les liquides contenus dans les deux batteries se rassemblent dans une cuve, où ils sont mélangés et chauffés par un serpentin à vapeur. Lorsque le mélange a acquis la concentration et la température nécessaires, on envoie le jus fait par un robinet dans la cuve la plus proche, et ainsi de suite. Dans ces cuves munies d'agitateurs, les peaux sont passées l'une après l'autre dans le jus en direction opposée à celle de ce dernier, de façon que le jus chaud concentré qui se trouve dans la première cuve placée immédiatement à côté de la cuve à mélanger n'arrive en contact qu'avec des peaux qui ont déjà absorbé une grande quantité de tanin. De la dernière cuve de tannage, le jus affaibli et refroidi est refoulé par une pompe dans la batterie de clarification, de sorte que le jus se trouve soumis à une circulation continue. Le procédé, qui réunit les avantages de l'ancien procédé de tannage au tan à ceux du tannage avec extraits, convient également bien pour toutes les sortes de cuirs qui doivent être tannées avec des substances végétales.

Les différentes indications qui ont été données relativement au *tannage électrique* ne doivent être accueillies qu'avec réserve. — EITNER (1895) a montré que le courant électrique employé tel quel n'exerce aucune action notable sur le tissu cutané, action qui consisterait, comme on l'avait avancé, à ouvrir les pores de la peau. D'autres recherches ont démontré que lors de l'électrolyse le tanin est décom-

posé. Il a été impossible de constater une action favorable résultant de l'emploi de l'électricité. Les résultats obtenus plus récemment par ANDERSEN (1900) et d'autres ne changent rien à ces indications.

L'aldéhyde formique présente la propriété remarquable, importante pour le tanneur, de durcir la peau, propriété de laquelle on peut tirer profit pour la production de toutes les sortes de cuirs, desquelles on exige une raideur, une résistance et même une dureté déterminées.

**Corroyage des peaux tannées.** — Après le tannage, les peaux transformées en cuir sont encore soumises à l'opération du *corroyage*. — Le corroyage du cuir à *semelles* est le plus simple. Dès que les peaux ont été retirées de la fosse, on fait tomber le tan qui y adhère et on les fait sécher dans un lieu ombragé. Lorsqu'elles sont presque sèches, on les étend sur une pierre plane et lisse et on les soumet à un *martelage* effectué à la main ou mécaniquement. — Le cuir à *œuvre* est d'abord soumis au *dollage* ou *drayage*, qui a pour but d'éliminer les fibres, les nœuds et les croûtes qui rendent la surface du cuir rugueuse; cette opération est pratiquée à l'aide d'un couteau à deux tranchants bien affilés (*drayoire* ou *couteau à revers*), avec lequel on travaille la peau le côté du poil tourné en bas. — Le *quiossage* a le même but que le drayage et on l'emploie principalement lorsque des couches épaisses de cuir doivent être enlevées. — Pour donner au cuir un aspect uniforme et agréable, on le soumet au *rebroussage*, opération qui est pratiquée à l'aide de la *paumelle* ou *marguerite*, morceau de bois dur, long d'environ 30 cm. et large de 10 à 12 cm., et dont la face inférieure est convexe longitudinalement et munie de cannelures transversales et parallèles. Une bride de cuir, sous laquelle l'ouvrier passe sa main, est fixée à la partie supérieure de la marguerite. Le cuir étant placé sur une table et fixé sur le bord de celle-ci avec des crochets en fer, la portion qui doit être rebroussée est pliée, la marguerite est posée sur le pli et promenée à droite et à gauche avec le cuir sur lequel elle repose; le pli se déplace de la même manière, et cette manœuvre fait ressortir uniformément la fleur naturelle de la peau. — Les cuirs employés, par exemple, pour le cardage et le calandrage, ne sont pas rebroussés, mais mouillés après le drayage, puis lissés avec un couteau et ensuite polis des deux côtés à plusieurs reprises avec de la pierre ponce (*ponçage*).

Les cuirs, qui après le rebroussage doivent recevoir encore plus de brillant, sont travaillés avec une paumelle dont la face inférieure est recouverte d'une plaque de liège parfaitement polie. Lorsqu'un poli encore plus grand est nécessaire, le cuir, après avoir été rebroussé et tiré au liège, est placé sur une table et le grain est abattu avec le *poinçon* (plaque de fer dont la surface inférieure est munie de cannelures longitudinales). Après le travail au poinçon, le cuir est encore soumis du côté de la fleur à l'action d'un cylindre de verre, avec lequel le cuir est lissé.

Pour le cuir à œuvre, le *graissage* est la *dernière opération du corroyage*; pour graisser le cuir, on employait autrefois de l'huile de poisson ou un mélange d'huile de poisson et de suif, mais maintenant on se sert de ce que l'on désigne sous le nom de *dégras*. Le graissage de la peau doit être effectué lorsque celle-ci est humide. Lorsque les peaux graissées sont exposées à l'air et dans un milieu chauffé, elles s'emparent de la graisse et la présence de celle-ci devient tout à fait inappréciable à l'œil. Le cuir est quelquefois chargé avec du sucre de fécule, ce qui constitue une falsification.

Pour le cuir destiné à la confection des *souliers* et des *bottes*, on a coutume de teindre en noir le côté de la chair; dans ce but, on frotte celui-ci avec du tan humide et une solution d'acétate de fer, à laquelle on a ajouté un peu de sulfate de cuivre; on étend à l'aide d'une éponge ou d'une brosse, ensuite on étire, on rebrousse, on graisse, on tire au liège et l'on frotte encore avec une pâte composée d'huile de poisson, de suif, de noir de fumée, de cire jaune, de savon et de sulfate de fer.

Pour rendre le cuir imperméable à l'eau, d'après MANSBERG (1897), on dissout de la cire d'abeilles jusqu'à saturation dans de la benzine et on chauffe ensuite la solution au bain-marie, puis à celle-ci on ajoute à peu près un dixième de blanc de baleine fondu. La masse est appliquée chaude sur le cuir.

**Cuir de Russie.** — Le *cuir de Russie* est un cuir généralement bon, qui se distingue par sa souplesse ainsi que par son odeur particulière; il était autrefois fabriqué exclusivement en Russie, mais l'est aussi maintenant en Allemagne.

Dans la préparation du cuir de Russie, le nettoyage des peaux est pratiqué comme à l'ordinaire et l'épilage se fait à la chaux. On effectue le gonflement soit avec de l'eau d'orge aigre, avec du jus de tan épuisé et aigri, soit avec une bouillie claire composée d'excréments de chien broyés avec de l'eau. Le tannage se fait avec l'écorce de plusieurs espèces de saules, ainsi qu'avec des écorces de bouleau et de pin. On commence par faire séjourner pendant quelques jours les peaux nettoyées et gonflées dans du jus de tan épuisé, après quoi on les dispose par couches dans des fosses avec de l'eau et la matière tannante divisée, ou bien encore on les place dans un extrait des écorces préparé à chaud. La durée du tannage est de cinq ou six semaines. Les peaux tannées sont battues, raclées sur le chevalet et modérément séchées, après quoi elles sont imbibées d'*huile de bouleau*. Les peaux sont ensuite détirées, jusqu'à ce qu'elles soient devenues souples. Cela fait, on enduit le côté de la fleur avec une solution d'alun; après la dessiccation, on fait passer sur les peaux un cylindre cannelé, afin de produire un grain à la surface, puis on les sèche et on les teint. Comme couleur rouge, on se servait autrefois d'une décoction de santal rouge et de bois de Brésil dans l'eau de chaux. On emploie maintenant le *rouge pour cuir de Russie* (celui, par exemple, de la fabrique d'aniline de Berlin).

**Maroquin.** — Le véritable *maroquin* (*saffian, cuir de Turquie*) est préparé avec des peaux de boucs ou de chèvres, le *maroquin faux* avec des peaux de moutons. Les peaux sont dépilées à la chaux caustique, puis dépouillées de toute la chaux et gonflées avec les plus grandes précautions, puis tannées au sumac. En Orient, les peaux nettoyées et gonflées sont cousues ensemble en forme de sacs, puis ceux-ci sont remplis avec un mélange d'eau froide et de poudre de sumac. Dans l'espace de trois jours, le tannage est achevé. La même méthode de tannage est aussi employée dans diverses localités de l'Allemagne, plus rarement en France; mais on s'en sert généralement en Angleterre pour les maroquins, les moutons non dédoublés et les veaux. D'après un autre procédé, usité dans quelques localités de l'Allemagne, mais d'un emploi général en France, ainsi qu'en Angleterre pour les moutons dédoublés, on introduit les peaux nettoyées et gonflées dans des cuves avec un mélange d'eau et de sumac, et dans lesquelles elles sont soumises à un mouvement continu; ce procédé exige environ huit jours pour la transformation complète de la peau en cuir. En Orient, le travail des peaux de chèvre et de mouton n'est pas poussé plus loin



que le tannage et la dessiccation, et elles ne sont que rarement teintes et corroyées. Sous le nom de *cuir en croûtes*, elles arrivent dans cet état à Vienne et à Leipzig pour être teintes, lustrées et apprêtées par des fabricants allemands.

Le *cuir de Cordoue* ou *corduan* ne diffère du maroquin que par sa force plus grande et parce qu'il conserve son grain naturel.

Sous le nom de **cuir danois**, on désigne une sorte de cuir pour gants qui, dans le Nord, est préparé à l'*écorce de saule* avec des peaux de chevreaux, d'agneaux et de jeunes rennes; ce cuir se distingue par une odeur particulière de saule, par sa couleur claire et par sa grande souplesse.

### MÉGISSERIE (TANNAGE A L'ALUN)

On distingue : *a*) La *mégisserie commune*, qui ne travaille que des peaux légères, comme les peaux d'agneaux, de chèvres et de moutons, et dans laquelle ces peaux sont d'abord préparées dans des pelains à la chaux et ensuite tannées avec de l'alun et du sel marin, sans être après cela imbibées avec un corps gras. *b*) Le *hongroyage*, au moyen duquel les peaux épaisses (peaux de bœufs et de buffles, peaux de vaches et de chevaux) employées par les selliers-bourreliers sont tannées à l'alun et au sel, et ensuite imprégnées de matière grasse, mais sans avoir été préalablement traitées à la chaux. *c*) La *mégisserie française* ou d'*Erlangen*, qui tanne par un procédé particulier des peaux de chevreaux, de veaux, d'agneaux et plus rarement de chamois, afin de les transformer en cuir pour la ganterie et la cordonnerie de luxe. *d*) Le tannage avec les combinaisons de fer et de chrome.

**Mégisserie commune.** — Les peaux sont *dépilées*; afin d'éliminer aussi complètement que possible la graisse adhérente elles passent dans un réservoir renfermant une grande quantité de substances animales qui, sous l'influence de la chaux, se décomposent peu à peu et donnent lieu à un dégagement d'ammoniaque.

Les peaux sont ensuite nettoyées comme à l'ordinaire, puis gonflées dans un confit de son, où elles restent deux ou trois jours. Elles sont ensuite lavées, tordues et immédiatement passées dans un liquide appelé *étouffe*, que l'on prépare en prenant pour chaque dizaine de peaux 750 gr. d'alun, 300 gr. de sel marin et 22 litres et demi d'eau. On verse dans un petit baquet un litre de ce liquide préparé à chaud, on le laisse refroidir à la chaleur de la main et on y fait passer une peau une ou deux fois, jusqu'à ce que le liquide l'ait partout imprégnée. Après avoir retiré les peaux, on les met les unes sur les autres sans les tordre, on les abandonne ainsi pendant deux ou trois jours, temps au bout duquel elles sont tannées; alors on les tord et on les fait sécher lentement.

D'après SCHAAF (1899), la peau préparée à la manière ordinaire est traitée par une solution d'alun ou d'alun et de sel marin, dont le point d'ébullition ne doit pas être inférieur à 110°. La masse est versée à l'aide d'une cuiller sur le côté de la chair de la peau. Avec ce procédé, le tannage complet est achevé en un quart d'heure.

Les peaux tannées se ratatinent un peu pendant la dessiccation et elles possèdent une assez grande roideur, qu'on leur enlève par le *hardage*, opération qui consiste à les faire passer suivant leur largeur, après les avoir un peu humectées d'eau, sur

la partie convexe et mousse d'une tige de fer courbée en cercle (*hard*), afin de les étendre et de faire disparaître tous les plis. Après cette opération, les peaux sont étirées au moyen du *palisson*. Le cuir ainsi obtenu est employé en grande quantité sous le nom de *cuir blanc* pour doublures de chaussures et autres usages analogues.

**Hongroyage.** — Dans le *hongroyage* les peaux brutes sont *ramollies*, jusqu'à ce que tout le sang et toutes les saletés soient éliminés et elles sont ensuite *dépilées*, après quoi on les introduit dans l'*étouffe*, qui est préparée, pour une peau d'environ 25 kg., avec 3 kg. d'alun, 3 kg. de sel marin et 20 litres d'eau. L'*étouffe* tiède est versée sur la peau contenue dans une cuve ovale, le côté de la fleur tourné en haut. Un ouvrier foule à plusieurs reprises la peau avec ses pieds et il l'abandonne pendant huit jours dans le liquide. Au bout de ce temps, les peaux sont séchées, chauffées et frottées du côté de la chair comme du côté de la fleur avec du suif fondu. Chaque peau reçoit environ 3 kg. de suif. Lorsque trente peaux ont été ainsi imprégnées, deux ouvriers les promènent l'une après l'autre pendant une minute environ au-dessus d'un feu de charbon, traitement qui a pour effet de faire mieux pénétrer la matière grasse; enfin, on les expose à l'air libre, le côté de la chair tourné en haut. Le cuir hongroyé sert principalement pour la confection des harnais ordinaires.

**Cuir pour gants.** — La *mégisserie française* ou d'*Erlangen* s'occupe de la préparation du cuir pour gants glacés et pour la cordonnerie de luxe. Pour le cuir destiné à la confection des gants glacés, la fleur de la peau n'est pas touchée, tandis que pour les gants de cuir chamoisé (qui peut se laver), qui ont été tannés à l'huile de poisson, la fleur est toujours enlevée.

Les opérations préparatoires sont celles que l'on pratique ordinairement dans la mégisserie, mais le tannage est tout à fait différent, parce que les peaux sont tannées avec un liquide (*la nourriture*), qui non seulement les tanne (les *mégit*), mais encore leur donne l'huile nécessaire pour qu'elles soient parfaitement souples. Ce liquide se compose de farine de froment, de jaunes d'œufs, d'alun et de sel marin que l'on délaye avec de l'eau en une bouillie claire. Les huiles émulsionnées comme l'huile d'amandes, l'huile d'olives, l'huile de poisson, même la paraffine, semblent pouvoir remplacer complètement l'huile contenue dans les jaunes d'œufs. Les peaux sont piétinées et foulées pendant quelque temps dans le liquide; elles sont ensuite étirées, puis séchées à l'air et légèrement mouillées; cela fait, on les place par douzaines dans une toile, on les piétine afin de les ramollir, et ensuite on les passe l'une après l'autre du côté de la chair longitudinalement et transversalement sur le *hard*, puis on les fait sécher et on les harde de nouveau, opérations qui leur enlèvent les dernières traces de farine et leur donnent la souplesse nécessaire. Ce cuir est employé, le côté de la fleur tourné en dehors, pour la confection des gants glacés; pour lui donner le brillant, on lui fait subir l'opération du lissage (à l'aide d'une boule de verre ou de la machine à apprêter) ou bien on l'enduit avec du blanc d'œuf, de la gomme du Sénégal, de la gomme adragante ou du savon.

Le cuir pour gants mégi est ordinairement *teint* du côté de la fleur, plus rarement du côté de la chair; la teinture s'effectue, soit en immergeant le cuir dans la matière colorante, soit en l'enduisant avec celle-ci. D'après GRAEGER (1896), l'alun employé pour mégir le cuir doit, avant la teinture, être éliminé par lavage. La température de l'eau ne doit pas dépasser 28°. Mais lors du lavage il se perd aussi un

peu de ce que le tanneur a introduit dans la peau pour la rendre souple, c'est-à-dire une grande partie de l'huile d'œuf, qu'il est indispensable de remplacer. A cet effet, lorsque les peaux sont bien lavées, on les place dans un bain d'œufs, c'est-à-dire dans un bain d'eau froide, où l'on a délayé un jaune d'œuf par peau. Les peaux sont manœuvrées avec soin dans ce bain et elles y sont ensuite laissées pendant 12 heures, afin qu'elles puissent se saturer convenablement d'huile. Elles sont ensuite retirées du bain et prêtes pour la teinture. D'après KAST (1896), on emploie pour la teinture des peaux beaucoup de *couleurs pour mordant*. HUMMEL (1894) recommande l'émétique, BERTRAM (1895) des matières colorantes basiques, DREHER (1901) la teinture aux sels de titane.

**Tannage au fer.** — KNAPP a recommandé pour le tannage des peaux le sulfate de peroxyde de fer basique. Du sulfate de protoxyde de fer est mélangé avec de l'acide azotique en quantité suffisante pour l'oxydation complète du sel, et la solution est évaporée à consistance de sirop. Pour tanner les peaux, on les suspend simplement dans une solution du sel de concentration convenable. Suivant l'épaisseur de la peau, l'opération est terminée au bout de 2 à 4 jours. Après le tannage, la peau est traitée par une matière grasse à l'état de dissolution et par un savon de fer. Ce dernier est obtenu par décomposition du sel de fer avec du savon et, avec ou sans addition d'une émulsion grasseuse, la peau en est imprégnée avec un appareil construit spécialement pour cet usage. Jusqu'à présent, le tannage au fer n'offre aucune importance pratique.

**Tannage au chrome.** — Le tannage au chrome, qui, à ses débuts, n'a eu qu'à enregistrer des succès, a été beaucoup perfectionné par les nouveaux procédés. SCHULTZ introduit les cuirs d'abord dans une solution de bichromate de potassium et ensuite dans une solution d'hyposulfite de soude mélangée avec de l'acide chlorhydrique (antichlore); dans ce dernier liquide l'acide chromique est réduit en une combinaison de sesquioxyde de chrome, qui agit sur la peau comme matière tannante. Ce procédé est désigné brièvement sous le nom de *procédé à deux bains* ou de *procédé par réduction*. Dans le procédé de DENNIS, qui en principe avait déjà été indiqué par KNAPP en 1858, on part de l'alun de chrome ou de l'hydrate de sesquioxyde de chrome et on prépare finalement une combinaison de chlorure de sodium et d'oxychlorure de chrome, dans la solution de laquelle les cuirets sont suspendus, et qui tanne directement. Comme ici l'opération du tannage est effectuée dans un seul bain, on nomme cette méthode *procédé à un bain*. La solution de chrome nécessaire pour cela est désignée dans le commerce sous le nom de *tano-line*. Avec le procédé à deux bains, le travail est plus rapide, mais il est plus compliqué que dans le procédé à un bain. D'après les deux procédés, on prépare des cuirs de bonne qualité, qui sont livrés au commerce sous les noms les plus fantaisistes, tels que *corine*, *groïscine*, *dizine*, etc. Le cuir au chrome offre une très grande résistance à l'humidité et c'est pour cela qu'il convient pour la grosse cordonnerie, mais seulement pour la chaussure qui est portée le côté lisse du poil en dehors. Le côté de la chair du cuir au chrome ne peut jamais être rendu uni. Le cuir au chrome est très convenable pour la confection d'objets qui doivent offrir une grande résistance, comme, par exemple, les courroies, les lanières pour relier ensemble des pièces en cuir, etc.

D'après EITNER (1900), les cuirets bien nettoyés sont introduits dans le bain de

chrome ayant déjà servi pour une autre opération et ils y sont manœuvrés pendant 1 à 2 heures, suivant l'espèce de la peau; ils sont ensuite traités dans un bain de chromate fraîchement préparé, et l'ancien bain est rejeté. Pour le nouveau bain, il faut par kg. de cuiret 4 litres d'eau et 40 gr. de bichromate. Ce dernier est dissous à l'ébullition dans cinq fois son poids d'eau et lorsque le sel est dissous, on ajoute à la dissolution la même quantité d'acide chlorhydrique à 40 p. 100, c'est-à-dire pour 40 gr. de bichromate 40 gr. d'acide chlorhydrique. De cette dissolution, on verse la moitié dans l'eau destinée à la préparation du bain frais, on y introduit ensuite les peaux et on les y manœuvre pendant 1 à 2 heures. Au bout de ce temps, on ajoute la deuxième moitié de la solution de chromate et on y traite encore les peaux pendant le temps indiqué. Lorsque celles-ci sont exactement chromées, comme on vient de le dire, on les bat, on les laisse égoutter, puis on les étire sur une table ou à l'aide d'une machine, après quoi on les transporte dans le bain de réduction. — On prend pour la préparation de ce dernier, par kg. de cuiret, 4 litres d'eau *tiède* et on y introduit l'hyposulfite. On prend de celui-ci 105 gr. par kg. de cuiret. Après une agitation de quelques instants, le sel se dissout dans le liquide, et lorsqu'il en est ainsi les peaux peuvent y être introduites. On manœuvre ces dernières pendant 20 à 30 minutes et on commence alors à ajouter de l'acide chlorhydrique, soit 50 gr. par kg. de cuiret. Cette quantité pesée d'acide est pour l'emploi étendu de 10 fois son poids d'eau et elle est ensuite ajoutée par portions et aux intervalles indiqués précédemment. Lorsque le processus de réduction est achevé, on retire les peaux du bain, on les laisse égoutter et on les porte dans un tonneau, où doit s'achever la transformation du sel neutre en sel basique. On verse sur les peaux une solution de 15 gr. d'hyposulfite dans 3/4 de litre d'eau par kg. de cuiret et on fait tourner le tout pendant 1 heure. — ERTNER (1902) a en outre trouvé que le cuir au chrome contenait jusqu'à 10 p. 100 d'acide sulfurique et 3 à 7 p. 100 de sesquioxyde de chrome.

BENDA (1899) recommande  $\text{Cr}^2(\text{OH})^5\text{Cl}$ , PROCTER (1897) le sulfate de chrome basique. D'après BOEHRINGER (1897) l'acide lactique et les lactates employés avec les chromates ou l'acide chromique sont tout à fait convenables pour produire un bon tannage au chrome, parce que l'acide lactique peut même à froid réduire très facilement l'acide chromique en produisant un dépôt de sesquioxyde de chrome.

#### CHAMOISERIE (TANNAGE A L'HUILE)

La chamoiserie travaille les peaux de cerfs, d'élans, de chevreuils, d'agneaux, de moutons, quelquefois aussi les peaux de veaux, plus rarement les peaux de bœufs. Le cuir chamoisé est principalement employé pour la confection d'objets d'habillement, tels que culottes, bretelles, guêtres, vestes, gants (qui peuvent se laver), bandages chirurgicaux, etc.

**Fabrication du cuir chamoisé.** — Les peaux destinées à la fabrication du cuir chamoisé sont d'abord traitées à peu près de la même manière que dans les autres branches de la tannerie. On commence par les placer dans de l'eau pure, où on les laisse séjourner pendant 2 à 4 jours, en ayant soin de remplacer l'eau plusieurs fois. Ce traitement a pour but de ramollir complètement la peau et de dissoudre le

sang et les saletés qui y adhèrent, ainsi que, dans le cas de peaux salées, d'éliminer le chlorure de sodium employé pour leur conservation. Ce but étant atteint, les peaux sont placées pendant plusieurs jours dans le *pelain*, c'est-à-dire dans un lait de chaux clair, dans lequel les poils ou la laine et l'épiderme sont suffisamment désagrégés, pour que, dans l'opération subséquente de l'*épilage* à l'aide d'un couteau mousse particulier, ils puissent être enlevés. Dans la plupart des cas, la couche supérieure, c'est-à-dire la fleur du chorion est enlevée lors de l'épilage même ou après cette opération, parce que la fleur lors du tannage proprement dit empêche la pénétration de l'huile dans le cuiret. Ce n'est que dans le cas où il s'agit de peaux minces, comme les peaux de chèvres ou d'agneaux, que l'on conserve la fleur, parce que sans cela le cuir serait trop aminci. Après l'épilage et l'enlèvement de la fleur, on place les peaux, afin d'obtenir une désagrégation complète du tissu cutané, dans un pelain frais, où elles restent encore 1 ou 2 jours, après quoi elles sont posées sur le chevalet le côté de la chair tourné par en haut et raclées à l'aide du couteau rond, afin d'éliminer la chair et la graisse adhérentes. Après ce traitement, les peaux sont mises dans un *confit de son* se trouvant en fermentation acide, afin de débarrasser le cuiret de la chaux aussi complètement que possible. Les cuirets ainsi préparés sont tordus et peuvent ensuite être soumis directement à l'opération du tannage.

On emploie dans la chamoiserie comme matière tannante les *huiles de poisson* et parmi celles-ci on peut se servir aussi bien de l'huile de morue, que des huiles de phoque, de baleine, de dauphin ou de hareng. Suivant ERNER, l'huile de morue serait tout à fait convenable pour la fabrication du cuir chamoisé, tandis que les huiles de phoque et de baleine constituent des produits de valeur moindre et que l'huile de squalé ne pourrait pas donner de cuir chamoisé.

Le travail du tannage proprement dit consiste, dans la chamoiserie, à imprégner d'huile de poisson les cuirets préparés et à soumettre ensuite ces derniers à un foulonnage dans un appareil particulier. Lorsque les peaux ont été ainsi traitées mécaniquement pendant un certain temps, on les expose à l'action de l'air et ensuite on les traite de la même manière alternativement par l'huile de poisson dans le foulon et à l'air, jusqu'à ce qu'elles soient saturées de matière grasse aussi complètement que possible, après quoi elles sont exposées à une sorte de fermentation accompagnée d'une élévation de température, sous l'influence de laquelle se continue probablement la modification chimique de l'huile commencée par l'exposition à l'air. Dans ce but, les peaux sont apportées dans une chambre chauffée et disposées les unes sur les autres en un tas conique, que l'on défait et refait de temps en temps, jusqu'à ce que les peaux aient acquis un certain ton jaune particulier. Le tannage est alors considéré comme achevé et, comme les peaux contiennent trop d'huile, qui est en partie altérée, elles sont soumises à un dégraissage, qui consiste soit à les presser à l'aide de presses énergiques, dans lequel cas on obtient le *dégras* proprement dit ou *moellon*, soit à les traiter, d'après le procédé primitif, par une solution de carbonate de potasse ou de soude. L'huile en excès est transformée par cette solution alcaline en une émulsion grasseuse, qui porte le nom de *jus blanc*. Dans la plupart des cas, la matière grasse est séparée de cette émulsion par addition d'acide sulfurique dilué ou d'acide chlorhydrique, et le produit ainsi obtenu, désigné sous le nom de *dégras des mégissiers*, est très employé comme le moellon pour le graissage des cuirs tannés au tan. Après l'élimination de la matière grasse en excès, le cuir est séché,

blanchi si c'est nécessaire et ensuite corroyé. Lors du corroyage, les peaux sont étirées, effleurées et finalement, pour obtenir des surfaces lisses, elles sont frottées avec une pierre ponce; quelquefois aussi, on y applique une couche mince d'une bouillie composée essentiellement d'ocre, de craie léviguée, d'argile et de substances analogues délayées dans de l'eau.

D'après v. SCHÄÖDER (1895) :

1	partie de substance cutanée	fournit	2,23	parties de cuir à semelles rhéna.
1	—	—	2,56	— de l'All. du Nord.
1	—	—	2,21	— d'avant-pied (sans graisse).
1	—	—	1,70	— mégi.
1	—	—	1,51	— chamoisé.

Comme 100 parties de cuiret contiennent en moyenne 25 parties de substance cutanée, 100 parties donnent, par conséquent, en moyenne :

55,8	parties de cuir à semelles rhéna.
64,0	— de l'Allemagne du Nord.
55,3	— d'avant-pied (sans graisse).
42,5	— mégi.
37,8	— chamoisé.

Ces rendements moyens ne se rapportent naturellement qu'aux cuirs et aux cuirets de bœufs. On voit donc que dans le chamoisage, les rendements en poids moyens relativement aux cuirets et naturellement aussi à la peau brute sont beaucoup moins élevés que dans les autres branches de la tannerie, et surtout que dans le tannage au tan.

Suivant ERTNER (1890), l'huile de poisson employée pour le chamoisage contiendrait une substance tannante azotée, qui serait l'agent producteur du dégras, ce que FAHRION (1891) a réfuté. D'après cela, l'huile pénétrant dans les pores de la peau animale est offerte au contact de l'air, à la surface de celle-ci, dans un état de très grande division. Les acides gras non saturés de l'huile de poisson, y compris l'acide oléique, se transforment par absorption d'oxygène en *acides oxy-gras*, qui tels quels ou sous forme de leurs glycérides offrent la propriété de se combiner à la peau animale pour former le cuir. Ils ne semblent d'ailleurs jouir de cette propriété qu'à l'état naissant, parce que sans cela le chamoisage devrait pouvoir être pratiqué avantageusement au moyen de l'huile de poisson déjà oxydée, au moyen de dégras, ce qui n'est pas le cas. Indépendamment de ces oxy-acides, le dégras retiré par expression des peaux chamoisées contient une petite quantité de corps azotés provenant de la peau. C'est à peine si l'on peut admettre que ces corps offrent quelque importance pour le chamoisage, ils doivent plutôt être considérés comme des impuretés du dégras. Enfin, les éléments du dégras à odeur désagréable qui se forment lors de l'oxydation de l'huile de poisson, consistant surtout en acides gras volatils, sont détruits, ou volatilisés, et il se forme en petites quantités d'autres combinaisons facilement volatiles, analogues à des esters, qui sont la cause de l'odeur agréable du moëllon.

**Farchemin.** — On distingue le *parchemin* proprement dit, qui est préparé avec des peaux de moutons, et le parchemin qu'en France on nomme *vélin* ou *par-*

*chemin vierge* et en Angleterre *vellum*; le dernier est plus fin que le parchemin ordinaire et il est fabriqué avec des peaux de jeunes veaux, de chevreaux, d'agneaux mort-nés. Les peaux sont d'abord ramollies, nettoyées, puis traitées dans un pelain de chaux et dépilées. Après le dépilage, elles sont lavées et placées sur le chevalet où elles sont ordinairement raclées et dépouillées de la chair. Chaque peau est ensuite tendue dans un châssis à côtés mobiles (semblable à un métier à broder) avec des cordes et des tourniquets, de manière à former une surface sans plis. La peau étendue est encore raclée et amincie, puis desséchée. Certaines espèces de parchemins sont alors achevées et il ne reste plus qu'à les couper; on prépare ainsi le parchemin pour tambours avec des peaux de veau, le parchemin pour timbales avec des peaux d'âne. Aux peaux de veau pour parchemin de tambour on enlève la fleur avec les poils. — Pour les *cribles* dont on se sert pour le *grenage de la poudre à tirer*, on prend de préférence des peaux de pores.

**Chagrin.** — Le véritable chagrin oriental (saghir, sagri, sagre) est une espèce de parchemin faiblement tanné, dont un côté est grenu ou couvert de petits tubercules arrondis; on le prépare en Perse, en Turquie, à Astrakan et dans les Principautés danubiennes avec des peaux de cheval et d'âne sauvage; on n'emploie pas pour cela les peaux tout entières, mais seulement la portion recouvrant la partie postérieure du dos et de la face supérieure de la région caudale. Les peaux dépilées et bien nettoyées sont étendues dans des châssis, afin de produire à leur surface les inégalités qui caractérisent le chagrin; on répand ensuite du côté de la chair des semences dures et noires de l'arroche sauvage (*Chenopodium album*), et à l'aide des pieds on les fait pénétrer dans la peau. Lorsque les peaux sont devenues sèches et cassantes, on les retire des châssis et on les secoue pour faire tomber les semences. Les peaux paraissent alors recouvertes d'une foule de petites cavités. Elles sont ensuite parfaitement aplanies avec un drayoire, puis gonflées, tannées et teintes. Toutes les parties déprimées en augmentant de volume et en se soulevant donnent naissance aux petits tubercules que l'on cherche à obtenir. Le tannage s'effectue soit au tan, soit à l'alun, c'est pourquoi il y a des chagrins qui sont des espèces de cuirs mégis.

## FABRICATION DE LA COLLE

Les tissus animaux, désignés sous le nom de collagènes, sont insolubles dans l'eau froide comme dans l'eau bouillante, mais par une ébullition prolongée ils se dissolvent, pour fournir ensuite, lors de l'évaporation de la solution, une masse visqueuse se prenant en gelée (la *gélatine*) et qui desséchée complètement donne naissance à une substance transparente ou translucide et cassante, se gonflant au contact de l'eau froide et se dissolvant sans altération par ébullition dans ce liquide. Cette matière est désignée sous le nom de *colle* ou de *colle forte*. On met au nombre des matières collagènes le tissu conjonctif, la peau, les tendons, la substance osseuse (osséine), la corne de cerf, les cartilages, la vessie natatoire de différents poissons, etc. Au point de vue chimique, on distingue deux espèces de colles différentes, la *colle d'os* ou *de peau* (glutine ou gélatine) et la *colle de cartilages* (chondrine).

On fabrique trois espèces de colles différentes : la *colle de peau*, la *colle d'os* et la *colle de poisson*.

**Colle de peau.** — Les matières animales, les *colle-matières*, avec lesquelles le fabricant prépare la colle, sont ordinairement des déchets des abattoirs et des tanneries, les vieux gants, les peaux de lapins et de lièvres qui ont été dépouillées de leurs poils par le chapelier, les peaux de chats et de chiens, les pieds de bœufs, de veaux et de moutons, les rognures de parchemin, les tendons, les intestins, les rognures de cuir, etc.

Les colle-matières sont d'abord traitées par la chaux dans de grandes fosses, afin de dissoudre les particules de sang et de chair qui y adhèrent et de saponifier les substances grasses. Pour faire tomber la chaux adhérente, on renferme les colles-matières chaulées dans un filet ou dans un panier d'osier que l'on suspend dans de l'eau pendant plusieurs jours, après quoi on les étend à l'air libre, et on les laisse sécher. Dans la fabrique on fait macérer encore une fois les colles-matières dans un lait de chaux faible, avant de les soumettre à la cuisson, et ensuite on les lave. Dans la préparation de la colle de Cologne, les colles-matières au sortir des pelains sont immédiatement portées dans un bain de chlorure de chaux et blanchies par cette substance.

La cuisson a lieu dans des chaudières munies d'un couvercle, dans lesquelles on ajoute avec les colles-matières une quantité d'eau beaucoup plus faible que celle qui est nécessaire pour dissoudre la quantité totale de ces dernières, et l'on commence à chauffer. Lorsque, au bout d'une heure et demie à deux heures de coction, l'eau a suffisamment absorbé de gélatine, on décante la solution, on verse une nouvelle quantité d'eau sur les colles-matières, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la dernière décoction donne un liquide ne se prenant plus en gelée et que l'on emploie pour dissoudre de nouvelles quantités de colles-matières. Les différentes décoctions, à l'exception de la dernière, sont mélangées et clarifiées avec un peu d'alun, ou bien, ce qui est préférable, chaque décoction est travaillée séparément, procédé à l'aide duquel on obtient différentes sortes de colles. [La colle obtenue avec la première décoction possède une très grande force adhésive, elle est très peu colorée, transparente, inaltérable à l'air, et elle correspond au type désigné sous le nom de *colle de Flandre* ou de *Hollande*; la seconde décoction fournit une colle qui est encore très bonne, mais inférieure à la première; enfin, le produit que donne la troisième décoction est plus coloré, moins transparent et moins tenace, se rapprochant des colles de Givet, bien qu'il leur soit supérieur.]

En faisant arriver de la vapeur à une haute pression au milieu des colles-matières contenues dans un vase clos, on obtient des dissolutions extrêmement concentrées, qui se rassemblent dans la partie inférieure du vase et sont par suite soustraites à l'action nuisible de la chaleur.

Aussitôt que la solution de gélatine est suffisamment clarifiée et un peu refroidie, on la verse dans des moules, où elle se solidifie en blocs que l'on coupe en plaques et que l'on fait sécher. La dessiccation de la colle se fait sur des filets tendus sur des châssis, et qui sont exposés dans des séchoirs à l'action du soleil et de l'air. C'est une des opérations les plus difficiles de la fabrication de la colle. La gélatine qui doit être transformée en colle par la dessiccation ne reste solide que tant que la température n'est pas beaucoup supérieure à 20°; à une température plus élevée, elle tombe en déliquescence, ou au moins elle se ramollit de telle sorte que la colle passe à travers les mailles du filet et adhère si fortement aux fils qu'il faut placer



ceux-ci dans l'eau bouillante pour pouvoir en enlever la colle. Si l'air est trop sec, les plaques de colle se rétractent irrégulièrement, ce qui les fait se courber et se fendre. Par un temps humide, la colle ne sèche pas; pendant la saison chaude, on a à craindre que la colle ne s'altère complètement. Il résulte de là que les jours secs du printemps et de l'automne sont pour ainsi dire les seuls moments convenables pour la dessiccation de la colle.

**Colle d'os.** — La *colle d'os* est produite aux dépens de l'osséine, qui forme presque le tiers (32,2 p. 100) du poids des os; elle peut être obtenue en traitant ces derniers par l'acide chlorhydrique et en dissolvant le résidu dans l'eau, ou bien en soumettant les os à l'action de vapeurs à haute pression (voy. p. 768). La préparation de la colle d'os par l'*acide chlorhydrique* est le procédé ordinaire. Par 10 kg. d'os, on prend 40 litres d'acide chlorhydrique à 1,05 de densité. On laisse les os dans l'acide jusqu'à ce qu'ils soient complètement ramollis, on les retire ensuite du liquide et on les lave. La solution chlorhydrique des éléments inorganiques des os est saturée par un mélange de chaux caustique et de carbonate de calcium; il se précipite du *phosphate de calcium* contenant 18 à 20 p. 100 d'acide phosphorique. Pour la cuisson de la substance osseuse (l'osséine), on se sert d'une cuve munie d'un double fond, d'un couvercle fermant bien et inférieurement d'un tuyau de vidange; la substance est déposée sur le double fond, qui consiste en une grille en bois. Par une ouverture pratiquée dans le couvercle, on fait arriver de la vapeur d'eau dans la cuve. Peu de temps après l'introduction de la vapeur, il s'écoule par le tube de vidange un courant de gélatine liquide, qui ordinairement est assez concentrée pour que l'on puisse la verser immédiatement dans les moules où elle se solidifie en blocs, dans lesquels on coupe les plaques de colle. Le phosphate de calcium qui reste encore en petite quantité dans l'osséine donne à la colle d'os un aspect laiteux, qui fréquemment est encore augmenté par une addition de blanc de baryte, de blanc de zinc, de blanc de plomb, de craie ou d'argile. D'après GRILLO (1895), les os sont traités par l'acide sulfurique.

Pour extraire la colle et la graisse des déchets animaux, on peut employer, d'après HENNEBERG, l'appareil représenté

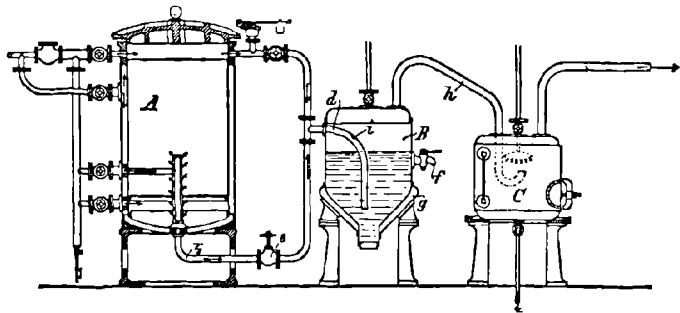


Fig. 987. — Appareil d'Henneberg pour l'extraction de la colle et de la graisse des déchets animaux.

par la figure 987. La cuisson des colles-matières est effectuée à la vapeur sous pression dans le récipient A. Le tube *d*, par lequel arrive le liquide de A (contenant la gélatine et la graisse) dans le vase B, est muni supérieurement d'une ouverture *i* suffisamment grande, tandis que l'extrémité inférieure du tube descend presque jusqu'au fond du vase. Si, la soupape *e* étant ouverte, le liquide mélangé de vapeur passe de A en B, celle-ci s'échappe par l'orifice *i* et se rend par le tube *h* dans le condensateur C, tandis que le liquide lui-même coule tranquillement dans le tube *b*

vers son orifice inférieur et se sépare au fond du vase en graisse et eau tenant la gélatine en dissolution. La graisse est évacuée par le robinet *f* et la solution de colle qui reste est évaporée dans le vase B; celui-ci est, à cet effet, muni inférieurement d'un dispositif de chauffage, par exemple, d'une enveloppe de vapeur *g*. A l'aide de ce dispositif, la solution de colle contenue dans le vase B est portée à l'ébullition et complètement évaporée. Les vapeurs qui se dégagent pendant l'évaporation passent par le tube *h* dans le condensateur C, où elles sont complètement précipitées. De cette façon, la concentration se fait sans dégagement d'aucune odeur. Il reste comme résidu la substance sèche azotée, qui, par une ouverture convenablement placée, peut être extraite du vase B.

On exige d'une bonne colle qu'elle soit brillante, transparente, cassante et dure, qu'elle demeure sèche à l'air, qu'elle se brise court lorsqu'on la courbe, qu'elle ait une cassure vitreuse brillante, qu'elle ne fasse que se gonfler, mais non qu'elle se liquéfie dans l'eau froide, même après une digestion de 48 heures. La colle russe doit sa couleur blanche opaque à une addition de céruse, de sulfate de plomb, de blanc de zinc ou de craie. On ajoute souvent à la colle du blanc de baryte. On rencontre aussi dans le commerce de la colle jaune mélangée avec du chromate de plomb.

**Colle liquide.** — Pour préparer la *colle liquide*, on dissout 1 kg. de colle de Cologne dans 1 litre d'eau et l'on ajoute peu à peu à la dissolution 200 gr. d'acide azotique à 36° B. Lorsque le dégagement tumultueux des vapeurs nitreuses a cessé, on laisse refroidir le liquide. — Ou bien on dissout au bain-marie 4 parties de bonne colle de Cologne avec 4 parties de vinaigre fort, une partie d'alcool et un peu d'alun. — D'après KNAFFL, on prépare une colle liquide excellente en chauffant pendant 10 ou 12 heures à la température de 80° à 85° une solution de 3 parties de colle dans 8 parties d'eau avec 1/2 partie d'acide chlorhydrique et 3/4 de partie de sulfate de zinc.

**Colle de poisson ou ichthyocolle.** — La membrane interne de la vessie nata-toire des poissons de l'ordre des Ganoïdes, auquel appartiennent le *grand estur-geon* (*Accipenser huso*), l'*esturgeon commun* (*Accipenser sturio*), le *Wardick* (*Accipenser Güldenstaedti*) et le *sterlet* (*Accipenser stellatus*), se rencontre à l'état sec dans le commerce sous le nom de *colle de poisson*. Les vessies natatoires extraites des esturgeons communs, ainsi que des espèces voisines, qui vivent dans la mer Caspienne, dans les fleuves qui se déversent dans cette mer, sur les bords de la mer Noire et dans les fleuves de la Sibérie, sont coupées, lavées, étendues et expo-sées au soleil; lorsque la dessiccation est arrivée à un certain degré, on enlève la membrane musculaire externe, qui ne fournit pas de gélatine par ébullition dans l'eau, et l'on donne à la membrane interne différentes formes (de couronnes, de lyres, de feuilles); afin de la blanchir, on l'expose à l'action de vapeurs produites en brûlant du soufre, et ensuite on la dessèche complètement au soleil.

#### TRAVAIL DES OS

Les os des animaux vertébrés sont employés pour l'extraction du phosphore (t. I, p. 824), et surtout pour la préparation de la poudre d'os (t. I, p. 836) et du noir animal.

**Dégraissage des os.** — Pour dégraisser les os, on les fait bouillir avec de l'eau ou on les traite par la vapeur. Une grande partie de la graisse se sépare, mais en même temps il se dissout aussi sous forme de gélatine une grande quantité d'osseine, de sorte que les os ainsi traités n'ont plus comme engrais qu'une faible valeur. La graisse obtenue par ébullition passe pour la meilleure, celle obtenue par vaporisation est considérée comme moins bonne, tandis que celle qui est extraite au moyen de la benzine est la moins appréciée, parce que les savons préparés avec cette graisse ont souvent l'odeur de pourri, que la graisse elle-même présente généralement.

Comme on n'obtient par ébullition que 3 à 4 p. 100 de graisse, tandis qu'avec la benzine on en retire 5 à 6 p. 100, et qu'en outre les os dégraissés par la benzine ne perdent pas d'osseine, c'est-à-dire d'azote, le *dégraissage par la benzine* se répand de plus en plus. — ARENS 1894) recommande le *tétrachlorure de carbone*.

D'après BÜTTNER, le réservoir à double paroi A (fig. 988) est rempli avec les os et par le robinet *c* on fait arriver de la vapeur entre les deux parois et dans les tubes *e*; pendant ce temps, l'air humide résultant de l'échauffement des os est aspiré en *o* au moyen de la soufflerie à jet de vapeur *y*. Les robinets *g*, *d* et *d'* conduisant aux tubes *n*, *i* et *u* sont ensuite ouverts et, au moyen d'une soufflerie à eau *x*, l'air qui reste encore dans la chaudière A et dans les os est aspiré jusqu'à ce que l'air soit suffisamment raréfié dans la chaudière, après quoi le robinet *g* est fermé. En ouvrant le robinet *g*, la benzine

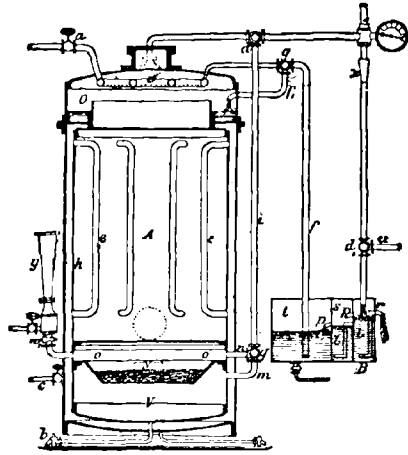


Fig. 988. — Appareil de Büttner pour le dégraissage des os.

qui se trouve dans le compartiment *t* du réservoir B monte dans le tube *f*, entre dans le serpentin perforé *v*, pour tomber dans la chaudière A sous forme de pluie sur les os débarrassés d'air, secs et chauds, qu'elle pénètre jusqu'à ce qu'ils soient saturés; le reste du dissolvant est déversé dans le réservoir O, où il est réduit en vapeurs. Ces vapeurs, aspirées par la soufflerie à eau *x*, traversent le réservoir A de haut en bas et passent par le tube *n*, le robinet *g*, le tube *i* et le robinet *d*; dans leur trajet de *x* au réservoir B elles sont liquéfiées par l'eau de la soufflerie et se rassemblent avec elle dans le compartiment *r* du réservoir B. L'eau s'écoule en majeure partie par le tube *l*, tandis que la benzine passe le tube *p* dans le compartiment *s*. L'eau qui a pu être entraînée en *s*, retourne en *r* par le tube *l* dont est muni le compartiment *s*, tandis que la benzine pure passe en *t*, pour s'élever, une fois la raréfaction de l'air opérée, dans le serpentin *v* et dans le réservoir O. Lorsque le dégraissage est ainsi achevé, on expulse le dissolvant en introduisant de la vapeur entre les deux parois de A comme il a été dit plus haut et on le recueille dans le compartiment *t* du réservoir B, pour l'employer de nouveau. Maintenant, à l'aide de la soufflerie à eau *x* et en ouvrant le robinet *g* du tube *m*, on produit dans l'espace V un vide, qui aspire la graisse qui se trouve sur la couche filtrante du fond N et la graisse pure s'écoule par *b*.

Pour extraire la *colle* des os (voy. p. 763), on introduit de l'eau par le robinet *a* et le serpentín *v*, et on vaporise jusqu'à ce que la colle soit dissoute. Maintenant, le robinet *q* des tubes *m* et *i*, le robinet *d*, la soufflerie *x* et le robinet *d'* de *u* sont ouverts et on laisse échapper la vapeur par le tube *u*. Il se produit ainsi dans la chaudière *A* un fort courant descendant de vapeurs, qui entraîne violemment la colle en la faisant passer à travers la couche filtrante, laquelle retient les saletés et les particules d'os qu'elle peut contenir. Lorsque cette manœuvre a été répétée plusieurs fois, les os sont dépouillés de leur colle et on peut commencer à cuire celle-ci et en même temps dessécher les os dans la chaudière *A*. Dans ce but, on chauffe l'intervalle *k* avec de la vapeur en tension, de façon que la colle commence à entrer en ébullition dans l'espace *V*. Mais, afin que la température ne s'élève pas trop haut dans la chaudière *A*, on met les souffleries *x* et *y* en activité, de telle sorte que ces deux appareils aspirent par les robinets *w'*, *q* et les tubes *n* et *m* l'eau évaporée des os et de la colle, jusqu'à ce que celle-ci soit complètement cuite, après quoi, la colle est évacuée et les os sont vaporisés encore pendant quelque temps et desséchés, jusqu'à ce qu'ils aient perdu leur dernière trace d'humidité.

**Charbon d'os ou noir animal.** — La carbonisation des os dégraissés et concassés a lieu soit dans des cornues en recueillant les produits secondaires, soit dans des pots en laissant brûler ces produits. Pour carboniser les os à l'aide de la *vapeur surchauffée*, en recueillant les produits secondaires, ZWILLINGER les charge dans un récipient en fer entouré d'une masse isolante et dans lequel il introduit de la vapeur d'eau surchauffée.

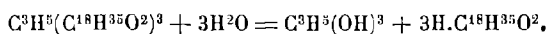
La carbonisation des os donne en moyenne 55 à 60 p. 100 de noir animal; ce dernier contient environ 10 p. 100 de charbon, 84 p. 100 de phosphate de calcium et 6 p. 100 de carbonate de calcium. Abandonné au contact de l'air, le noir animal absorbe 7 à 10 p. 100 d'humidité. Les os carbonisés sont granulés.

Le noir animal n'est pour ainsi dire plus du tout employé dans les sucreries (p. 547). La consommation de ce produit par les autres branches d'industrie (glycérine, alcaloïdes, etc.) est peu importante.

## MATIÈRES GRASSES

Les *matières grasses* sont des corps d'origine animale ou végétale, neutres, solides (suif) ou liquides (huiles), qui donnent sur le papier une tache (tache de graisse) transparente, ne disparaissant pas même après un long contact avec l'air, qui ne se volatilisent pas sans décomposition, sont plus légers que l'eau et y sont insolubles, mais se dissolvent dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine.

La plupart des matières grasses se composent essentiellement de tripalmitine, de tristéarine et de trioléine. La *tripalmitine* (nommée par abréviation palmitine) fond à 60° et se solidifie à 46°; c'est le principal élément de l'huile de palme. La *tristéarine* ou stéarine,  $C^3H^5(C^{18}H^{35}O^2)^3$ , fond à 63°. La *trioléine* ou oléine, le principal-élément des huiles, se solidifie à — 5° et est transformée par l'acide azoteux en *élaïdine*. Chauffés avec de l'eau sous pression, les triglycérides se dédoublent en glycérine et acide gras :



Suivant GRÖGER (1889), le rancissement des graisses est probablement dû à leur décomposition par l'eau en acides gras et glycérine, qui sont en même temps oxydés par l'oxygène de l'air. L'oxydation s'étendrait aussi bien aux acides gras qu'à la glycérine, parce que cette dernière ne peut pas être retrouvée à l'état libre. Les acides gras se décomposent alors en acides plus pauvres en carbone et plus riches en oxygène, appartenant les uns à la série grasse, les autres à la série oxalique, parmi lesquels on rencontre notamment l'acide azélaïque, qui se produit aussi toujours lors de l'oxydation des acides gras par l'acide azotique. — D'après RUSERT (1891), le rancissement de la graisse de porc pure n'est pas occasionné par des bactéries, car les bactéries aérobies et anaérobies inoculées dans la graisse pure y meurent; la graisse conservée à l'abri de l'air et de la lumière conserve entièrement son goût et son odeur et n'éprouve aucune augmentation dans sa teneur en oxygène. Le rancissement de la graisse pure est un processus d'oxydation directe par l'oxygène de l'air, indépendant de la présence d'organismes. D'après cela, pour empêcher le rancissement de la graisse, la première condition à remplir est l'exclusion absolue de l'air. Si cette condition est convenablement remplie, il est indifférent que les graisses soient ou non exposées à la lumière.

D'après MARX (1899), ce sont des aldéhydes qui sont la cause de la rancidité des graisses.

Suivant EMMERLING (1899), le rancissement des graisses consiste essentiellement en une oxydation par l'oxygène de l'air. Une graisse mise à l'abri du contact de l'air ne devient pas rance, même si elle est exposée à l'action de la lumière. L'obscurité retarde beaucoup le processus. — D'après ΝΙΚΙΤΙΝ (1899), l'oxygène sans lumière et la lumière sans oxygène ne produisent pas le rancissement. Le degré du rancissement des graisses résultant de l'influence de l'oxygène et de la lumière est proportionnel à la durée de l'action de ces facteurs, à la température du milieu ambiant et à l'intensité de la lumière. Le sel marin peut diminuer le rancissement des graisses, mais non l'acide borique. Le rancissement se traduit par la formation d'acides libres, parmi lesquels se trouve une petite quantité d'acides volatils; il y a aussi en même temps décomposition et polymérisation d'acides non saturés.

Une graisse est *acide*, lorsque sa teneur en acide gras libre est anormalement élevée, sans que la glycérine libre soit altérée. Une graisse est *rance*, lorsque la teneur en acide gras n'est pas élevée, mais que la glycérine libre est partiellement ou complètement transformée par oxydation en aldéhydes et cétones. Une graisse est *rance* et *acide*, lorsque, avec une teneur élevée en acides gras libres, elle renferme aussi des produits d'oxydation de la glycérine.

**Matières grasses animales.** — Les matières grasses animales les plus importantes sont <sup>1</sup> :

Le *suif* est extrait par fusion de la graisse du bœuf et du mouton notamment. Le suif fond généralement à 35-37°, et il contient 75 p. 100 de son poids de graisse solide, composée de stéarine (tristéarine) et de palmitine (tripalmitine); le reste est de l'oléine (trioléine). La séparation de la graisse d'avec la substance celluleuse peut être effectuée en chauffant simplement le suif brut; les parois des cellules, en se desséchant et revenant sur elles-mêmes, expulsent alors le contenu de celles-ci

1. Le beurre excepté (voy. p. 590).

ou la graisse. [Le résidu de ce traitement, auquel on donne le nom de *boulée*, est pressé à chaud et fournit encore une certaine quantité de suif plus ou moins coloré et de qualité inférieure; les tourteaux résultant de ce pressage ou *pains de cretons* sont employés à la nourriture des porcs et des chiens, ou traités par le sulfure de carbone, afin de leur enlever la matière grasse qu'ils retiennent encore.] On peut aussi chauffer le suif sous pression avec de l'eau pure ou additionnée d'acide sulfurique (procédé de d'ARCEZ). Comme les gaz qui se dégagent pendant la fonte du suif ont souvent une très mauvaise odeur, il faut avoir soin de les brûler.

Otto (1896) recommande pour la fonte du suif un cylindre vertical *a* (fig. 989 et 990), avec enveloppe pour chauffage par l'eau et muni supérieurement d'une

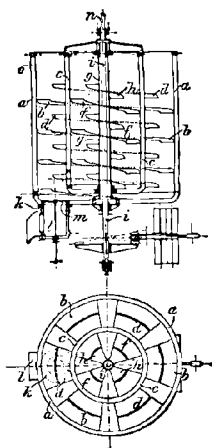


Fig. 989 et 990. — Appareil d'Otto pour la fonte du suif.

fermeture à clapets; en outre, sur la face intérieure de l'enveloppe de chauffe est fixée une lame hélicoïdale perforée *b*. Un second cylindre *c*, également muni d'une enveloppe de chauffe et pouvant être fermé au moyen de clapets, porte sur ses parois intérieures et extérieures les lames hélicoïdales perforées *d* et *f*. Autour d'une colonne creuse *g*, occupant l'axe du cylindre, se trouvent également des lames hélicoïdales perforées *h*. Le cylindre extérieur ainsi que la colonne sont fixes, tandis que le cylindre intérieur peut être mis en rotation à l'aide de l'arbre *i* traversant la colonne creuse, et les lames hélicoïdales, passant ainsi les unes entre les autres, produisent un mouvement continu de toute la masse. Au fond du cylindre *a* se trouve une ouverture *k*, au-dessous de laquelle est placé le collecteur de suif *l*. Celui-ci est fermé du côté du cylindre par un tamis *m*, qui est fixé sur une tige filetée, que l'on peut faire mouvoir à l'aide d'une roue à main, afin de pouvoir évacuer du cylindre les résidus de la fonte. Le suif coupé en morceaux ayant été chargé par la

partie supérieure de l'appareil, on fait arriver, par le tube *n*, de l'eau chaude dans la tête de la colonne, d'où elle coule par des ajutages dans l'enveloppe du cylindre intérieur et chauffe celui-ci ainsi que les lames hélicoïdales qui y sont fixées, pour ensuite passer de la partie inférieure, par la colonne, dans l'enveloppe du cylindre extérieur, chauffer ce dernier avec ses lames hélicoïdales et, refroidie, sortir de l'enveloppe en *o*. En même temps, le cylindre intérieur est mis en rotation lente et un chauffage uniforme est ainsi obtenu, parce qu'aucune partie du contenu ne peut rester immobile, les ailettes le soulevant et le mettant continuellement en contact avec une des surfaces chauffées. Lorsque la température de fusion est atteinte, le suif fondu descend et arrive par le tamis dans le collecteur *l*, d'où il peut être évacué à l'aide de dispositifs convenables.

La *graisse de porc*, axonge, saindoux, n'est employée en Europe que comme graisse alimentaire; le saindoux d'Amérique est peu appétissant.

Ce que l'on désignait autrefois sous le nom de saindoux : une graisse pure extraite par fusion du lard et d'autres dépôts graisseux du porc, n'est plus en général le produit commercial importé d'Amérique. Il y a déjà plus de 40 ans qu'on ajoutait au saindoux de l'huile de coton, afin d'abaisser le point de solidification de la marchandise qui devait être expédiée dans des climats froids. Le succès ainsi

obtenu engagea à faire aussi des additions à la graisse destinée pour l'exportation dans les pays chauds. Mais on dut dans ce cas élever le point de solidification et on se servit dans ce but de suif de bœuf. Actuellement, il est même quelques sociétés qui se vantent de ne pas employer pour ainsi dire de graisse de porc pour la préparation du saindoux. La chaudière à fondre des modernes *Pork Packers* reçoit tout simplement toutes les matières qui ne peuvent pas être employées d'une autre façon. Au nombre de ces matières, il faut compter non seulement les parties répugnantes d'animaux sains, mais encore les parties malades des pores blessés, les animaux morts en cours de transport, car tous ces déchets constituent actuellement la matière première de la fabrication du saindoux américain. — Dans ces conditions, d'après GRIMSHAW (1889), la garantie qu'un saindoux (américain) ne contient pas du tout de graisse de porc suffit aujourd'hui pour recommander le produit.

La *graisse d'oie* est une graisse alimentaire très appréciée en France et en Allemagne; en Russie elle est surtout employée pour l'éclairage.

*Huile de poisson.* — Suivant la provenance, il y a l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de morue, l'huile d'épinoche de mer, l'huile de hareng, etc. Chaque espèce de poisson ou de mammifère marin donne une huile particulière. D'après la partie du corps qui fournit l'huile, on peut distinguer l'huile de foie, l'huile de lard, l'huile d'os, etc. Ces différentes sortes d'huiles, même lorsqu'elles sont retirées de la même espèce animale, se distinguent par des caractères chimiques et techniques spéciaux. D'après le *mode d'extraction* technique des différentes sortes d'huile, on distingue les huiles extraites par fusion, par cuisson, par décoction, par putréfaction et par expression. Le mode d'extraction exerce une très grande influence relativement à l'emploi technique. La classification va encore plus loin. — Suivant la *méthode d'épuration* à laquelle les huiles de poisson sont soumises, on distingue l'huile brute, l'huile raffinée, l'huile blanchie, l'huile oxydée et les dérivés profondément altérés, par exemple, le moellon (voy. p. 761).

*Graisse de sardine.* — Cette graisse est extraite au Japon par l'un des procédés suivants : Les poissons sont cuits pendant 4 heures dans des chaudières de 2 hectol. de capacité, après quoi la graisse flottant à la surface est enlevée, ou bien les sardines sont simplement abandonnées en tas jusqu'à ce qu'une partie de la graisse s'écoule; le reste est ensuite extrait par expression. Cette graisse trouve emploi dans la fabrication des savons, dans la préparation des bougies.

L'huile d'alligator se solidifie à  $+ 5^{\circ}$ ; l'huile de crocodile a son point de solidification à  $+ 2^{\circ}$ , et celui de l'huile de requin est également à  $+ 2^{\circ}$ ; ces huiles servent pour la préparation des savons.

La *graisse de suint* (graisse de laine), qui dans l'antiquité était employée comme médicament, se rencontre dans le commerce émulsionnée avec de l'eau sous le nom de *lanoline*; elle sert pour préparer des pommades.

Parmi les moyens récemment proposés pour l'extraction industrielle de la graisse de suint, nous mentionnerons la précipitation par le chlorure de calcium (1893), la distillation (1894), la dissolution dans la benzine (1894), dans l'éther acétique (1895), dans l'acétone (1900), le traitement par l'ammoniaque (1898). D'après EKENBERG (1895), on peut préparer avec la graisse de suint trois graisses différentes, en laissant refroidir lentement dans des moules jusqu'à  $35^{\circ}$  la matière fondue, de façon qu'il se forme des gâteaux minces, qui sont ensuite soumis à l'action de

presses à 30-35° ou turbinés au bain d'air à la température indiquée. La partie encore fluide de la graisse est ainsi séparée. Si le même traitement est répété à 40-45°, on isole encore une autre partie de la graisse. Les corps gras ainsi obtenus sont : la *cholaïne*, graisse fondant à 25-29°, la *cholépalmine*, autre graisse entrant en fusion à 37-38°, et la *cholécérine*, qui forme le résidu du pressage ou du turbinage après séparation de la cholépalmine et constitue un corps gras vert jaunâtre ou blanc analogue à la cire et fondant à 49-55°. Dans ce procédé, la cholestérine reste dans la cholécérine. Celle-ci offre la même consistance que la cire et elle peut être employée à sa place; la cholépalmine donne par saponification des acides gras, elle peut être utilisée dans la fabrication des bougies ou la préparation des savons, enfin la cholaïne est une bonne graisse consistante pour machines.

**Matières grasses végétales.** — Pour extraire les matières grasses végétales, on pulvérise les semences au moyen de pilons ou de moulins à meules verticales, on chauffe et on presse, opération qui est fréquemment pratiquée à l'aide de presses hydrauliques. L'huile de palme, l'huile de coco et les huiles analogues sont extraites dans les grandes fabriques au moyen de la benzine ou du sulfure de carbone, de la même façon que l'on extrait la graisse des os (p. 767). Il ne faut pas oublier, lorsqu'on emploie le sulfure de carbone, que ce liquide peut donner lieu à de vives explosions. — La benzine ne dissout qu'incomplètement les graisses et les huiles qui se sont fortement oxydées au contact de l'air, qui sont *résinifiées*; les chiffons, la laine imprégnés d'huile ayant servi au nettoyage, qui ont séjourné à l'air, les semences oléagineuses fortement oxydées et surtout les vieux tourteaux des fabriques d'huile se laissent épuiser beaucoup mieux avec le sulfure de carbone qu'avec la benzine. Mais, par suite de la facile oxydabilité de l'huile de palme, ainsi qu'à cause de la manière dont les fruits sont récoltés et de la longueur du trajet qu'ils ont à parcourir lors de leur transport, l'huile est malheureusement, même dans l'amande elle-même, fréquemment un peu résinifiée, et cela peut expliquer aussi pourquoi la plupart des fabriques travaillent toujours avec le sulfure de carbone.

Pour purifier les huiles des substances mucilagineuses, des acides libres, etc., on les traite par un peu d'acide sulfurique, de carbonate de sodium, de carbonate d'ammonium, de carbonate de calcium, etc.

*Huile de palme.* — Les fruits de l'éléide de Guinée (*Elæis Guineensis* ou *melanococca*), palmier originaire des côtes occidentales d'Afrique, fournissent comme les olives deux graisses différentes : l'*huile de palme* (correspondant à l'huile d'olives), la matière grasse de l'enveloppe extérieure de la chair du fruit, et l'huile de l'amande contenue dans le noyau ou *huile de palmiste* (correspondant à l'huile de noyau d'olives). D'après NÖRDLINGER (1895), les noyaux de l'éléide de Guinée contiennent environ 50 p. 100 d'huile, qui, selon VALENTA, renferme comme acides gras les acides caprique, caprylique, capronique, laurique, mysistique et palmitique, avec de l'acide oléique, dont la quantité est assez variable. L'acide laurique est l'élément le plus important, ce qui, avec la présence des acides capronique, caprylique et caprique, explique pourquoi les propriétés de l'huile de palmiste rappellent à un si haut degré celle de l'huile de coco.

L'*huile d'illipé* ou de *bassia* est extraite du *Bassia latifolia*, arbre qui croît sur l'Himalaya. Elle fond à 27-30°.



Le *beurre de Galam* du *Bassia butyracea* fond à 20-21°. Il vient de l'intérieur de l'Afrique.

Le *beurre de schi*, la matière grasse de la semence du *Butyrospermum Parkii*, est importé de plusieurs régions de la côte de Guinée, ainsi que du Niger et il y a quelques années il était aussi importé de Togo en petites quantités; dans beaucoup de contrées, cette graine est employée comme aliment par les indigènes; elle convient pour la fabrication des bougies et des savons.

*Suif végétal chinois*. — D'après NEGRI (1897), les arbres à suif appartiennent à différentes espèces et familles botaniques. L'arbre à suif de Sierra Leone est appelé par les botanistes *Pentaderna butyracea*. Les fruits, noirs, ovoïdes, contiennent une huile grasse, qui est employée presque exclusivement dans le pays. De la semence du *Vateria indica*, de la famille des Diptérocarpées, est extrait le *suif de Malabar*, grasse jaune blanchâtre à odeur agréable, qui se compose de 3 parties de palmitine et de 1 partie d'oléine; il fond à 36°,9 et est employé pour la fabrication des bougies et des savons. Le tronc donne aussi une résine connue dans le commerce sous le nom de *copal blanc*; c'est pour cela que l'on nomme aussi le *vateria arbre à copal de l'Inde*. On importe de Singapour un suif végétal désigné sous le nom de *beurre de cocum* ou d'*huile de Modool*, qui proviendrait des semences du *Garcinia purpurea*, de la famille des Clusiacées.

Le *suif de mafurra* est extrait par les habitants de la côte de Mozambique des noyaux du mafurra ou mafuta par ébullition avec de l'eau.

La grasse de la semence du *Brindonia indica*, qui est employée à Goa comme aliment, comme matière éclairante et pour préparer des savons, fond à 40°.

L'*huile de macassar* est fournie par le *Schleichera trijuga*, arbre des forêts de l'Himalaya, de la Birmanie, de Ceylan et de Java. D'après ITALIE (1889), les semences contiennent jusqu'à 36 p. 100 de matière grasse, fondant à 22-28°; celle-ci se compose des glycérides des acides laurique, arachique, acétique et butyrique.

L'*huile de coco* est extraite, par expression et ébullition avec de l'eau, de la graine oléagineuse des noix de coco (*Cocos nucifera* et *butyracea*), que l'on trouve aux Indes orientales et occidentales, principalement sur la côte de Malabar et au Bengale, à Ceylan et aux Maldives, ainsi qu'au Brésil; depuis quelque temps, on prépare en Allemagne, par extraction à l'aide du sulfure de carbone, de l'huile de coco avec des graines importées (*copperah*). L'huile de coco fond à 22°. Elle se compose en majeure partie d'une grasse particulière, la *cocinine*, et de petites quantités d'oléine. La cocinine se dédouble par la saponification en glycérine et *acide cocinique* (acide cocostéarique),  $C^{13}H^{26}O^2$ .

L'huile de coco est employée comme succédané du beurre depuis que l'on est parvenu à en éliminer par traitement au moyen de l'alcool les combinaisons à odeur désagréable des acides capronique, caprylique, caprique et laurique. Elle contient 99,98 p. 100 de grasse; point de fusion des acides gras 25°,25, point de solidification 19°,9; point de fusion de la grasse 26°,7 (*beurre de coco*).

L'*huile d'olives* est extraite, en Provence, en Italie, en Grèce, en Portugal et en Espagne, sur la côte septentrionale de l'Afrique, etc., des olives, fruits de l'olivier (*Olea Europæa*). Il n'y a que les olives tout à fait mûres qui donnent une huile exempte de toute odeur étrangère à celle qui lui est propre; celles qui ne sont pas

parvenues à une maturité suffisante fournissent une huile âpre et amère; au contraire, celles qui sont trop mûres donnent une huile épaisse et devenant facilement rance. Dans la France méridionale, on procède de la manière suivante à la préparation de l'huile d'olives : Les olives mûres sont écrasées sous une meule et transformées ainsi en une bouillie; celle-ci est introduite dans des sacs de jonc ou mieux dans des bourses de cuir, que l'on soumet à l'action d'une presse. L'huile obtenue dans cette première expression est la meilleure sorte; elle porte le nom d'*huile vierge*. Après la première expression, la bouillie contient encore une quantité d'huile assez considérable; pour extraire celle-ci, on arrose la bouillie avec de l'eau bouillante et on la met de nouveau sous la presse. L'huile obtenue par la deuxième expression possède une belle couleur jaune, mais elle a une tendance à rancir beaucoup plus grande que l'huile vierge. On emploie certaines sortes de cette huile dans la teinture en rouge turc, pour le graissage de la laine destinée à être filée, etc. Celle qui convient pour le premier usage se nomme *huile tournante*, et celle qui sert pour le graissage de la laine, *huile lampante*. Une huile épaisse, impure, et appelée *huile d'enfer*, se sépare dans les citernes (appelées *enfes*) où l'on conserve l'eau qui a servi lors de la compression des olives. — La bouillie deux fois pressée est encore moulue et ensuite comprimée. L'huile extraite par ce procédé ne convient que pour la fabrication des savons. Depuis un certain nombre d'années, on préfère, dans quelques localités, employer le sulfure de carbone, au lieu de la compression, pour extraire l'huile des olives.

L'*huile de navette* est extraite des graines du *Brassica napus oleifera* et l'*huile de colza* du *Brassica campestris oleifera*. Ces huiles n'offrent entre elles que peu de différence. Elles sont employées comme huiles alimentaires, et autrefois on s'en servait beaucoup pour l'éclairage. — L'*huile de hêtre*, extraite des graines du hêtre (*Fagus sylvatica*) est très appréciée comme huile alimentaire. — L'*huile de sésame* extraite aux Indes, au Brésil, dans l'Amérique du Nord, en Grèce, etc., des graines des *Sesamum orientale* et *indicum*, ressemble beaucoup à l'huile d'olives et est fréquemment employée pour la falsifier. — L'*huile d'arachide* fournie par l'*Arachis hypogæa*, originaire du Brésil et cultivée dans le midi de la France, est analogue à l'huile de sésame.

*Huile de maïs*. — Si l'on moule le maïs et si ensuite on le blute, on obtient comme produit secondaire 25 p. 100 de germes, qui pressés fournissent environ 15 p. 100 d'une huile assez pure, très belle, jaune clair ou jaune d'or, d'une bonne odeur et d'une saveur particulière un peu amère, et comme résidu un tourteau constituant un bon aliment pour le bétail. Si l'on soumet ce dernier à un procédé d'extraction, ils donne environ 22 p. 100 d'une huile offrant des propriétés assez caractéristiques. Le nouveau résidu ainsi obtenu ne peut servir que comme engrais.

L'*huile de curcas*, qui est aussi connue sous les noms d'huile de noisettes purgatives et d'huile de pourguère ou purgueire, est extraite, d'après KLEIN, des semences du *Jatropha curcas*; les semences concassées sont soumises à chaud à l'action de presses hydrauliques. L'huile ainsi obtenue est employée comme huile de graissage, pour l'éclairage et pour la fabrication des bougies et des savons.

Les *noix de bancoul* proviennent d'un arbre qui croît dans les zones chaudes de l'Asie et spécialement dans les Indes orientales, à Ceylan et en Chine. Cet arbre est aussi très répandu aux Moluques, à Java, dans les îles de la Société, aux Philippines

et dans les îles Sandwich, et on le rencontre en outre à la Réunion, à la Guyane, à la Martinique et dans la Nouvelle-Calédonie. Il est appelé par les botanistes *Aleurites moluccana*, *A. ambinuz*. La coque de la semence est noire, très dure, la semence elle-même est blanche, charnue, d'une saveur agréable rappelant celle de la noisette, et très riche en huile.

*Huiles siccatives.* — L'*huile de lin*, extraite des semences du lin (*Linum usitatissimum*), est employée notamment pour la préparation des vernis (p. 771), ainsi que pour celle des savons. D'après HAZURA, l'huile de lin se compose des glycérides des *acides linoléique*,  $C^{18}H^{30}O^2$ , isolinoléique et linolique,  $C^{18}H^{32}O^2$ , tandis que l'acide oléique manque presque complètement. — L'*huile de chènevis*, du *Cannabis sativa*, est surtout employée pour la fabrication des savons. L'acide gras de l'huile de chènevis se compose d'environ 70 p. 100 d'acide linolique, de 15 p. 100 d'acide linoléique et de 15 p. 100 d'acide oléique. — L'*huile de noix*, du *Juglans regia*, est comme l'*huile d'œillette*, du *Papaver somniferum*, une huile alimentaire très appréciée, mais elle est aussi employée dans la peinture à l'huile. Elles ont toutes les deux une composition analogue à celle de l'huile de chènevis; l'huile d'œillette contient cependant plus d'acide oléique. — L'*huile de coton* est maintenant extraite en grande quantité de la graine de plusieurs espèces du genre *Gossypium* et elle est employée pour la falsification de la graisse de porc ou d'autres graisses. L'acide oléique de cette huile se compose de 60 p. 100 d'acide linoléique et de 40 p. 100 d'acide oléique.

*Huile de lallemantia.* — L'huile des semences du *Lallemantia iberica*, qui est employée en Perse, en Syrie et dans le Kurdistan pour l'éclairage et comme huile alimentaire, se distingue par sa grande siccativité.

L'*huile de bois de Chine* est extraite en grandes quantités en Asie et au Japon par expression des semences de l'*Aleurites cordate* et elle est employée comme vernis, ainsi que pour l'éclairage. L'huile de bois est importée en Europe, où on s'en sert pour la fabrication des vernis et des couleurs à l'huile.

**Cires.** — A l'exception de la cire du Japon, les cires ne sont pas des glycérides. Les plus importantes sont les suivantes :

La *cire d'abeille* est fournie par l'*Apis mellifica* et obtenue par fusion dans l'eau des rayons débarrassés du miel. La cire brute est jaune, rarement rougeâtre, mais elle blanchit au contact de l'air. La cire jaune fond à 61-63°, la *cire blanche* qui a subi le blanchiment n'entre en fusion qu'à 70°. La cire est employée pour préparer des bougies (voy. t. I, p. 186), pour cirer le fil, etc. — La cire se compose essentiellement d'*acide cérotique*,  $C^{27}H^{54}O^2$ , soluble dans l'alcool bouillant, et de *myricine*, peu soluble dans l'alcool; d'après BRODIE, elle est formée de l'ester mélassique de l'acide palmitique,  $C^{16}H^{32}O^2 = C^{16}H^{31} (C^{20}H^{61}) O^2$ . La variabilité des proportions des deux éléments de la cire explique pourquoi on observe des points de fusion différents dans les différentes sortes de cire.

La *cire de Chine* est produite par un insecte, le *Coccus ceriferus*, qui la dépose sur les arbres sur lesquels il vit, notamment sur le *Rhus succedanea*. Elle offre beaucoup d'analogie avec le blanc de baleine; elle est d'un blanc éclatant, cristalline et fibreuse, et elle fond à 82°. Par distillation sèche, elle donne de l'acide cérotique et un corps analogue à la paraffine, le cérotène. D'après BRODIE, la cire de Chine est constituée par l'ester cérylique de l'acide cérotique,  $C^{34}H^{108}O^2 = C^{27}H^{52} (C^{37}H^{55}) O^2$ .

La *cire des Andaquies* est le produit d'un insecte qui habite les vallées de l'Orénoque et du fleuve des Amazones; elle fond à 77°.

La *cire du Japon* ou d'*Amérique* (des *Rhus vernicifera* et *succedanea*) est, comme les suivantes, une *cire végétale*; elle fond à 42° et se composerait surtout de tripalmitine.

La *cire de carnauba* est une sorte de cire provenant de Rio-de-Janiero, qui forme une couche mince à la surface des feuilles d'une espèce de palmier, le *Kopernicia cerifera* ou *Corypha cerifera*. Elle consiste en palmitate de mélistyle (ester mélistique de l'acide palmitique) et fond à 82°-83°,5; à cause de son point de fusion élevé, elle convient pour rendre des matières grasses plus facilement fusibles, ainsi que la paraffine et l'ozokérite (sous forme de cérésine) propres à la fabrication des bougies; depuis quelque temps, elle est aussi employée dans la savonnerie (savon de carnauba).

La *cire de palmier* provient de l'écorce du *Ceroxylon andicola*, espèce de palmier qui croît sur les points les plus élevés des Cordilières; on se la procure en raclant l'épiderme de cet arbre et en faisant bouillir le produit avec de l'eau. Elle fond à 83-86° et elle peut-être identique à la cire de carnauba.

La *cire de myrica* est extraite dans plusieurs États du Sud de l'Union des fruits du *Myrica cerifera*, que dans ce but on fait bouillir dans l'eau. Elle fond à 43°.

La cire que l'on extrait du *Myristica surinamensis* dans la province du Para, sur les bords du fleuve des Amazones, se rencontre dans le commerce sous le nom de *cire d'Ocuba*. Elle est verte (vert olive) et elle fond à 40°. On l'emploie en Amérique pour la fabrication des bougies.

**Matières lubrifiantes.** — Les différentes matières qui sont employées pour le graissage des machines, ont, comme on le sait, pour but de diminuer autant que possible le frottement, afin d'économiser de la force et de réduire au minimum l'usure des surfaces frottantes. La matière lubrifiante doit conserver d'une manière durable la propriété de diminuer le frottement; c'est pourquoi elle ne doit contenir ni former aucun acide pouvant attaquer les métaux; elle ne doit pas non plus s'épaissir à l'air, comme les huiles siccatives (huile de lin, huile de chènevis, etc.). Les matières lubrifiantes les plus fréquemment employées jusqu'à présent sont l'*huile d'olives* et l'*huile de navette*, souvent mélangées avec du *pétrole*; viennent ensuite différentes autres graisses végétales et animales que souvent on mélange avec du graphite, etc., en outre, l'huile de résine et les *paraffines*. Depuis quelque temps, on emploie surtout pour le graissage des machines les *huiles de pétrole lourdes*. Les huiles minérales américaines employées comme huiles lubrifiantes se rencontrent dans le commerce sous les noms d'*huile de globe*, d'*huile de Vulcaïn*, d'*huile de topaze*, d'*huile de l'étoile*, etc. A Hambourg, on rencontre les *valvolines*, tandis que dans l'Allemagne du Sud on emploie plus fréquemment l'*huile d'émeraude* épaisse, brun foncé, avec une fluorescence verte, l'*huile d'opale* jaune et fluide et l'*huile de rubis* brun-noir, de consistance butyreuse et mélangée avec une graisse. Les usines à huiles russes de PETROFFKY fournissent la *caucasine*, RAGOSINE ET C<sup>ie</sup>, à Balachna, différents *oléonaphes* préparés avec le pétrole du Caucase.

Il est à remarquer que les matières lubrifiantes ne diminuent le frottement qu'en formant une couche entre les surfaces en mouvement et en empêchant ainsi le contact immédiat. Par conséquent, le frottement doit être d'autant plus diminué

que les molécules du corps lubrifiant sont plus mobiles les unes sur les autres. Cependant avec une forte pression les huiles très fluides sont expulsées et d'autant plus facilement que la vitesse de rotation est plus grande, de sorte que les surfaces frottantes se touchent. Il faut donc choisir pour les fortes pressions une huile un peu épaisse et visqueuse et pour les pressions faibles une huile fluide, de sorte que pour les lourdes machines on devrait employer une huile autre que pour les légères, pour les basses températures également une huile autre que pour les températures élevées, qui rendent les huiles très fluides. On doit par conséquent pour chaque but déterminé choisir une huile lubrifiante appropriée à ce but.

L'essai des huiles de graissage doit comprendre la détermination de la teneur de celles-ci en acides libres et de leur coefficient de frottement aux différentes températures et pressions. Comme les appareils nécessaires pour cette dernière détermination sont difficiles à se procurer, on se borne généralement à déterminer simplement le degré de fluidité de l'huile.

## VERNIS

Les vernis sont des liquides qui servent pour recouvrir des objets, et qui, après la dessiccation, doivent laisser sur ceux-ci un enduit mince; cet enduit protège les objets contre l'action de l'air et de l'eau, et leur donne une surface lisse qui contribue à les rendre plus jolis. On distingue les vernis d'huile et les vernis proprement dits ou laques.

**Vernis d'huile.** — Pour préparer les vernis d'huile, on emploie ordinairement l'huile de lin, dans certains cas l'huile de pavot et l'huile de noix qui possèdent la propriété de se dessécher peu à peu à l'air, en laissant une masse visqueuse transparente, surtout lorsqu'elles ont été préalablement chauffées avec addition d'agents oxydants. La dessiccation du vernis à l'huile a lieu parce qu'il absorbe de l'oxygène et est ainsi transformé en une masse solide; le vernis est d'autant meilleur que cette oxydation est plus rapide.

D'après BAUER et HAZURA (1888), les acides oléiques siccatifs se comportent tous de la même manière vis-à-vis de l'oxygène de l'air, seulement la rapidité de l'oxydation dépend des proportions dans lesquelles se trouvent dans les différentes huiles siccatives l'acide linolique et les acides linoléiques. Plus il y a de ces derniers, plus l'oxydation est rapide. — Mais l'oxydation ne consiste pas seulement dans la saturation par l'oxygène des valences libres, il se glisse aussi de l'oxygène entre le carbone et l'hydrogène et il se forme des produits d'oxydation, qui contiennent des groupes hydroxylés alcooliques. S'il n'en était pas ainsi, MULDER n'aurait pas pu, abstraction faite de la différence du nombre des acides et du nombre de saponification des acides oxyoléiques acétylés, arriver, en exposant l'acide linolique à l'action de l'oxygène de l'air jusqu'à poids constant, à un acide contenant 61,0 p. 100 de carbone et 9,3 p. 100 d'hydrogène et qu'il regardait comme le second hydrate de son acide linoxyque,  $C^{18}H^{26}O^5, 2H^2O$ . Si l'on admettait que l'acide linolique ne se compose que d'acides linoléiques,  $C^{18}H^{30}O^2$ , il n'y aurait eu addition que d'atomes d'oxygène, parce que l'acide linoléique ne peut additionner que 6 atomes de brome, et alors donner un acide  $C^{19}H^{24}O^5$ , qui contient 66,26 p. 100 de carbone. Mais si l'on admet que 2 atomes d'oxygène peuvent encore être absorbés autrement que par

addition, il pourrait se produire, aux dépens d'un acide  $C^{18}H^{30}O^2$ , un acide  $C^{18}H^{30}O^7$ , qui contiendrait 60,4 p. 100 de carbone. Comme maintenant MULDER a trouvé 61,4 p. 100 de carbone dans l'hydrate de son acide linoxyque, on peut admettre que les acides linoléiques, contenus dans l'acide linoléique, peuvent, indépendamment des 3 atomes d'oxygène qu'ils sont capables d'additionner, absorber encore d'une autre manière deux nouveaux atomes d'oxygène. — Entre l'oxydation des acides oléiques siccatifs et celle de leurs sels il n'y a pas de différence. — Lorsque des couches minces d'acides oléiques siccatifs sont exposées pendant des années au contact de l'air à la température ordinaire, ou lorsque la température à laquelle a lieu l'oxydation s'élève à 80° environ, il y a, l'oxydation étant achevée, formation d'un anhydride. Il se produit finalement avec des produits résineux et visqueux de l'oxydation des corps solides qui sont insolubles dans l'éther, mais qui par chauffage avec des alcalis peuvent être transformés en acides solubles dans l'éther. Il est actuellement impossible de se prononcer sur la nature de cette dissolution d'anhydride, de dire si 1 molécule de l'anhydride s'est formée aux dépens de 2 molécules des oxyacides. D'ailleurs, il faut aussi admettre que dans tous les processus qui conduisent à la dessiccation des huiles, l'acide linoléique,  $C^{18}H^{32}O^2$ , et les acides linoléique et isolinoléniques,  $C^{18}H^{30}O^2$ , sont seuls en jeu, parce qu'on sait que l'acide oléique,  $C^{18}H^{34}O^2$ , ne fournit pas par l'action de l'oxygène de l'air de produits d'oxydation solides. — Lors de la dessiccation des huiles, l'oxydation, d'après MULDER, commence par celle de la glycérine et se porte ensuite sur l'acide linoléique. Celui-ci, par absorption d'oxygène, est transformé en l'anhydride de l'acide oxylinoléique, qui représente un corps neutre insoluble dans l'éther, auquel MULDER donne le nom de linoxyne. L'oxydation se continuant, il s'oxyde d'abord l'acide oléique, et après lui les acides palmitique et myristique. Tant que les trois acides nommés en dernier lieu se trouvent dans les produits d'oxydation de l'huile de lin, celle-ci après dessiccation est élastique. Lorsque ces acides ont été aussi oxydés, la couche devient friable et la couleur à l'huile de lin sous-jacente s'altère. — Le linoxyne de MULDER est un glycéride et non un anhydride d'acide. L'oxydation commence, il est vrai, par la glycérine, mais probablement seulement par celle de l'oléine, de la palmitine et de la myristine. Après cela, la linoléine est oxydée et convertie en le glycéride d'acides oxylinoléiques, et il se produit une combinaison insoluble dans l'éther, qui, pour la différencier de la linoxyne de MULDER, a été appelée oxylinoléine. Il est impossible de dire quant à présent ce qui se passe ensuite, c'est-à-dire si à la suite d'une longue action de l'air elle se transforme en l'anhydride des acides oxylinoléiques, en la linoxyne de MULDER.

Pour préparer le vernis à l'huile de lin (*huile de lin cuite*), on chauffe celle-ci au bain-marie avec addition de litharge, de combinaisons de manganèse, etc. Le chauffage a lieu généralement dans de grandes chaudières en cuivre, en tôle ou en fonte plus larges que profondes et il peut être effectué à feu nu, ou au moyen d'un serpentín de vapeur placé à l'intérieur de la chaudière, ou bien encore à l'aide de vapeur en tension ordinaire introduite dans une double paroi (chaudière double), ou enfin avec de la vapeur surchauffée, en observant des précautions particulières; suivant la disposition de la chaudière et la qualité du produit à obtenir, ce chauffage dure de 1 à 10 heures. Les précautions spéciales à prendre avec les appareils à feu nu sont les suivantes : adapter au-dessus des appareils un dôme pour entraîner les

vapeurs, munir ces derniers d'un tube de trop-plein, afin que, lorsque l'huile vient à monter, celle-ci puisse s'écouler dans un récipient placé à côté, et établir le foyer en dehors du local où se trouve la chaudière, bien qu'avec tant soit peu d'attention il n'y ait aucun danger à redouter. L'addition des substances siccatives a lieu soit immédiatement après que l'on commence à chauffer ou seulement après que l'huile a atteint la température de 120° environ; le chauffage étant achevé, on abandonne l'huile au repos soit dans la chaudière, soit dans des vases particuliers, afin qu'elle se clarifie; il se dépose alors une partie des siccatifs ajoutés et les substances visqueuses et autres contenues dans l'huile, qui sont employées pour la préparation du mastic de vitrier. Le vernis clarifié peut être employé immédiatement, mais il gagne en qualité si on le conserve un certain temps avant de s'en servir. Les vernis préparés par cuisson avec des composés du manganèse (verniss de manganèse) ainsi que les verniss au blanc de zinc sont en général de couleur claire, tandis que ceux qui sont cuits avec des préparations de plomb (verniss de plomb, verniss de litharge) sont de couleur plus foncée, mais, exposés à la lumière solaire, ils blanchissent tous les deux assez fortement. Les verniss de plomb sont supérieures au point de vue de la rapidité de la dessiccation aux verniss de manganèse, parce que les premiers sont préparés à une température beaucoup plus élevée. On emploie comme *siccatifs* des verniss à l'huile préparés avec du peroxyde de manganèse, etc. Plus a été basse la température de cuisson du verniss, plus la couleur de celui-ci est claire.

D'après WÉGER (1897), un siccatif agit d'autant mieux qu'il est plus fin et qu'il est plus intimement mélangé avec l'huile. On ne peut obtenir facilement un mélange complet qu'avec les préparations complètement *solubles*. L'action de ces dernières pour la formation du verniss est la plus rapide, car pour le pouvoir siccatif de l'huile de lin il est en première ligne nécessaire que le manganèse ou le plomb soit dissous dans l'huile. Le siccatif non dissous est sans action. Un mélange durable et extrêmement intime du siccatif avec l'huile de lin peut, abstraction faite des préparations complètement solubles, ainsi que de quelques autres préparations, remplacer jusqu'à un certain degré l'élévation de la température. — En outre, lorsqu'on emploie des *résinates*, il est tout à fait inutile d'ajouter à un verniss plus de 0,25 p. 100 de manganèse ou de vouloir y introduire plus de 0,5 p. 100 environ de plomb avec 0,10 p. 100 de manganèse, car le pouvoir siccatif ne serait ainsi augmenté en aucune façon, mais au moins dans le second cas il se formerait plus de dépôt. Il n'est pas convenable d'aller jusqu'à ce maximum lorsque le verniss doit offrir une grande résistance, car le praticien dit généralement que le verniss le plus durable est celui qui a eu à souffrir de l'attaque chimique la plus faible; le verniss d'huile de lin pure est le verniss le plus résistant. Mais dans la pratique on ne peut pas attendre pendant des jours la dessiccation, et c'est pour cela qu'on exige des verniss séchant rapidement. — Cette manière de s'exprimer lorsqu'on dit : un verniss sèche en tant d'heures, ou un verniss sèche plus rapidement qu'un autre, etc., à défaut d'autres indications, ne signifie absolument rien. Car un verniss qui aujourd'hui sèche en 10 heures peut demain en exiger 12 et le surlendemain 8 seulement pour être sec. Un verniss, qui dans un lieu A n'exige que 7 heures pour sa dessiccation, peut dans un autre lieu B avoir besoin de 9 heures, etc. Lorsque dans le commerce on veut ou on doit donner une indication relativement au temps qu'exige un verniss pour sa dessiccation, cette indication ne devrait être que très approximative. En admettant

que le fond soit le même et que le vernis ait été appliqué de la même manière et surtout avec une même épaisseur, la durée de la dessiccation d'un seul et même vernis dépend : 1° du mode d'éclairage; 2° de la température de l'air; 3° de l'humidité de l'air et 4° dans certains cas de l'ancienneté du vernis.

L'*encre d'imprimerie* n'est autre chose qu'un vernis d'huile très consistant et rapidement siccatif, qui a été mélangé avec du noir de fumée. Pour la préparer, on remplit à moitié une chaudière de cuivre avec de l'huile de lin ou de noix et l'on chauffe à feu nu jusqu'au delà du point d'ébullition de l'huile; pendant cette opération, il se dégage beaucoup de vapeurs combustibles à odeur désagréable. Lorsqu'un échantillon déposé sur une assiette froide offre une consistance épaisse et qu'il file entre les doigts, le vernis est bon à employer. Dans cet état, le vernis broyé avec environ 16 p. 100 de noir de fumée sèche facilement et rapidement. Pour l'encre destinée à l'impression des livres, une addition de savon est indispensable. Si l'impression ne doit pas être noire, mais rouge, bleue, etc., on mélange le vernis avec du cinabre, du bleu de Paris, de l'indigo, etc.

**Vernis proprement dits.** — Les vernis proprement dits, désignés aussi quelquefois sous le nom de *laques*, se composent d'une résine (copal, résine de dammar, asphalte, gomme-laque, etc.) et d'un dissolvant volatil (essence de térébenthine, alcool, etc.), ou bien d'une résine, de certaines quantités d'une huile siccatif et d'un diluant volatil (essence de térébenthine). Tous les vernis ou laques peuvent être partagés en trois catégories : 1° *Vernis gras*, auxquels appartiennent tous les vernis de copal et de succin, les vernis pour la carrosserie, les vernis pour meubles, etc.; 2° *Vernis à l'essence de térébenthine*, desquels font partie tous les vernis de dammar et de benzine, ainsi que quelques vernis d'asphalte; 3° *Vernis à l'alcool*, comme le vernis français, le vernis à étiquette, le vernis brillant, etc. Lorsque les vernis gras ont été appliqués, une partie du liquide qui entre dans leur composition (essence de térébenthine) se volatilise et il reste une couche (la résine, copal, succin, etc., et l'huile siccatif), qui sèche au contact de l'air en absorbant de l'oxygène. Lorsque les vernis à l'essence de térébenthine et à l'alcool séchent, le liquide (essence de térébenthine, alcool, en un mot le dissolvant) s'évapore et il reste un corps solide (la résine contenue dans le vernis) qui donne le brillant. Les vernis d'huile (huile cuite), dont il a été question précédemment, ne s'évaporent pas, mais leur couche mince qui est appliquée sur les objets s'oxyde au contact de l'air et donne un enduit sec et solide, mais en même temps très élastique. Tous les vernis gras sont des dissolutions de résines fondues à une température plus ou moins élevée dans de l'huile siccatif, additionnée d'essence de térébenthine. Tous les vernis à l'essence de térébenthine, à la benzine, à l'alcool et à l'éther sont des dissolutions des différentes résines dans l'essence de térébenthine, la benzine, l'alcool, l'éther et quelques autres liquides, qui sont préparées à la température ordinaire ou à chaud.

Abstraction faite de quelques propriétés accessoires, que tout vernis doit avoir (limpidité, transparence, consistance convenable, aussi peu de coloration que possible), on exige de tous les vernis les qualités suivantes : 1° Dessiccation en un temps déterminé (le vernis à l'alcool sèche plus rapidement que le vernis à l'essence de térébenthine, le vernis pour meubles plus rapidement que le vernis pour la carrosserie); 2° Un beau brillant (les vernis gras ont un brillant plus beau et plus



intense que les vernis à l'alcool); 3° Une grande solidité. Le brillant et la solidité sont les propriétés les plus importantes de tout vernis et qui dépendent de la nature de celui-ci et des influences auxquelles il est exposé.

Un vernis qui est destiné à être employé à l'intérieur se conserve pendant des années, sans que son brillant s'altère, tandis qu'appliqué sur une porte extérieure, qui est exposée au soleil, à la pluie, à la poussière, il perd très promptement son brillant et se couvre d'innombrables fissures, est par suite détruit en un temps extrêmement court. — Seuls, les vernis gras peuvent conserver longtemps leur brillant et résister pendant un temps suffisamment long à l'action des agents atmosphériques. Toutes les solutions de résines dans un liquide volatil (alcool, essence de térébenthine, benzine, éther, etc.), sans addition d'autres substances, ne présentent pas ou seulement à un faible degré, l'aptitude à résister aux influences atmosphériques, on ne peut généralement jamais les employer dans les cas où l'on exige une résistance de longue durée, et on ne peut s'en servir que là où elles ne sont pas exposées aux influences atmosphériques. Mais cela ne veut pas dire que ces solutions ne doivent pas être préférées aux vernis gras pour certains usages; ainsi, par exemple, on ne vernira jamais avec un vernis gras une sculpture, un cadre en bois dur, etc., mais bien le plus souvent avec un vernis à l'alcool, parce que le vernis gras forme pour ces objets une couche beaucoup trop épaisse et met trop de temps à sécher. Il faut donc choisir dans chaque cas particulier la sorte de vernis qui convient le mieux. — Le mode de *fabrication* varie naturellement suivant qu'il s'agit de vernis gras ou de vernis à l'essence de térébenthine, à la benzine ou à l'alcool, et la préparation des vernis gras est beaucoup plus difficile et plus compliquée que celle des autres espèces.

Les *verniss gras* (laques à l'huile) se composent de la résine (copal, succin, etc.), de l'huile siccative et d'essence de térébenthine. Mais les copals et le succin présentent cela de particulier qu'ils ne peuvent être mélangés avec l'huile siccative et ensuite avec l'essence de térébenthine, qu'après avoir subi l'action de la chaleur et ainsi altérés, tandis que le dammar, la colophane, l'asphalte fondent à une chaleur modérée ou se laissent dissoudre dans l'huile siccative et l'essence de térébenthine. — Suivant DÜRSCHMIDT (1899), la préparation des vernis gras est effectuée de la manière suivante : Les copals sont d'abord triés, puis débarrassés par lavage avec des liquides alcalins faibles des croûtes d'efflorescences qui y adhèrent, ils sont ensuite lavés à l'eau pure, desséchés et, après avoir été divisés à l'aide de tenailles spéciales ou de concasseurs en fragments de grosseurs variables avec la dureté de différentes sortes, ils sont fondus. La fusion est pratiquée avec ou sans condensation. Lorsqu'on chauffe les copals et le succin, ce qui équivaut à une distillation sèche, il se volatilise d'abord de l'humidité et ensuite, à mesure que la température s'élève et que la fusion progresse, il se dégage des vapeurs qui peuvent être recueillies et condensées en un liquide, désigné sous le nom d'*huile de copal*. Si on doit laisser perdre celle-ci, on opère dans des vases ouverts, c'est-à-dire imparfaitement fermés par un couvercle; ces vases peuvent contenir de 1 à 100 kg. de copal. Si on désire recueillir le produit de la distillation, on emploie des appareils avec condenseur facile à enlever, ou même des appareils distillatoires particuliers; ces derniers doivent être disposés de façon que l'on puisse déterminer exactement le poids du produit de la condensation. En toutes circonstances, les copals et le succin doivent

perdre une certaine quantité de produits volatils, avant qu'ils puissent être mélangés avec l'huile siccative. Cette quantité varie avec les différentes sortes de copals et elle oscille entre 12 et 30 p. 100; le fondeur habile reconnaît exactement l'instant où la distillation doit être interrompue. Dès que le copal est convenablement fondu, on retire la chaudière du feu, ou bien on arrête l'afflux de la vapeur, et maintenant on ajoute l'huile siccative chauffée à une température déterminée, après quoi on fait encore cuire dans une chaudière particulière le mélange obtenu ou bien on le mélange immédiatement avec la quantité nécessaire d'essence de térébenthine. Si l'on fait cuire le copal et l'huile siccative, il faut pour cette opération quelques heures, et ce n'est que lorsque celle-ci est achevée que l'on ajoute l'essence de térébenthine. Le produit obtenu est un vernis gras, qui à l'état chaud est encore soumis à une filtration dans des appareils particuliers et qui est ensuite porté dans le lieu où il doit être conservé, afin qu'il se clarifie encore et se fasse. Il est important de conserver les vernis gras pendant un certain temps avant de s'en servir, car ce n'est qu'à cette condition qu'on a un produit se laissant facilement appliquer, donnant une surface bien unie et prenant un brillant durable.

La fabrication des vernis à l'essence de térébenthine est beaucoup plus simple, parce que l'opération très compliquée de la fusion fait défaut et la dissolution des résines dans l'essence de térébenthine ou leur fusion se font facilement et sans dégagement de produits de décomposition. Pour préparer ces vernis, on se sert de chaudières ouvertes ou fermées, grandes ou petites et chauffées au feu ou à la vapeur, dans lesquelles les résines sont fondues seules ou dissoutes avec addition d'essence de térébenthine, après quoi elles sont mélangées avec la quantité d'essence de térébenthine nécessaire et d'autres additions s'il y a lieu; le produit est ensuite filtré et porté dans le lieu où il doit être conservé.

Les vernis à l'alcool sont des dissolutions de sandaraque, de mastic, de dammar, de gomme-laque, de résine animée, etc. dans l'alcool, plus rarement dans l'esprit de bois, l'acétone, la benzine et l'éther de pétrole.

Les vernis à l'alcool colorés, auxquels on donne le nom de vernis d'or, sont employés pour empêcher les objets délicats de laiton et de tombac de se ternir à l'air et d'être attaqués par les différents agents, et en outre pour donner à l'étain, au fer-blanc et même au fer un aspect ayant quelque analogie avec celui de l'or; pour obtenir ces vernis, on ajoute de la fuchsine et de l'acide picrique ou du jaune de Martius, de l'éosine, de la coralline, etc. à un vernis composé de 2 parties de laque en grains, 4 parties de sandaraque, 4 parties de résine élémi et 40 parties d'alcool.

**Couleurs de résinates.** — MÜLLER-JACOBS (1889) fait bouillir pendant une heure 100 parties de colophane avec 10 parties de soude caustique (à 96 p. 100), 33 parties de carbonate de soude cristallisé et 100 parties d'eau; il ajoute ensuite de l'eau froide, de façon à ramener la température de la solution à 50°. Avec ce savon on mélange maintenant la solution filtrée d'un colorant basique d'aniline, par exemple, de fuchsine, de violet de méthyle, de vert brillant, de safranine, de chrysoïdine, d'auramine, de bleu de méthylène, de rhodamine, etc., ces matières colorantes étant ajoutées dans la proportion de 5 à 15 p. 100 du poids de la résine employée, suivant l'intensité de coloration que l'on désire. Ce mélange alcalin coloré est maintenant mélangé peu à peu en agitant avec des solutions aqueuses

diluées d'un sel métallique, jusqu'à précipitation complète. — Dans la précipitation avec le zinc, par exemple, on emploie pour 100 parties de résine, 53 parties de sulfate de zinc dissous dans 1000 parties d'eau. Le précipité est pressé et desséché à basse température. — Les couleurs de résinates ainsi obtenues sont insolubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans l'alcool, très solubles dans le benzène, l'éther et le chloroforme, dans l'essence de térébenthine, la cire, l'acide stéarique, le vernis d'huile de lin, etc. On peut recommander, par exemple, une solution de 30 parties de couleur de résinate de magnésium dans 80 parties de benzène et 20 parties de chloroforme mélangée avec 150 parties d'une solution à 4,5 p. 100 de caoutchouc dans le sulfure de carbone. — Ces vernis conviennent pour l'enjolivement de surfaces métalliques polies, du bois, du papier, du cuir, du verre, etc. — BOTTIER (1898) a employé pour la préparation des résinates métalliques, de la colophane, du copal blanc et du copal rouge d'Angola et du copal jaune du Bengale, dont les acides résineux étaient combinés au plomb, au manganèse et au zinc. Dans ce but, il traita la colophane suivant la manière ordinaire par une lessive aqueuse et alcoolique de soude ou de potasse et il précipita les solutions résineuses alcalines avec de l'acétate de plomb, du sulfate de manganèse et du sulfate de zinc. Les précipités obtenus furent lavés avec soin et desséchés à 30-40°. Comme le résinate de manganèse blanc jaunâtre brunit rapidement à l'air, il faut lors de sa préparation éviter autant que possible le contact de ce dernier. Afin d'obtenir des vernis de résinates métalliques, de l'huile de lin fut chauffée à 150-170° avec les abiétates d'oxydes métalliques et le résinate desséché et broyé y fut ajouté à cette température, par portions, en agitant continuellement et maintenant le mélange pendant quelque temps à cette même température.

### ACIDE STÉARIQUE

[On prépare aujourd'hui l'acide stéarique par décomposition des matières grasses à l'aide de trois procédés distincts :

La *saponification calcaire* en vase ouvert ou en vase clos, qui dans ces derniers temps a été remplacée dans un grand nombre de fabriques par la saponification au moyen de la *magnésie* ;

La *saponification sulfurique* suivie de distillation ;

La *décomposition aqueuse*, dont l'emploi va de jour en jour en diminuant.]

**Saponification calcaire.** — Dans la saponification du suif par la chaux, il se forme les savons de calcium des deux acides gras stéarique et oléique, en même temps que la glycérine se sépare. D'après la théorie et en admettant que 3 molécules d'acides gras se trouvent dans la graisse neutre combinées avec 1 molécule de glycérine, on ne devrait employer pour la saponification de 100 parties de graisse que 8,7 parties de chaux vive ; mais, dans la pratique, pour mieux assurer les réactions, on élève généralement la proportion de la chaux à 14 p. 100. [L'opération est effectuée en vase ouvert. Afin d'éviter ce grand excès de chaux, qui entraîne lors de la décomposition du savon calcaire une grande dépense en acide sulfurique, L. DROUX a modifié ce procédé primitif en effectuant la saponification dans un appareil clos à une pression moyenne, et il est ainsi parvenu à n'employer que 11 p. 100 de chaux,

tout en obtenant une saponification complète. Enfin, si, comme l'a fait MELSSENS et ensuite de MILLY, on opère en vase clos et sous une pression considérable, on arrive à produire le dédoublement des matières grasses avec une quantité de chaux bien inférieure à celle exigée par la théorie (2 à 3 p. 100). La saponification par la chaux peut donc être effectuée par l'un des trois procédés suivants.

*Ancien procédé.* — Dans une cuve en bois, ou dans un bassin en maçonnerie, dont le fond est muni d'un serpentín à vapeur percé de trous, on introduit d'abord 5 hectolitres d'eau, puis 1000 kg. de suif en pains. On ouvre le robinet du serpentín à vapeur, et lorsque tout le suif est fondu, on projette sur ce dernier un lait de chaux composé de 140 kg. de chaux vive éteinte dans 10 hectolitres d'eau (= 14 p. 100 du poids du suif), et l'on agite la masse avec un râble. Le savon se forme immédiatement, la masse prend un aspect uniforme gris blanchâtre. Au bout de quelques heures, l'eau en excès se sépare et après environ 6 à 8 heures d'ébullition, tout le savon calcaire se trouve converti en stéarates, oléates et margarates de chaux insolubles, concrétés en masses ayant l'aspect de cailloux roulés qui tombent au fond de la cuve. L'eau qui surnage contient la glycérine en dissolution. Pour obtenir l'acide gras, on décompose ce savon calcaire le plus souvent au moyen d'acide sulfurique des chambres, ramené à la densité de 25° à 30° B. L'opération s'effectue dans la cuve où a eu lieu la saponification (qui, dans ce cas, doit être garnie de plomb) ou dans des cuves particulières (cuves en bois garnies de plomb), sur le fond desquelles se trouve également un serpentín à vapeur. La quantité de l'acide sulfurique nécessaire pour la décomposition du savon calcaire s'élève, pour 1000 kg. de suif et 140 kg. de chaux, à 214 kg. L'acide sulfurique étendu avec de l'eau jusqu'à 12° B. est mis en contact avec le savon dans la cuve à décomposition; on chauffe en faisant arriver de la vapeur, et l'on brasse pendant 3 heures. Lorsque les acides gras se sont séparés, on suspend l'arrivée de la vapeur et on laisse reposer le liquide pendant quelque temps: les acides gras fondus se rassemblent à la surface, et une grande partie du sulfate de calcium produit se dépose au fond de la cuve. On fait passer les acides fondus dans une cuve doublée de plomb, et, afin d'éliminer les dernières portions de chaux et de sulfate de calcium, on lave d'abord en employant la vapeur d'eau avec de l'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,089 (= 12° B.) et ensuite deux fois avec de l'eau pure. Il ne reste plus maintenant qu'à opérer, comme il sera dit plus loin, la *solidification* ou *crystallisation* des acides gras dans des moules en tôle étamée, afin d'en isoler les acides gras liquides à l'aide de la presse hydraulique.

*Deuxième procédé.* — Ce procédé, dans lequel la saponification calcaire est effectuée en vase clos avec 10 à 11 p. 100 de chaux et sous une pression de 3 ou 4 kg., était encore en usage il y a quelques années dans les fabriques les plus importantes; mais maintenant il n'est plus employé que par quelques usines. D'après ce procédé, imaginé par L. DROUX, la saponification est opérée dans un grand cylindre en tôle monté sur quatre pieds en fonte et muni de soupapes, d'appareils de sûreté et de deux trous d'homme, l'un sur le haut et l'autre vers la partie inférieure. La préparation du lait de chaux et la fusion du suif ont lieu dans deux bassins jaugés; les matières s'écoulent ensuite dans un monte-jus, qui les refoule dans le cylindre, et elles pénètrent dans ce dernier par sa partie supérieure, après s'être déjà mélangées. Deux injecteurs lancent au fond de l'appareil de la vapeur directe; celle-ci

se répand dans la masse et la brasse sans interruption, tout en opérant la cuisson.

Au bout de quelques heures de pression la saponification est terminée; on procède alors au soutirage de l'eau glycériqueuse par des robinets placés au fond de l'appareil, et le savon calcaire est ensuite refoulé par la pression dans un tuyau et projeté sous un cône renversé, d'où il tombe en poussière dans la cuve à décomposition contenant de l'acide sulfurique étendu. Les acides gras mis en liberté sont séparés du dépôt de sulfate de calcium, puis lavés à l'eau acidulée et ensuite à l'eau pure, et enfin soumis, après leur solidification, à l'action de la presse hydraulique.

*Troisième procédé.* — Dans ce procédé, imaginé par de MULLY, la saponification a lieu en autoclave avec 3 p. 100 de chaux seulement. L'autoclave (fig. 991) consiste en une chaudière verticale close et cylindrique en cuivre, terminée inférieurement et supérieurement par des calottes sphériques et offrant 15 mm. d'épaisseur, 1 m. de diamètre intérieur et une hauteur de 5 m. Cette chaudière est munie d'une soupape de sûreté fixée à son sommet, d'un trou d'homme placé près de ce dernier et d'un manomètre; elle est en outre pourvue dans sa partie supérieure de trois tuyaux : le premier (F) sert pour le chargement des matières grasses et de la chaux, le second pour la vidange de l'appareil et le troisième (B) pour l'introduction de la vapeur; les deux derniers tuyaux descendent jusqu'au fond de l'autoclave; le tube de vapeur se divise dans sa partie extérieure en deux branches munies chacune d'un robinet, et dont l'une communique avec un générateur à basse pression et l'autre avec un générateur à haute pression. Pour mettre cet appareil en activité, on y introduit par le tuyau de charge 2000 kg. de matières grasses fondues

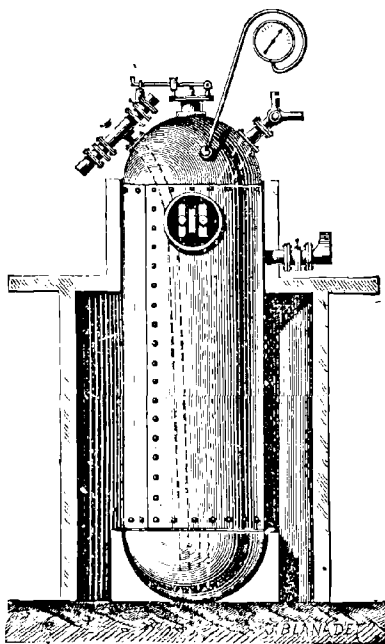


Fig. 991. — Autoclave pour la saponification calcaire.

et 10 hectolitres d'eau contenant 60 kg. de chaux pure; on fait arriver de la vapeur à basse pression, jusqu'à ce que le manomètre indique une pression intérieure de 4 atmosphères, après quoi, on introduit de la vapeur à haute pression, de façon à obtenir dans l'autoclave une pression de 8 atmosphères (= une température de 172°), que l'on maintient pendant 6 heures. Pendant toute la durée de l'opération, qui est de 8 à 10 heures, on laisse échapper constamment par la soupape un léger courant de vapeur, afin de maintenir l'activité du barbotage indispensable pour l'agitation de la masse. La saponification terminée, on cesse l'introduction de la vapeur et, lorsque la température est descendue à environ 130°, on évacue le contenu de la chaudière. A cet effet, on ouvre le robinet à trois voies dont est muni le tuyau de vidange; sous l'influence de la pression qui existe encore dans l'appareil, l'eau glycériqueuse et le savon calcaire sont successivement expulsés et reçus dans des

réservoirs séparés, le dernier dans une cuve doublée de plomb, où doit s'effectuer la décomposition par l'acide sulfurique.

L'autoclave vertical de MILLY est maintenant remplacé dans un grand nombre de

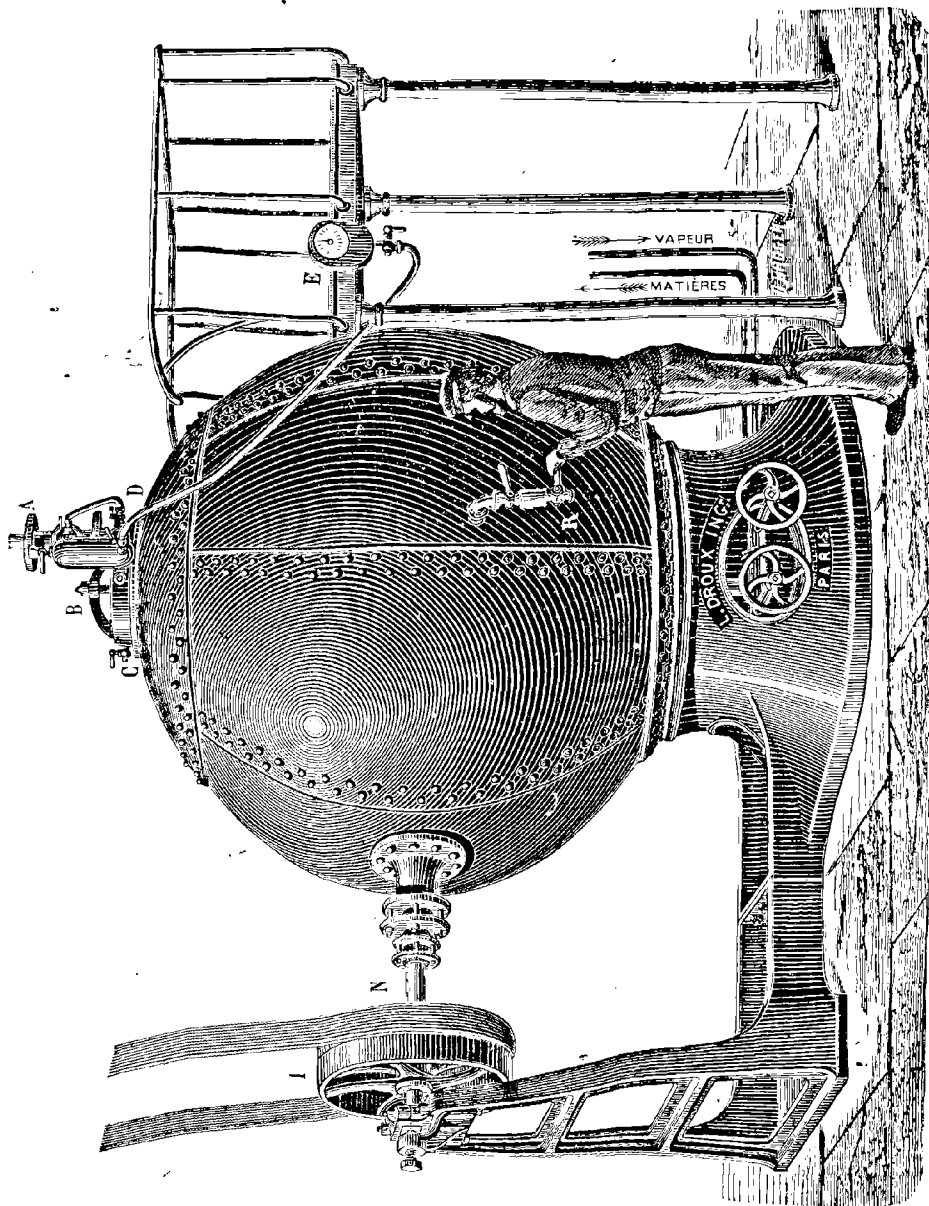


Fig. 992. — Appareil sphérique de L. Droux pour la saponification avec 3 p. 100 de chaux.

fabriques par l'appareil sphérique imaginé par L. DROUX. Cet appareil consiste en une sphère en cuivre rouge pourvue intérieurement d'un agitateur composé de deux lames de cuivre en hélice et adaptées sur l'arbre horizontal N, qui reçoit son mouve-

ment à l'aide de la poulie I (fig. 992). La sphère est munie d'un tube de chargement A, d'un trou d'homme B, d'un robinet C pour l'évacuation de l'air et des vapeurs, d'un manomètre E communiquant par le tube D avec l'intérieur de l'appareil, d'un robinet de prise d'échantillon R, et enfin à sa partie inférieure de deux tuyaux, dont l'un sert pour l'entrée de la vapeur et l'autre pour l'évacuation de la matière saponifiée. Le chargement de cet appareil s'opère comme celui du précédent, au moyen d'un monte-jus, ou par la superposition de bassins de charge. On emploie de 2 à 3 kg. de chaux délayés dans l'eau à l'état de lait par chaque 100 kg. de suif à saponifier. Avec un suif de qualité moyenne, on obtient environ 94 kg. d'acides gras, 10 kg. de glycérine à 28° par chaque 100 kg. de suif, ce qui forme un total de 104, en raison de l'eau fixée sur la glycérine. Ces 94 kg. d'acides gras soumis à la pression fournissent à leur tour 45 à 50 kg. d'acide stéarique, et 43 à 45 d'acide oléique.]

Dans la plupart des fabriques d'acide stéarique, la *saponification par la magnésie* a été substituée à la saponification calcaire. Ce procédé exige que le contenu de l'autoclave soit maintenu dans un mouvement continu, qui est produit au moyen de vapeur en tension introduite dans l'appareil au moyen d'une buse. Au-dessus de celle-ci, se trouve un tube ascendant, dans lequel pendant l'opération la masse est aspirée et élevée vers le haut de l'appareil, après quoi elle s'échappe à la partie supérieure du tube par deux ou trois distributeurs. Ce dispositif fonctionne même avec une très faible différence de pression entre l'autoclave et le générateur de la vapeur et il opère un mélange aussi intime que possible du contenu de l'autoclave. On peut amener directement de celui-ci l'eau glycérineuse à l'appareil de concentration et envoyer le savon de magnésie qui le surnage dans le vase où il doit être décomposé. — Il faut avoir soin d'opérer la décomposition avec la quantité d'acide exactement nécessaire, sans quoi il se produit une émulsion avec le savon de magnésie et l'acide. Dans ce cas, on doit effectuer la décomposition en ajoutant peu à peu l'acide et faisant bouillir de nouveau. L'ébullition dans le vase à décomposition ne doit pas être prolongée inutilement, afin de ne pas communiquer aux acides gras une coloration foncée par un long traitement par l'acide sulfurique. Moins l'acide gras reste en contact avec ce dernier acide, plus est claire la couleur de l'oléine obtenue lors du pressage subséquent. Après la décomposition, un seul lavage de l'acide gras avec de l'eau est suffisant, pour que l'on puisse procéder à la cristallisation.

**Saponification sulfurique suivie de distillation.** — [Dès l'année 1797, ACHARD savait que les graisses subissent, sous l'influence de l'acide sulfurique, une décomposition analogue à celle que leur font éprouver les alcalis; ce fait fut de nouveau mentionné en 1821 par CAVENTOU et en 1824 par CHEVREUL, mais la saponification sulfurique ne devint importante pour l'industrie que lorsque DUBRENFAUT introduisit, en 1836, la distillation des acides gras. La saponification sulfurique comprend les trois opérations suivantes : le traitement des matières grasses par l'acide sulfurique ou acidification, la décomposition des produits de l'acidification et la distillation des acides gras.

*Acidification.* — On commence par débarrasser la matière grasse de toutes les impuretés qu'elle renferme; dans ce but, on la fait fondre, puis on la lave pendant une heure à la vapeur dans un bassin en bois doublé de plomb avec de l'eau acidulée

à 4° ou 5° de densité. Après un repos de deux ou trois heures, on soutire la matière grasse, puis on l'envoie dans un bac en fonte, en bois doublé de plomb ou en cuivre et muni d'un serpentín à vapeur offrant une assez grande surface; dans ce bac, la matière est desséchée au moyen d'un courant de vapeur en tension circulant dans un serpentín; afin de chasser toute l'eau qu'elle renferme, on facilite la dessiccation en battant la masse avec une pelle ou avec un agitateur mécanique. Quand on a maintenu la température à 125° pendant une heure, la dessiccation est complète; les ouvriers ont un moyen pratique pour reconnaître si l'on est arrivé à ce point : *ils crachent* dans la masse, et si celle-ci produit une crépitation, due à la salive, cela indique qu'elle est desséchée. La masse ainsi purifiée et desséchée est soumise à l'action de l'acide sulfurique.

Suivant les usines, on emploie pour cette opération trois appareils différents. L'un de ces appareils consiste en une cuve en fonte ou en bois doublé de plomb, munie d'un agitateur et dont le fond est garni d'un tuyau en plomb, dans lequel on fait passer un courant de vapeur. Dans d'autres usines, l'appareil à acidifier est également une cuve en fonte ou en bois doublé de plomb, mais pourvue dans le fond de deux serpentíns : l'un est un serpentín ordinaire renfermant de la vapeur; l'autre est percé de petites ouvertures par lesquelles on envoie, à l'aide d'une pompe foulante, de l'air comprimé qui, se dégageant dans la masse liquide, la maintient en agitation continue. L'opération est conduite de la manière suivante : La matière grasse, desséchée à 120-125°, ne doit pas avoir à son arrivée dans l'appareil une température supérieure à 110-113°. L'acide sulfurique, à 66° B., est employé dans la proportion de 5 à 6 p. 100, suivant la nature des graisses; il est mesuré dans un petit bassin en plomb muni d'un serpentín de chauffage pour l'amener à la température de 80° à 100° ou 105°, suivant les cas et la saison (on le chauffe moins en été qu'en hiver). La masse de matière grasse étant mise en mouvement, pour lui communiquer une température uniforme, que l'on peut régler au besoin par l'introduction de vapeur dans les serpentíns, on la porte, suivant la nature des graisses, à 105-110°, puis on y fait arriver lentement et par petits filets l'acide sulfurique, dont l'introduction pour le traitement de 1500 kg. de matières grasses doit durer 3/4 d'heure à 1 heure. Au contact de l'acide sulfurique, la masse dégage beaucoup d'acide sulfureux et se transforme en un mélange d'acides sulfo-gras et d'acide sulfo-glycérique. L'agitation et la température doivent être maintenues constantes pendant toute la durée de l'acidification, qui est de 2 à 3 heures. La matière prend d'abord une teinte marron, puis de plus en plus noire, le dégagement d'acide sulfureux augmente pendant la première heure, puis demeure constant jusqu'à la fin de l'opération. Après deux heures d'agitation, on prend des échantillons sur une plaque de verre (2 ou 3 gouttes), afin d'observer avec la loupe les progrès de la cristallisation, ensuite dans une capsule de porcelaine qu'on refroidit; on n'arrête l'opération que lorsque la matière bien cristallisée présente des lamelles blanchâtres, qui ne sont que des cristaux d'acide stéarique tout formés; l'échantillon pris dans la capsule doit avoir une teinte noir-gris (noir-marron indique une acidification incomplète) et présenter à la surface et à la cassure des cristallisations bien nettes d'acide stéarique.

L'appareil ou acidificateur de L. DROUX donne de bien meilleurs résultats que les dispositifs précédents et permet de réduire la quantité d'acide sulfurique à 3-4 p. 100. Cet appareil se compose d'un cylindre C (fig. 993) venu de fonte dans un autre



cylindre A formant enveloppe de vapeur, le tout d'une seule pièce et coulé d'un seul jet. L'intérieur est muni d'un agitateur hélicoïdal à lames de cuivre D, mis en mouvement, soit par une petite machine à vapeur, soit à l'aide d'une transmission par courroie. L'avant de l'appareil possède à la partie supérieure, une cheminée G, pour éliminer les gaz qui se dégagent pendant l'acidification. Les graisses desséchées et l'acide sulfurique arrivent dans le cylindre central, par deux tuyaux S et T aboutissant à cette cheminée. En bas se trouve un gros robinet, en bronze spécial, à

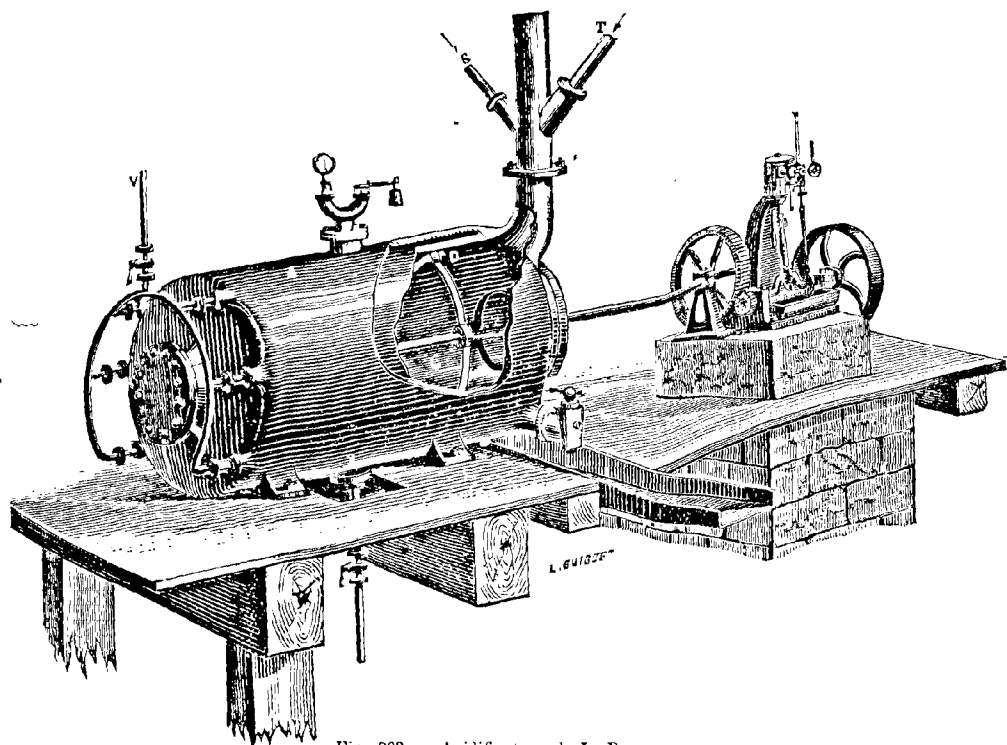


Fig. 993. — Acidificateur de L. Droux.

ouverture rapide. Le cylindre formant enveloppe de vapeur possède une soupape, un manomètre gradué avec températures, six tubulures pour entrée de vapeur V et une tubulure d'extraction d'eau condensée X. L'acidification est effectuée de la manière suivante : Les matières grasses étant chargées dans l'appareil C, on envoie de la vapeur dans l'enveloppe A. Dès que la masse a atteint une température de  $110^{\circ}$  à  $120^{\circ}$ , variable avec la nature des matières, on met en mouvement l'agitateur D, puis l'on fait arriver peu à peu par G de l'acide sulfurique à  $66^{\circ}$ , dans la proportion de 3 à 4 p. 100 du poids de la matière à acidifier. L'agitation et la température, qui varie de  $90^{\circ}$  à  $110^{\circ}$ , doivent être maintenues constantes pendant toute la durée de l'acidification, qui est de 15 à 20 minutes. En ouvrant le robinet d'évacuation S, on fait écouler l'acide sulfo-gras dans la cuve de décomposition.

*Décomposition des produits de l'acidification* — Lorsque l'acidification est terminée, on procède à la *décomposition des acides sulfo-gras*, en envoyant la

matière acidifiée dans une grande cuve en bois doublée de plomb. Dans ce récipient, au tiers rempli d'eau, se trouvent des tubes de vapeur, qui portent promptement le mélange à l'ébullition. La combinaison de l'acide sulfurique avec les acides gras est détruite et ces derniers surnagent après avoir acquis une richesse en hydrogène et en oxygène plus grande que celle des acides aux dépens desquels ils se sont formés, ou bien après s'être séparés sans avoir subi d'altération. Les acides gras sont ensuite lavés à plusieurs reprises dans une autre cuve avec de l'eau bouillante, où ils se séparent de l'eau par un simple repos de quelques heures; ensuite, on les dessèche en procédant exactement comme il a été dit précédemment pour la dessiccation des matières grasses avant leur traitement par l'acide sulfurique; enfin, ils sont envoyés à l'appareil à distiller. — Les eaux de la décomposition sont acides, et il faut un certain temps pour arriver à la décomposition totale de l'acide sulfo-gras; il est indispensable de faire un second lavage dans un bain d'eau pure, tant pour achever la décomposition, que pour enlever toute trace d'acide sulfurique à l'acide gras formé. C'est dans le premier bain de décomposition que se retrouve toute la glycérine quand on a acidifié directement les matières grasses neutres non préalablement saponifiées. Pour en extraire la glycérine, il faut neutraliser ce bain au moyen de la chaux, filtrer les eaux à plusieurs reprises et les évaporer ensuite. Il y a toujours perte d'une certaine quantité de glycérine, et celle que l'on obtient après cette saturation est toujours impure; c'est pourquoi, dans beaucoup d'usines, on opère d'abord la saponification des graisses avec 3 p. 100 de chaux, et c'est l'acide gras seul, ainsi obtenu, qui est soumis à l'acidification et ensuite à la distillation.

*Distillation.* — La distillation est effectuée à l'aide d'un courant de vapeur surchauffée. La forme et la contenance des appareils à distiller, des surchauffeurs et des condenseurs varient suivant les usines. Les premiers appareils étaient construits en fonte et avaient la forme d'une bouteille. On les a construits ensuite de forme sphérique et même elliptique, de manière à offrir une grande surface de distillation. Plus récemment, ils ont encore été considérablement modifiés et perfectionnés. Aux anciennes chaudières en fonte difficiles à chauffer également, on a substitué des chaudières en cuivre, et on a muni ces appareils d'injecteurs de vapeur produisant un vide partiel, qui permet de distiller à plus basse température et d'opérer plus rapidement.

Dans l'appareil distillatoire à vide partiel construit par L. Droux, la chaudière A (fig. 994), de forme à peu près ovoïde, est en cuivre rouge et d'une capacité de 25 hectolitres; on peut y distiller 1500 kg. de matière grasse en douze heures; elle n'a pas de foyer particulier; mais les gaz de la combustion venant du foyer du surchauffeur de vapeur B passent à volonté autour de la chaudière ou se rendent directement dans la cheminée, afin de ne pas chauffer la chaudière à la fin de l'opération. La vapeur venant du surchauffeur avec une température maxima de 300° se rend au-dessus des matières à distiller, dans un cône de diffusion, qui la lance dans la masse du liquide gras. Des thermomètres indiquent la température de la vapeur surchauffée et celle des matières en vapeurs; celles-ci sortent de la chaudière par une allonge D, qui les conduit dans un grand serpentín en cuivre rouge E, où elles se condensent. En sortant du serpentín, les acides gras liquéfiés arrivent dans un réservoir M, au-dessus duquel se trouve une boîte dans laquelle on fait le vide au moyen d'un aspirateur à jet de vapeur, mais fonctionnant en sens inverse; on

obtient ainsi dans la chaudière et le serpentín un vide égal à 30 cm. de mercure, ce qui est suffisant pour hâter la distillation et forcer pour ainsi dire les vapeurs grasses lourdes à sortir de la masse à distiller; on abaisse ainsi le point de distillation de 15° à 18°; l'opération se fait alors dans des conditions très favorables, car plus on distille rapidement et à basse température, moins il se forme de goudron. Pour produire l'écoulement des liquides du condenseur, écoulement qui est empêché par le

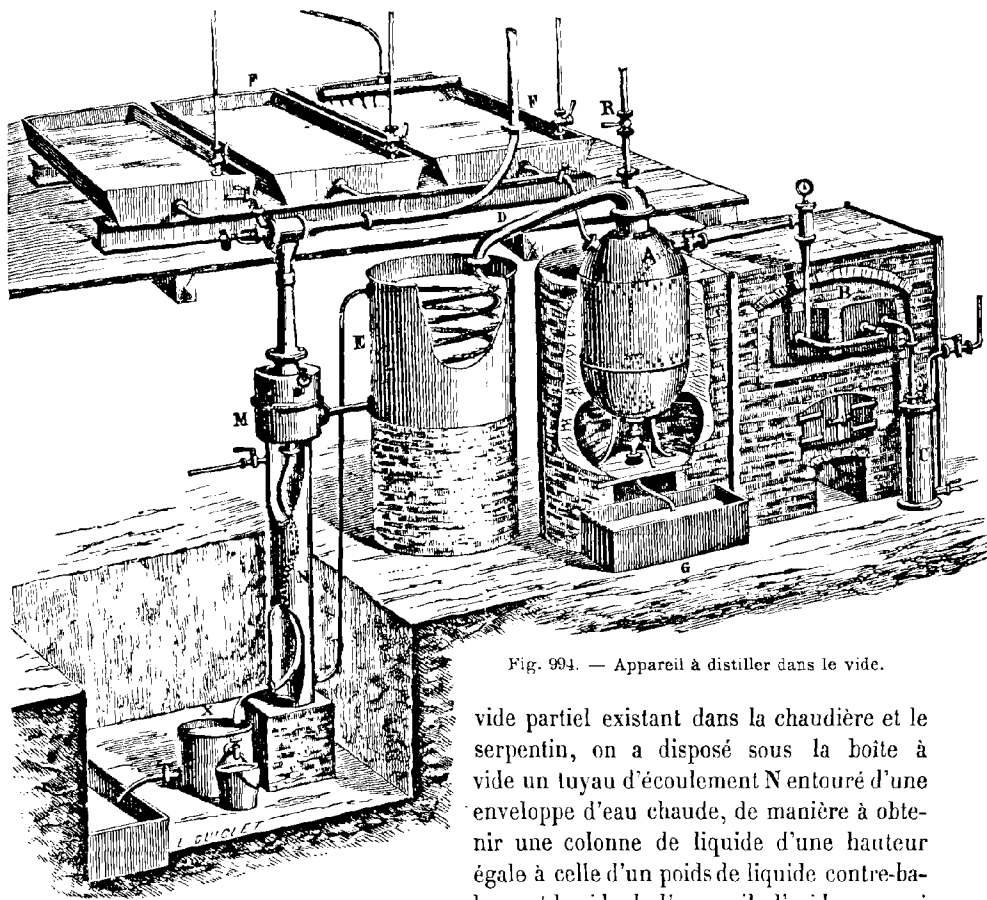


Fig. 994. — Appareil à distiller dans le vide.

vide partiel existant dans la chaudière et le serpentín, on a disposé sous la boîte à vide un tuyau d'écoulement N entouré d'une enveloppe d'eau chaude, de manière à obtenir une colonne de liquide d'une hauteur égale à celle d'un poids de liquide contre-balançant le vide de l'appareil; l'acide gras qui

arrive dans le réservoir au-dessous de la boîte à vide coule alors par son poids seul dans un récipient X ouvert à l'air libre. L'eau de condensation de la vapeur, qui passe en même temps que les acides gras, se rend dans un bassin, d'où elle est enlevée, après avoir été purgée de la matière grasse entraînée, et les acides gras coulent dans un monte-jus qui les envoie aux bassins de lavage, aux cristallisoirs, puis aux presses pour séparer l'acide oléique de l'acide stéarique solide. Lorsque la distillation est terminée, on cesse le vide et l'on extrait le goudron de la chaudière par un robinet dont le fond de celle-ci est muni.

Le *surchauffeur de vapeur* de l'appareil de L. Droux consiste en vingt tubes en fer noyés dans une masselotte en fonte, coulée sur les tubes, qui ont en moyenne

2,5 m. de long; la vapeur traverse la masse du surchauffeur maintenue au rouge sombre dans un four à réverbère B.] Le *surchauffeur* de SLAMA (1891) se compose de plusieurs séries de chambres superposées K (fig. 995), qui renferment des canaux

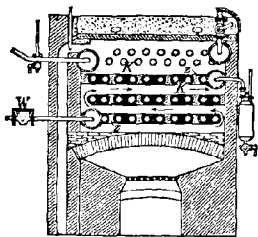


Fig. 995. — Surchauffeur de vapeur de Slama.

en forme d'U, communiquant entre eux; pour obtenir un chauffage en zigzag, les espaces entre les chambres sont garnis de briques réfractaires Z et la dernière chambre de chaque série est fixée alternativement dans la paroi de la chaudière. Le dispositif servant pour mesurer la température de la vapeur surchauffée se compose d'un vase à double paroi W intercalé dans la conduite de vapeur et qui renferme un alliage de plomb et d'étain (17 Sn et 100 Pb), dont les proportions sont telles qu'il entre en fusion exactement à la température nécessaire (300°); à une plus haute température, à laquelle les acides gras pourraient

se décomposer en noircissant, l'alliage prend une couleur bleue, tandis qu'à une température plus basse il offre une structure grenue. La vapeur pénètre par en haut et sort en W.

[Les carnaux de fumée de l'appareil à distiller doivent être disposés de façon qu'en cas de rupture de l'alambic, la matière grasse ne puisse revenir vers le surchauffeur ou vers un foyer quelconque; elle doit s'écouler vers les carnaux et vers la cheminée, de manière, en cas d'accident, à ce qu'elle puisse brûler sans incendier l'atelier. La distillation est continue; dès qu'un appareil est vidé, il est immédiatement rechargé, et à cet effet, les bassins de desséchage et de charge sont toujours placés en élévation, en F (fig. 994). On évite ainsi la perte de chaleur concentrée dans le fourneau et dans le surchauffeur. La cornue reçoit une charge de 1500 à 2000 kg. d'acide gras, descendant des bassins de charge à une température de 120°. La distillation ne s'effectuant que vers 290°, il faut alors faire passer dans la masse un courant de vapeur surchauffée. Elle commence vers 268-270°; on règle alors le courant de vapeur, dont on surveille avec soin la température, et l'opération continue ainsi pendant environ douze mois. Vers la fin, quand on veut soutirer les goudrons, on pousse la température jusqu'à 320°. Comme dans toute distillation, les produits du commencement et de la fin de l'opération sont impurs et doivent être soumis à une nouvelle distillation. Au moment de la vidange des goudrons, il y a quelques précautions à prendre; l'appareil renferme des gaz très inflammables, les goudrons à la haute température qu'ils possèdent s'enflamment facilement; on doit donc écarter toute lumière et faire pénétrer le tuyau d'écoulement des goudrons dans une caisse que l'on peut fermer à volonté. — En entrant dans un atelier de distillation on reconnaît aussitôt si les matières que l'on travaille ont été bien acidifiées, et si la distillation a été bien conduite. S'il existe encore de la matière neutre dans les acides gras, si la vapeur a été trop surchauffée, ou si la cornue a été trop chauffée, il y a un dégagement d'*acroléine* qui se répand dans l'atelier, irrite les yeux et en rend le séjour insupportable. Dans ce cas, on retrouve, à la sortie des condensateurs, des hydrocarbures liquides à reflets bleuâtres qui infectent l'acide gras et sont les indices certains d'une opération mal conduite.

Un mélange de 60 parties d'huile de palme et de 40 parties de suif donne, après acidification, environ 92 parties d'acides gras. Ceux-ci perdent encore 2 à 3 p. 100

à la distillation, ce qui fait au total que 100 parties des matières traitées par saponification sulfurique, suivie de distillation, fournissent, en moyenne : 7 à 8 kg. de glycérine à 28°, 3 à 4 kg. de goudron, 89 à 91 kg. d'acides gras, lesquels donnent après la pression : 60 à 61 parties d'acides gras concrets (stéarique et palmitique) et 29 à 30 parties d'acides gras liquides (acide oléique).]

La chaudière recommandée par JULIEN pour la distillation des acides gras est munie de deux dômes B (fig. 996 et 997) communiquant chacun avec un réfrigérant. Les deux plaques terminales sont traversées par les tubes D, qui communiquent entre eux à l'extérieur de manière à former un serpentín. La vapeur surchauffée dans un dispositif particulier entre par le tube E, passe dans les tubes B, puis pénètre dans le liquide par le tube *d* et les deux tubes *e* communiquant avec les tubes perforés *n*. — Le mélange des acides gras est chargé dans la chaudière par le trou d'homme C jusqu'à la hauteur du robinet J. On chauffe d'abord l'appareil jusqu'à ce que des gouttes se montrent sur les petits tubes réfrigérants; on ferme ensuite le robinet F, on ouvre G et on fait arriver par E la vapeur surchauffée; celle-ci traverse les tubes D et se dégage par les robinets G. On évite de cette façon la pénétration d'eau de condensation de la vapeur dans la chaudière, ce qui entraverait la distillation. Dès que la température de la charge qui se trouve en traitement dans la chaudière est assez élevée pour qu'il ne se produise plus de liquéfaction en D, pour que par conséquent la vapeur s'échappe suffisamment sèche, on ouvre peu à peu le robinet F, afin que la vapeur sèche puisse arriver par le tube *e* dans les tubes perforés *n*. Maintenant, on ferme le robinet G et l'on continue la distillation sous l'influence de la double action des tubes surchauffeurs D et des tubes perforés *n*, jusqu'à ce que le distillat commence à se colorer, après quoi on interrompt le traitement. Deux heures après la fin de la distillation, les résidus peuvent être évacués par le robinet H, dans un récipient fermé; mais si on veut les recueillir dans une cuve ouverte, la vidange ne doit être faite que 5 à 6 heures après l'arrêt de la distillation.

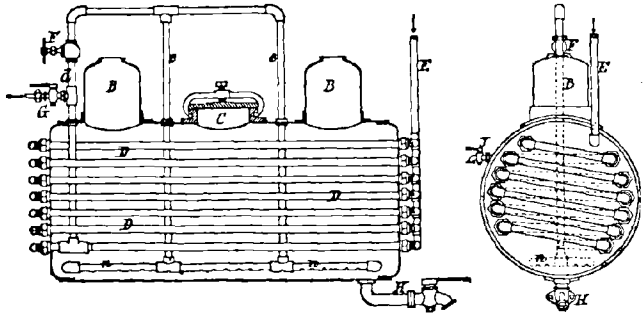


Fig. 996 et 997. — Appareil de Julien.

Le mélange des acides gras est chargé dans la chaudière par le trou d'homme C jusqu'à la hauteur du robinet J. On chauffe d'abord l'appareil jusqu'à ce que des gouttes se montrent sur les petits tubes réfrigérants; on ferme ensuite le robinet F, on ouvre G et on fait arriver par E la vapeur surchauffée; celle-ci traverse les tubes D et se dégage par les robinets G. On évite de cette façon la pénétration d'eau de condensation de la vapeur dans la chaudière, ce qui entraverait la distillation. Dès que la température de la charge qui se trouve en traitement dans la chaudière est assez élevée pour qu'il ne se produise plus de liquéfaction en D, pour que par conséquent la vapeur s'échappe suffisamment sèche, on ouvre peu à peu le robinet F, afin que la vapeur sèche puisse arriver par le tube *e* dans les tubes perforés *n*. Maintenant, on ferme le robinet G et l'on continue la distillation sous l'influence de la double action des tubes surchauffeurs D et des tubes perforés *n*, jusqu'à ce que le distillat commence à se colorer, après quoi on interrompt le traitement. Deux heures après la fin de la distillation, les résidus peuvent être évacués par le robinet H, dans un récipient fermé; mais si on veut les recueillir dans une cuve ouverte, la vidange ne doit être faite que 5 à 6 heures après l'arrêt de la distillation.

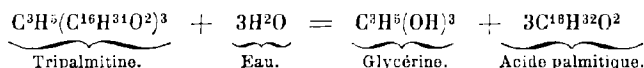
Lors de la distillation dans le vide, l'acide oléique,  $C^{18}H^{34}O^2$  et l'acide élaïdique,  $C^{18}H^{34}O^2$ , offrent, d'après KRAFFT et NÖRDLINGER (1889), les points d'ébullition suivants :

Pression en mm. de mercure.	Acide oléique.	Acide élaïdique.
10	223°	225°
15	232°,5	234°
30	240°,5	251°,5
50	264°	266°
100	285°,5	288°,5

L'acide stéarique ordinaire présente presque les mêmes points d'ébullition que l'acide élaïdique.

D'après HECKMANN (1892), l'acide stéarique est extrait par distillation fractionnée.

**Saponification par la vapeur d'eau sous haute pression.** — Le dédoublement des graisses en glycérine et acides gras peut aussi être effectué par l'eau sous une haute pression :



TILGHMANN (1854) mélangeait la graisse neutre avec 1/3-1/2 partie d'eau et il introduisait le mélange dans un vase approprié, où il pouvait le soumettre à une température de 320°. — D'après MARIX, la décomposition des graisses par l'eau

peut être effectuée à une pression de 3-5 atmosphères, si l'on ajoute un peu de carbonate de magnésium ou de craie.

— VIOLETTE et BUISINE (1883) ont recours à l'ammoniaque.

D'après WILSON et GWYNNE, on parvient, avec le concours de vapeurs d'eau surchauffées, à dédoubler complètement les graisses neutres en acides gras et glycérine. Les cornues dans

lesquelles la distillation est effectuée ont une capacité de 60 hectolitres; elles sont portées par un chauffage direct à une température maintenue exactement entre 290° et 315°.

Un tube en fer forgé amène dans la substance grasse fondue de la vapeur chauffée à 315°. L'injection de celle-ci est continuée pendant 24 à 26 heures, suivant l'espèce de la graisse

L'acide gras devenu libre et la glycérine sont recueillis à l'orifice inférieur de l'appareil réfrigérant. Le premier est immédiatement employé à la fabrication des bougies, tandis

que la glycérine est purifiée par une nouvelle distillation à la vapeur. — D'après KORSHELT, la décomposition est beaucoup facilitée si l'on expose la graisse très divisée à l'action de la vapeur.

Suivant HAEHL (1890), le surchauffage de l'eau est effectué au moyen d'un faisceau de tubes R (fig. 998), qui du fond

du vase à décomposition A descend dans la chauffe, et l'eau est mélangée continuellement avec la matière grasse au moyen de la chaîne à godets B. La température nécessaire

pour la décomposition est réglée de la manière suivante : Un piston D, chargé, pénétrant dans le vase A et dont la position dépend de la pression dans ce dernier vase, relève ou abaisse,

par l'intermédiaire de la corde S roulant sur des poulies, le registre E et celui-ci empêche plus ou moins les gaz du

foyer d'arriver au contact du faisceau tubulaire. — [La saponification par la chaux ou la magnésie et la saponification sulfurique sont préférées au procédé par la vapeur d'eau surchauffée.]

**Cristallisation et pressage des acides gras.** — [Les acides gras obtenus par

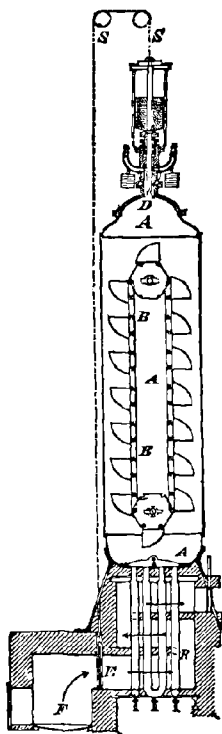


Fig. 998. — Appareil de Haehl pour la saponification par la vapeur d'eau sous pression.

l'une ou l'autre des méthodes qui viennent d'être décrites, sont maintenus pendant quinze à vingt heures à l'état fondu, afin de donner à l'eau la facilité de se séparer complètement; on les laisse ensuite se *solidifier* ou *crystalliser*, puis on exprime au moyen d'une forte presse hydraulique, d'abord à froid et ensuite à chaud, la partie qui ne s'est pas solidifiée et qui se compose essentiellement d'acide oléique. La *solidification* des pains a lieu dans des moules en fer-blanc, en tôle émaillée ou en cuivre étamé, qui, comme les moules à chocolat, sont plus larges en haut qu'en bas et qui peuvent contenir 5 kg. d'acides gras. Afin d'opérer le moulage des acides gras aussi rapidement que possible, les moules sont étagés sur un bâti et disposés de telle sorte que le liquide, arrivant par une rigole établie à la partie supérieure du bâti, vienne remplir les moules de la rangée supérieure et tombe ensuite naturellement dans ceux qui sont au-dessous. Les acides gras sont abandonnés dans les moules à une cristallisation lente, pour laquelle il faut en hiver douze heures et en été vingt-quatre heures. Plus est lente la cristallisation et plus est parfaite la forme des cristaux, plus les parties liquides sont faciles à séparer complètement par expression.

Lorsque la solidification de la masse contenue dans les moules est complète, on procède à la *séparation des acides gras solides d'avec les acides gras liquides*. C'est ce que l'on fait au moyen de

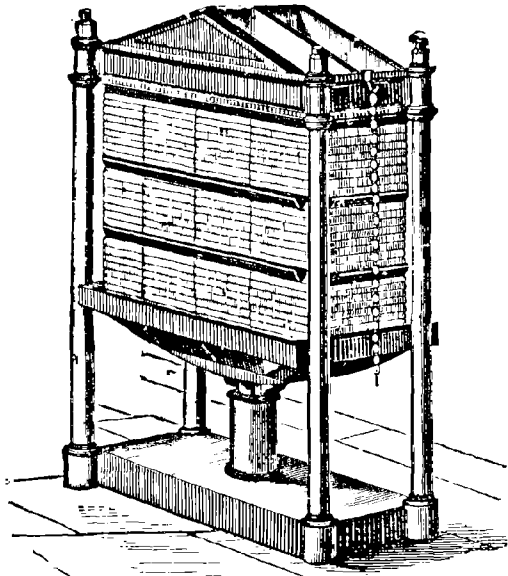


Fig. 999. — Presse hydraulique pour le pressage à froid des acides gras.

deux *pressions* successives, la première à froid et la seconde à chaud. Pour effectuer la *pression à froid*, on renverse les moules sur des étoffes croisées de laine très fortes et très tenaces, auxquelles on donne le nom de *mal fils*; on enveloppe dans ces tissus les pains d'acides gras jaune brun, on dispose sur le plateau d'une presse hydraulique ordinaire les sacs ainsi formés en les séparant par des plaques de fer (fig. 999), et on les soumet à une pression de 200 000 kg. L'acide oléique qui s'écoule est reçu dans des entonnoirs, qui se trouvent sous le plateau de la presse, et il est conduit dans des réservoirs. Il est employé dans la fabrication des savons et pour le graissage de la laine, et mélangé avec de l'argile, il constitue, sous le nom d'*ether oléique*, une excellente *huile pour le cuir* (employée pour donner de la souplesse au cuir). Comme l'acide oléique contient en dissolution, notamment en été, de grandes quantités d'acide stéarique, on amène cet acide par un refroidissement artificiel à la température de  $+8^{\circ}$  à  $+10^{\circ}$  et la masse solidifiée, enveloppée dans un tissu de laine, est soumise à l'action d'une presse qui expulse l'acide oléique et retient l'acide stéarique. Lorsque la presse hydraulique

verticale ne donne plus d'acide oléique, on procède à la *pression à chaud*. On se sert dans ce but de presses hydrauliques horizontales (fig. 1000). Les pains sortant de la presse à froid sont placés avec le sac de laine qui les contient, dans des tissus en crin désignés sous le nom d'*étreindelles*, puis disposés dans la presse au nombre de 25 à 30 entre des plaques de fer creuses. La presse étant chargée, on fait arriver dans l'intérieur des plaques de la vapeur, afin de les chauffer à environ 70°; le piston est alors mis en mouvement, et le liquide ainsi expulsé, qui est de l'acide oléique contenant de l'acide stéarique, se rassemble dans une cuvette, d'où il se rend dans un réservoir; il est ensuite ramené dans la fabrication générale et dans ce but

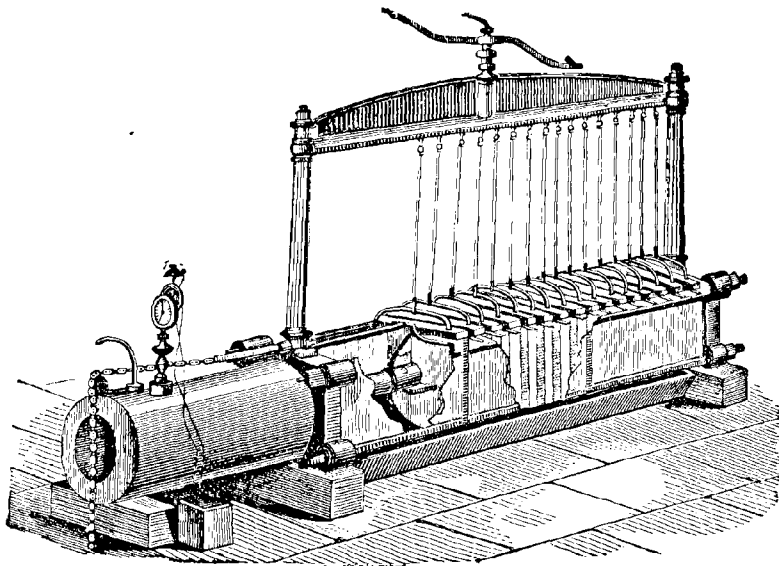


Fig. 1000. — Presse hydraulique pour le pressage à chaud des acides gras.

mélangé avec des acides gras neufs. La presse horizontale doit pouvoir aller jusqu'à 500 000 kg. Par le pressage à froid, on expulse environ 40 pour 100 d'acide oléique du poids des acides gras; le reste, soit environ 15 p. 100, est retiré par le pressage à chaud.

Les tourteaux d'acides gras solides obtenus par pression à chaud sont maintenant soumis à l'*épuration*. Dans ce but, on les fait fondre à la vapeur avec de l'acide sulfurique très étendu (à 3° B.) dans une cuve garnie de plomb, et on répète cette opération sur de l'eau pure jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit éliminé; on les maintient ensuite pendant longtemps en fusion, jusqu'à ce que toute l'eau se soit séparée, et enfin on les verse dans des moules. L'eau employée pour le lavage doit être exempte de chaux; si l'on n'a à sa disposition qu'une eau calcaire, on élimine la chaux en la précipitant par l'acide oxalique ou l'acide stéarique. Quelquefois on clarifie les acides gras en y ajoutant, pendant la dernière fusion sur l'eau, des blancs d'œufs battus en mousse (deux œufs pour 100 kg. d'acides gras), ou bien on fait refondre l'acide stéarique sur de l'eau acidifiée avec de l'acide oxalique. L'acide gras ainsi obtenu est versé dans des moules en fer-blanc pour être expédié sous forme de



pains plats dans les fabriques de bougies ou bien il est immédiatement transformé en bougies dans la fabrique elle-même.

**Traitement de l'acide oléique.** — [L'acide oléique extrait par l'action de la presse à froid contient en dissolution de notables quantités d'acides solides, que le fabricant a intérêt à en séparer. C'est pour cela que dans un grand nombre d'usines l'acide oléique est recueilli dans de grandes cuves, où, à mesure que le liquide se refroidit, les acides stéarique et palmitique se séparent par cristallisation; mais il est préférable de soumettre la masse à un refroidissement au moyen de dispositifs particuliers, parmi lesquels nous mentionnerons la roue de PETIT (qui est l'appareil le plus ancien), le refroidisseur de KIND et le refroidisseur-cristallisateur de L. DROUX.]

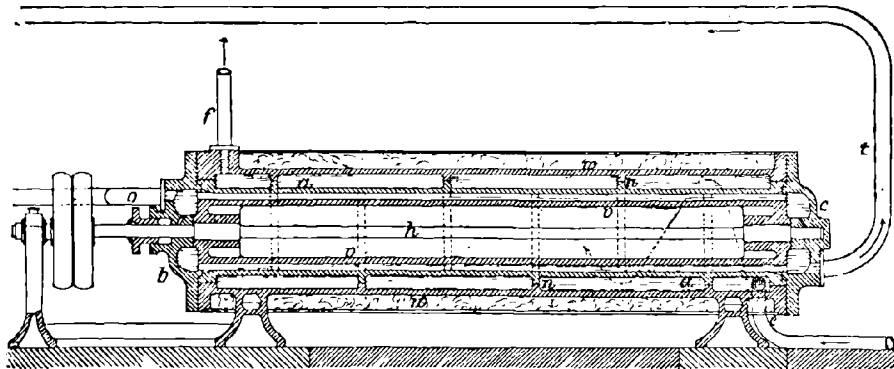


Fig. 1001. — Appareil refroidisseur de Kind; coupe longitudinale.

L'appareil de KIND (fig. 1001 et 1002) se compose de trois cylindres concentriques, à surfaces intérieures lisses, et s'emboîtant les uns dans les autres, de façon à former des espaces annulaires destinés à contenir, l'un, le liquide réfrigérant, l'autre, l'acide oléique à refroidir. Le premier cylindre est enveloppé d'une couche de laine ou de toute autre matière isolante. Le second cylindre entre à frottement doux dans le premier. Tous deux sont munis de nervures destinées à former une série de chambres, dans lesquelles circule le liquide réfrigérant. Des plateaux assemblés à boulons complètent la fermeture de ces chambres. L'eau froide y pénètre en T pour en sortir en F. Ces deux cylindres restent fixes. Dans l'intérieur du second cylindre se trouve emboîté un troisième cylindre monté sur un axe central. Il possède les mêmes nervures que les précédents, pour former à sa circonférence un espace annulaire entre le deuxième et le troisième cylindre, et il est animé d'un mouvement de rotation assez lent. L'acide oléique à refroidir pénètre dans cet espace annulaire, pour en sortir en C. L'appareil se trouve donc composé d'un espace annulaire, fixe, dans lequel circule un liquide à basse température, et d'un espace annulaire dans lequel circule la matière grasse à refroidir. L'acide oléique est constamment refoulé par une pompe dans le cylindre refroidisseur pour revenir dans le même bassin. Il circule ainsi dans l'appareil pendant le temps nécessaire au refroidissement voulu, mais la marche est calculée pour ne pas faire descendre la température de plus d'un degré à l'heure, condition essen-

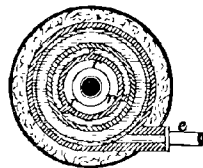


Fig. 1002. — Appareil refroidisseur de Kind; coupe transversale.

tielle à la cristallisation de la matière grasse. L'avantage de ce refroidissement méthodique par courant continu, consiste en ce que la matière grasse est mise en mouvement dans toute l'épaisseur de la couche d'acide oléique, tandis que les nervures qui forment les chambres, débarrassent à chaque rotation la surface des cylindres des matières solides qui s'y attachent, pour les ramener dans la masse en traitement.

[L'appareil refroidisseur-cristallisateur de L. Droux, qui est représenté par la figure 1003, consiste en une série de vases ouverts, 1, 2, 3, 4, à enveloppes de liquide refroidi à la température voulue, munis intérieurement d'agitateurs hélicoï-

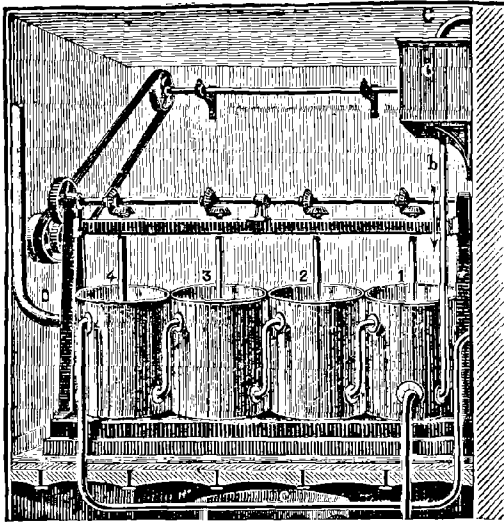


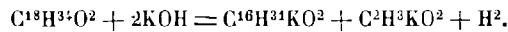
Fig. 1003. — Appareil refroidisseur-cristallisateur de L. Droux.

daux, à mouvements très lents. L'ensemble d'un appareil est formé par un nombre indéterminé d'éléments cristallisateurs-refroidisseurs, suivant les conditions du climat et des matières à traiter. L'appareil est disposé de façon à obtenir une circulation continue et un refroidissement progressif de la matière grasse, favorisant ainsi la cristallisation des acides gras concrets dans la masse liquide de plus en plus refroidie, jusqu'au point de devenir pâteuse. L'acide oléique, préalablement chauffé dans un vase supérieur C pour faciliter la cristallisation, puis refroidi dans de grands bassins plats exposés à l'air, pénètre d'abord dans le premier élément et passe successivement dans chaque vase, la circulation y étant produite par simple écoulement et favorisée par les agitateurs hélicoïdaux, qui soulèvent la masse devenue de plus en plus pâteuse, en la refoulant dans les tuyaux de sortie. La marche du liquide réfrigérant est en sens inverse de celle de l'acide oléique, de façon à obtenir un refroidissement méthodique; le liquide le plus froid se trouvant, dans le dernier élément, en contact avec l'acide oléique ayant déjà subi plusieurs refroidissements successifs, il se produit donc dans l'appareil, de gauche à droite, par exemple, un écoulement constant d'acide oléique qui se dirige vers les filtres-presses, et de droite à gauche, un courant d'eau refroidie, venant de la machine à glace et y retournant pour être refroidi à nouveau. La marche de l'appareil est réglée par l'arrivée de l'acide oléique, de façon à ne pas enlever plus de deux degrés à l'heure à l'ensemble de la masse.

L'acide oléique sortant des appareils refroidisseurs est envoyé dans un filtre-pressé, entre les toiles filtrantes duquel il est refoulé au moyen de pompes, ou d'un monte-jus à pression d'air. L'huile limpide sortant du filtre s'écoule dans un canal la conduisant aux réservoirs. Les tourteaux retenus par le filtre-pressé renferment un mélange de matières neutres et d'acides gras, quand on a filtré des acides oléi-

ques de saponification, et il est indispensable de saponifier à nouveau, ou d'acidifier avec distillation à la suite, pour transformer les matières neutres en acides gras. Convenablement distillés, ces tourteaux donnent une matière blanche, fusible à 42°, assez solide pour être mélangée directement aux bougies de seconde qualité. Si l'on a filtré de l'acide oléique de distillation, la matière solide est simplement reportée dans le travail général.

*Transformation de l'acide oléique en acides gras solides.* — Lorsqu'on emploie pour la saponification des graisses, au lieu de la chaux ou de la vapeur d'eau sous haute pression, l'acide sulfurique concentré, une partie de l'acide oléique est, suivant BENEDIKT (1890), transformée en *acide isooléique* et le rendement en acides gras solides est ainsi augmenté de 15 à 17 p. 100. — D'après SCHMIDT, on chauffe à 180° 10 parties d'acide oléique et 1 partie de chlorure de zinc, puis on fait bouillir plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique dilué et enfin avec de l'eau pure, on sépare complètement de l'eau et ensuite on distille avec de la vapeur d'eau surchauffée, opération qui doit être effectuée exactement comme avec les acides gras obtenus d'après le procédé de saponification sulfurique. Après son refroidissement, le distillatum est séparé par pressage en matière propre à la fabrication des bougies et acide oléique. Ce procédé mérite d'être signalé. La transformation de l'acide oléique en acide palmitique solide, qui a été autrefois pratiquée par CRAMER (1876) et ensuite par RADISSON, de Marseille, est basée sur la réaction, indiquée par VARRENTRAPP, en 1841, de la potasse caustique en excès sur l'acide oléique, réaction dans laquelle ce dernier est décomposé en acide palmitique, acide acétique et hydrogène, suivant l'équation :



Pour appliquer en grand cette réaction, on emploie un cylindre en fonte de 3 m. environ de diamètre et muni d'un couvercle en tôle (fig. 1004). On charge dans ce cylindre 1,5 tonne d'acide oléique et 2,5 tonnes de lessive de potasse à 43° B. et on chauffe au moyen d'un foyer placé à une distance suffisamment grande du cylindre pour éviter un surchauffage. La vapeur dégagée au début s'échappe par le trou d'homme *m*, ménagé dans le couvercle. Lorsque le savon est sec, on ferme le trou d'homme et on dirige les gaz qui se dégagent, par le tube *z*, vers des tours de condensation et ensuite dans un gazomètre. La température de la masse est élevée peu à peu à 320°; un agitateur maintient celle-ci dans un mouvement continu. A 290° commence le dégagement de l'hydrogène, après quoi le savon est fondu; lorsque la température a atteint 320°, les gaz qui se dégagent prennent une odeur particulière. L'opération doit alors être terminée subitement, autrement il se produirait une décomposition. C'est pour cela qu'on introduit dans le cylindre de la vapeur et de l'eau et qu'en même temps on ouvre la soupape qui se trouve au fond de l'appareil, afin d'évacuer le palmitate de potassium, que l'on reçoit dans un bassin ouvert, où on le fait bouillir avec une

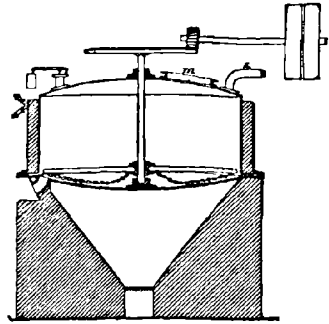


Fig. 1004. — Appareil pour la transformation de l'acide oléique en acide gras solide.

certaine quantité d'eau chauffée par la vapeur. Par le repos, le contenu du bassin se sépare en deux couches, une couche supérieure formée de palmitate de potassium neutre et une couche inférieure consistant en une lessive de potasse à 18° B. environ. Le palmitate de potassium est décomposé dans un autre vase par l'acide sulfurique; on obtient ainsi un acide palmitique brun clair, qui par le refroidissement cristallise en grandes tables. Après la distillation, il est complètement blanc, il brûle avec une flamme claire sans fumée et peut remplacer le meilleur acide stéarique. Mélangé avec l'acide stéarique ordinaire, il empêche la tendance à la cristallisation et donne à ce dernier une transparence qui est très appréciée des fabricants de bougies. On a aussi essayé de décomposer le palmitate de potassium par ébullition avec un lait de chaux, pour régénérer la potasse. Mais il faut alors travailler avec des solutions si étendues que la lessive obtenue ne marque que 6° B. et sa concentration à 43° B. est très coûteuse.

Pour transformer en un acide gras solide l'acide oléique contenu dans les graisses et dans les huiles, d'après VANDER (1901), on chauffe la matière grasse à 80-90° environ dans des chaudières en fer et ensuite on ajoute à peu près 1/5 de la quantité nécessaire (5 à 15 p. 100) d'acide sulfurique à 66° B., quantité qui a été préalablement déterminée par une expérience effectuée avec la graisse à traiter, et en même temps on fait arriver un léger courant de vapeur à 150° environ. Lorsque la température de la masse, sous l'influence de la vapeur et d'un chauffage direct de la chaudière, est montée à 120°, on introduit le reste de l'acide sulfurique et, suivant la nature de la matière grasse, on maintient une température déterminée pendant un temps plus ou moins long par un léger chauffage direct de l'appareil. La température la plus avantageuse pour les graisses animales est celle de 150° environ; pour les matières grasses végétales elle doit être un peu plus basse. Après une action suffisante, on supprime la vapeur, on envoie la masse dans une chaudière en cuivre, où on la lave à l'eau bouillante, pour la traiter ensuite par le procédé connu. — Dans cette méthode, l'acide sulfoglycérique qui se forme est complètement décomposé en une masse charbonneuse, avec dégagement d'acide sulfureux. La transformation des acides gras est beaucoup facilitée par un courant de vapeur surchauffée et en même temps celle-ci les empêche de se décomposer aux températures auxquelles on est obligé de les maintenir. — Des expériences ont montré que la réaction produisant la transformation s'arrête toujours à un point déterminé, quelle que soit la quantité de l'acide oléique contenu dans la graisse primitive, c'est-à-dire que lors du traitement d'une graisse quelconque plus ou moins riche en acide oléique il reste toujours environ 30 p. 100 d'huile séparable à une pression de 250 atmosphères, et c'est pour cela que la méthode est applicable non seulement aux graisses mêmes, mais encore aux graisses additionnées de la totalité ou d'une partie seulement de l'huile s'écoulant des presses.

#### GLYCÉRINE <sup>1</sup>

**Généralités.** — La *glycérine*, C<sup>3</sup>H<sup>8</sup>O<sup>3</sup> ou C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>(OH)<sup>3</sup>, est contenue sous forme d'esters neutres (triglycérides) des acides gras solides et liquides, dans la plupart des

1. C'est SCHEELÉ qui a découvert la glycérine en 1770 en préparant de l'emplâtre de plomb.

matières grasses, et elle peut en être séparée, comme il a été dit précédemment, par traitement au moyen de bases ou d'acides, par la vapeur d'eau surchauffée. Le point d'ébullition de la glycérine est à 290°.

[L'industrie extrait la glycérine de trois sources différentes : 1° du résidu des saponifications ou des décompositions aqueuses des fabriques d'acide stéarique; 2° des lessives des savonneries; 3° des résidus de la décomposition en autoclave des matières grasses à transformer ensuite en savons.]

**Extraction de la glycérine des résidus des stéarineries.** — [Ce sont les eaux glycérineuses provenant de la décomposition des matières grasses en vue de la fabrication des acides gras qui constituent la matière première la plus importante de l'extraction de la glycérine. Ces eaux sont d'abord filtrées, puis concentrées à la vapeur ou à feu nu, jusqu'à 10° ou 12° B.; à cette densité, toutes les particules grasses entraînées sont séparées. On filtre, puis on continue l'évaporation jusqu'à 28° B., type commercial de la vente de la glycérine. L'évaporation est effectuée dans des bassines en tôle munies de serpentins en cuivre, dans lesquels circule de la vapeur ou à l'aide du *serpentin rotatif* de L. Droux. Cet appareil (fig. 1005) se compose d'un vase demi-cylindrique en tôle, dans lequel se meut, avec une vitesse d'environ 20 tours à la minute, un serpentin à vapeur en cuivre S monté sur un axe creux A,B; ce serpentin, qui est d'une seule pièce et sans joints, communique aux deux extrémités avec l'axe A,B; il plonge dans le liquide à évaporer jusqu'au tiers de sa hauteur; de cette façon, ses spires viennent à chaque rotation se recouvrir d'eau glycérineuse et l'évaporation a lieu en couches minces à sa surface pendant son mouvement de

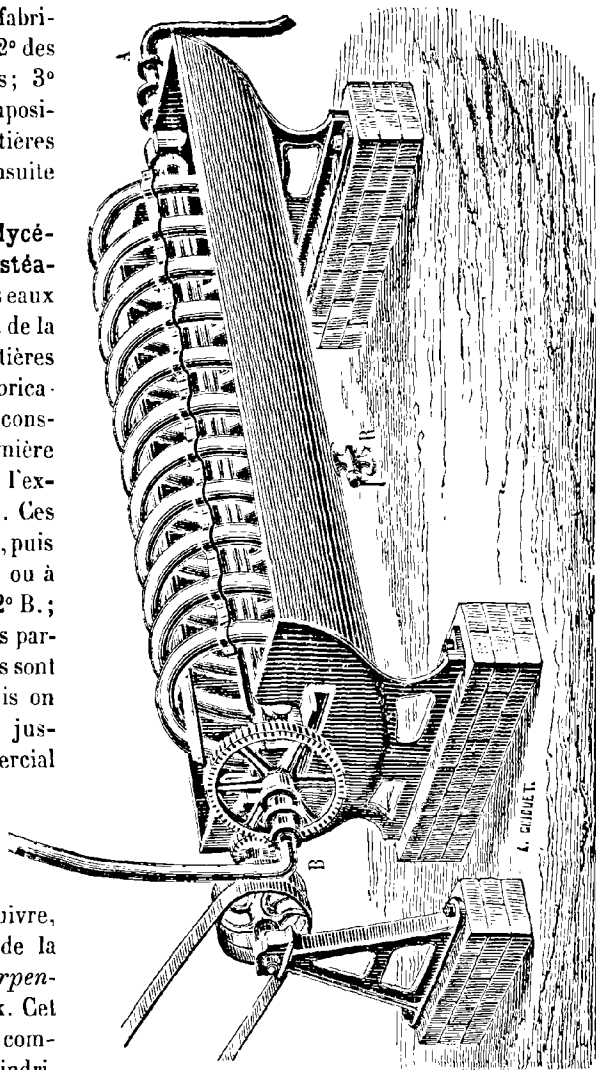


Fig. 1005. — Serpentin rotatif de L. Droux pour l'évaporation de la glycérine.

rotation. La vapeur destinée au chauffage (vapeur d'échappement ou vapeur directe) pénètre en A, passe dans l'axe creux et dans le serpentin pour venir sortir en B. La glycérine évaporée est évacuée par le robinet R. Le serpentin rotatif est l'appareil le plus avantageux; il permet d'utiliser la vapeur perdue, d'évaporer à une basse température en couches minces et par conséquent de ne pas altérer, ni colorer la glycérine; en outre, il peut être facilement débarrassé des sels calcaires qui se déposent sur tous les appareils d'évaporation et viennent empêcher la transmission de la chaleur; pour opérer ce nettoyage, il suffit d'enlever le serpentin et de le faire tourner pendant deux minutes dans un bain d'acide chlorhydrique à 10° B. On peut aussi employer pour l'évaporation des eaux glycéri-neuses l'appareil de MORANE, qui offre une disposition analogue à celle du dispositif précédent.

La glycérine brute à 28° B. ainsi obtenue retient toujours des sels de chaux. Pour avoir un produit plus pur (glycérine raffinée), on opère de la manière suivante : On évapore l'eau glycéri-neuse à la vapeur jusqu'à 10° B., on filtre, on précipite les sels calcaires au moyen de l'acide carbonique ou de l'acide oxalique, on filtre de nouveau et on évapore dans le serpentin rotatif jusqu'à 30° ou 31° B. Le liquide ainsi concentré est maintenant soumis à la distillation à l'abri de l'air, comme il est expliqué plus loin. — Pour préparer de la glycérine blanche industrielle, on précipite, comme il vient d'être dit, les sels de chaux et les autres matières étrangères, puis on filtre deux fois à chaud sur du noir animal en grains; la glycérine ainsi obtenue est bien blanche, mais elle est encore impure.]

**Extraction de la glycérine des lessives des savonneries.** — [Pour extraire la glycérine de ces liquides, il faut toujours commencer par saturer les alcalis libres au moyen d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Il se produit alors un fort dégagement d'acide carbonique et de gaz sulfureux, et il se forme des dépôts salins et boueux. La liqueur filtrée est ensuite évaporée, par exemple, dans un appareil rotatif comme celui qui est représenté en R dans la fig. 1013 (p. 820). Cet appareil se compose d'un cylindre métallique construit d'une seule pièce sans rivures et monté sur deux axes creux servant à l'entrée et à la sortie de la vapeur. Une série de lames disposées parallèlement sur toute la circonférence du cylindre augmente considérablement la surface évaporatoire. Le cylindre baigne dans le liquide à évaporer; animé d'un mouvement de rotation assez lent, il est recouvert à chaque révolution d'une couche de liquide, et réunit ainsi les meilleures conditions d'évaporation en surfaces minces et à basse température. Les sels qui se déposent en grandes quantités à la surface extérieure du cylindre sont facilement détachés à l'aide d'un marteau, ou encore en les dissolvant dans une liqueur moins concentrée. Douze cylindres de 2,5 m. de long sur 80 cm. de diamètre suffisent à l'évaporation de plus de 500 hectolitres par jour.

Une succession d'évaporations méthodiques amène la liqueur à une densité d'environ 1,260 (30° B.), puis elle est abandonnée à un repos, pendant lequel il se sépare par refroidissement une partie des chlorures et des sulfates, mais elle renferme encore de telles proportions de sulfures à divers états que l'extraction directe de la glycérine n'en serait pas possible. La désulfuration a lieu au moyen d'une oxydation par l'acide sulfurique et à l'aide d'un courant d'air chaud. On concentre alors de nouveau la solution jusqu'à 35-36° et l'on obtient une liqueur très siru-

peuse, contenant encore des sels divers, dont on peut extraire 70 p. 100 de glycérine, soit par combinaison, soit par distillation, soit encore par la dialyse.

D'après le premier procédé, la glycérine est combinée avec un acide capable de former des glycérides insolubles dans l'eau. Cette combinaison est effectuée à l'aide de la chaleur, et en présence des impuretés contenues dans le magma en traitement. De simples lavages à l'eau bouillante enlèvent tous les sels et autres matières étrangères. Il ne reste plus pour obtenir la glycérine qu'à saponifier les glycérides.

D'après le second procédé, la glycérine est distillée dans un appareil à vide et ainsi mise à l'abri de toute altération sous l'influence de la chaleur. L'appareil employé par L. Droux se compose d'un vase distillatoire B (fig. 1006) capable de résister à la pression atmosphérique et muni d'indicateurs de niveau, de température, de pression, etc. Il est entouré d'un double fond à enveloppe de vapeur surchauffée, lequel est lui-même installé sur un fourneau à retour de flamme, et près d'un autre fourneau recevant un serpentin surchauffeur de vapeur S. Une série d'injecteurs distribue dans l'appareil à distiller la vapeur surchauffée dans le fourneau voisin. Le fourneau du surchauffeur reçoit une chaudière A, dans laquelle le produit à distiller est déjà chauffé. La condensation des produits distillés a lieu dans une série de cylindres verticaux en cuivre D,D, communiquant entre eux au moyen de tubes recourbés; à la suite de ces cylindres où la condensation ne s'opère que par le refroidissement

à l'air, se trouve un serpentin ordinaire F noyé dans l'eau, et condensant les derniers produits, puis un condenseur à injection d'eau froide et enfin une pompe à vide I à double effet. Cette pompe aspire et refoule constamment l'eau injectée dans le condenseur, en même temps que celle provenant de la vapeur qui a été envoyée à l'état surchauffé dans la masse en distillation. La glycérine condensée dans les cylindres D,D ne pourrait en être soutirée par simple écoulement, toute

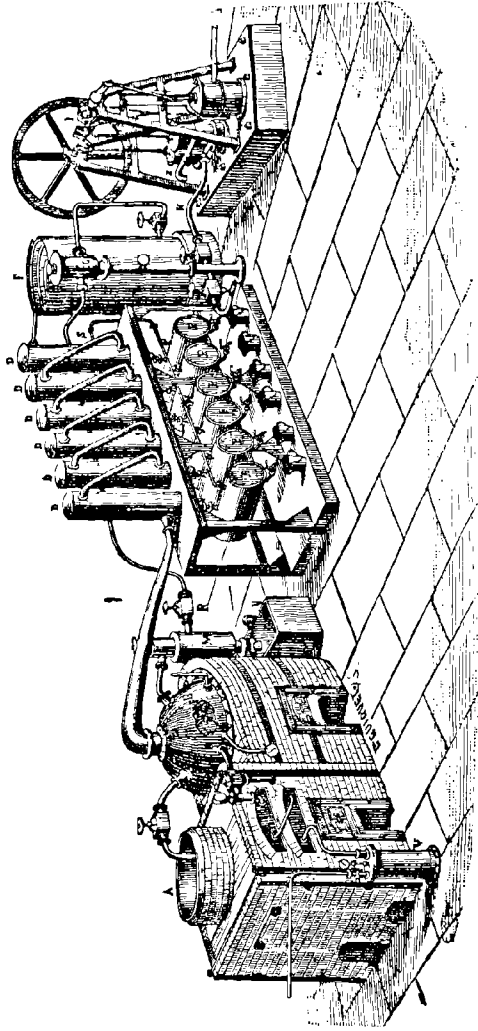


Fig. 1006. — Appareil à distiller la glycérine dans le vide.

ouverture devant donner accès à des rentrées d'air. Il existe donc sous chaque cylindre condenseur un récepteur E, ou petit cylindre clos, qu'une série de robinets met en communication variable avec le grand condenseur supérieur. La communication étant établie avec les cylindres condenseurs D,D, la glycérine distillée s'accumule dans les récepteurs E,E; environ chaque demi-heure, on interrompt la communication entre les condenseurs et les récepteurs et on laisse rentrer l'air dans ces derniers par le tuyau S, d'où il n'y a plus qu'à soutirer la glycérine par simple écoulement. Quand la distillation est terminée, le soutirage des goudrons et des impuretés, laissés dans l'appareil, se fait au moyen d'un extracteur à vide, qui se compose d'un cylindre métallique M en communication, à l'aide d'un tuyau plongeur, avec le fond de l'appareil à distiller. En ouvrant le robinet R, qui relie la pompe à vide au cylindre, les goudrons et les résidus sont aspirés dans ce dernier, et dès qu'ils sont suffisamment refroidis, ils tombent dans le bassin V placé sous le cylindre.

Le premier cylindre fournit des glycérines toujours moins pures, mais on recueille couramment dans les cylindres 2, 3, 4 des glycérines entre 1,260 et 1,263 de densité, dans le cinquième des produits entre 1,250 et 1,260, et dans le dernier, de la glycérine à 1,230, tandis que le serpentín réfrigérant noyé dans l'eau ne fournit que des petites eaux glycérineuses. La lessive glycérineuse traitée comme il a été expliqué ci-dessus, neutralisée et désulfurée, et introduite dans l'appareil à distiller à la densité de 36°, fournit de 65 à 70 p. 100 de glycérine à 30°. Une distillation bien conduite suffit pour donner une glycérine renfermant moins de 1 p. 100 d'impuretés, mais une seconde distillation est nécessaire pour l'obtenir plus pure.

Dans le *procédé par dialyse*, on emploie les mêmes appareils dialyseurs que ceux en usage dans les sucreries pour l'osmose des mélasses.]

D'après le *procédé de РУМБЕКЕ (1896)*, la lessive des savonneries, qui pour la préparation de la glycérine doit avoir une teneur en alcali libre aussi faible que possible (pas plus de 0,5 à 1,0 p. 100 calculé en NaOH), est écoulée dans un récipient, dit mélangeur, pourvu d'une graduation, sur laquelle on peut lire la quantité de lessive qui va y être traitée. Après avoir déterminé par titrage la teneur en alcali, on ajoute la quantité d'acide sulfurique calculée d'après le résultat du titrage, après quoi on sépare au moyen de filtres-presses le précipité plus ou moins visqueux ainsi produit. La lessive neutre et limpide est envoyée dans des chaudières à concentration, qui consistent en vases de fer de 1 à 1,25 m. de diamètre et de 3 m. de hauteur, que l'on chauffe au moyen de serpentins à vapeur, avec emploi simultané du vide. Dans ces vases, la lessive est évaporée jusqu'à 22° B., et elle passe ensuite dans un deuxième appareil à évaporation construit de la même manière, où la concentration est poussée jusqu'à 28° B. Ce travail dans deux vases a été reconnu le meilleur, aussi bien sous le rapport de la rapidité, que sous celui de la commodité de l'extraction du sel précipité. Lors de la concentration à 28° B., la presque totalité du sel se sépare. Lorsque cette phase est atteinte, on évacue la lessive par un tube qui est adapté à peu près à la hauteur du quart inférieur du cylindre. On ouvre ensuite la porte de travail et l'on refoule la masse saline épaisse directement dans les filtres à vide placés en dessous (caisses en fer avec faux fond), dans lesquelles la lessive est aspirée, tandis que le sel marin reste sur le filtre et peut être employé de nouveau pour le salage des savons. La lessive à 28° B. est maintenant envoyée dans des



cylindres en fer de la grandeur des précédents et qui sont chauffés au moyen de serpentins à vapeur et de vapeur directe à 9 atmosphères de pression, avec emploi d'un vide de 60 à 65 mm. La glycérine distille avec des vapeurs aqueuses dans des récipients et des réfrigérants convenablement disposés, les premiers récipients contenant de la glycérine presque pure, les suivants de la glycérine plus ou moins étendue. Celle-ci est maintenant concentrée dans le vide jusqu'au poids spécifique de 1,263-1,265, puis redistillée avec de la vapeur d'eau et de nouveau concentrée. D'après ce procédé, on obtient de la glycérine, qui relativement au poids spécifique et à la teneur en chlore répond complètement aux conditions exigées par les fabriques de dynamite et elle peut être obtenue limpide comme de l'eau par décoloration au moyen du noir animal. La presque totalité de la glycérine produite en Amérique est fabriquée par ce procédé.

HECKMANN (1892) emploie pour la distillation de la glycérine l'appareil suivant. Dans la chaudière A (fig. 1007) contenant la glycérine brute, on introduit de la

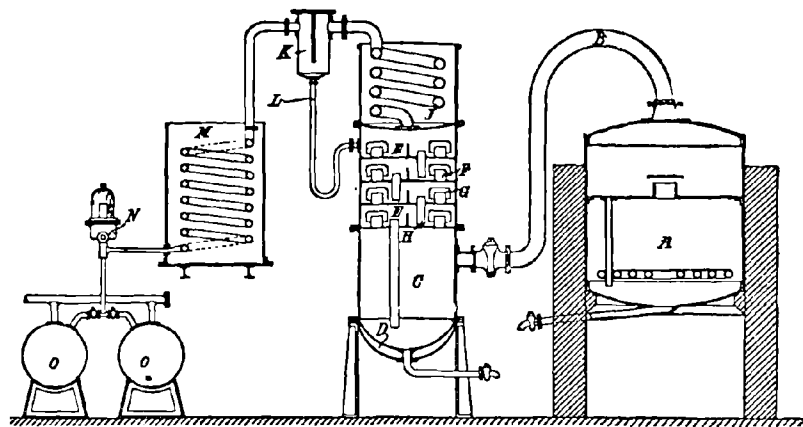


Fig. 1007. — Appareil d'Heckmann pour la distillation de la glycérine brute.

vapeur surchauffée à 200-300° environ. Le liquide glycérineux peut ainsi acquérir une température de 130° à 180°. Un chauffage de la chaudière par feu direct est inutile. Si la glycérine brute a été préparée avec des matières moussant fortement, on peut établir dans le vase distillatoire un dispositif permettant d'abattre la mousse. Les vapeurs glycérineuses passent de la chaudière A, par le tube B, dans un vase collecteur C, qui peut être chauffé au moyen de vapeur introduite dans le double fond D, de façon à maintenir sa température à 80° environ, pour que l'eau qui peut être contenue dans la glycérine condensée se vaporise de nouveau. Les vapeurs montent à travers un certain nombre de compartiments E établis au-dessus de C et munis de tubulures F pour le passage des vapeurs, de la cloche G et de tubes de trop-plein H, et elles sont ainsi forcées de traverser le liquide glycérineux qui se rassemble dans les différents compartiments. Le liquide condensé dans ces derniers est alors d'autant plus riche en glycérine que les compartiments sont plus rapprochés du vase collecteur C, de sorte que les vapeurs traversent d'abord les couches les plus riches en glycérine et ensuite des couches de plus en plus pauvres, tandis que la vapeur d'eau continue à se dégager et arrive dans un réfrigérant J disposé au-

dessus du compartiment supérieur et qui est refroidi par de l'air, un gaz ou un liquide, par de l'eau ayant une température ne dépassant pas 80°. De cette façon, il ne se liquéfie avec le dernier reste de glycérine qu'une partie relativement faible de la vapeur, qui retourne dans les compartiments F qui se trouvent au-dessous de J, où elle donne naissance aux couches de liquide glycéreux, que traversent les vapeurs. Pour favoriser la condensation des derniers restes de glycérine que peut encore contenir la vapeur, on peut mettre le réfrigérant en communication avec un autre condensateur K, duquel les portions qui ont pu s'y condenser sont amenées, par le tube de rétrogradation L, dans les compartiments E. Les vapeurs maintenant entièrement débarrassées de glycérine sont complètement condensées dans le réfrigérant suivant M, refroidi au moyen d'eau. Cette eau liquéfiée se rend dans les vases collecteurs O, après avoir traversé une éprouvette N, qui permet de s'assurer si la condensation de la glycérine est bien complète. Les vases O sont en communication avec une pompe à air puissante, de façon à produire dans tout l'appareil une diminution de pression, qui permet d'effectuer la distillation de la glycérine à une température aussi basse que possible. A l'aide du procédé qui vient d'être décrit, on obtient une glycérine à 95-100 p. 100.

Suivant LACH (1895), il convient, avant de distiller la glycérine brute, de l'étendre à 20° B., de la faire bouillir avec de la vapeur directe, d'y ajouter un peu de lait de chaux frais et ensuite de faire bouillir avec précaution pendant une à deux heures. On laisse reposer et on filtre sur du noir animal. On peut toutefois se contenter d'une simple filtration à travers des toiles dans un filtre-pressé. Par cette opération, on élimine la majeure partie des acides gras, du savon calcaire et de la chaux en suspension. La glycérine à 20° B. environ est maintenant prête pour la distillation qui est effectuée à l'aide du dispositif suivant.

Dans le bassin A (fig. 1008) se trouve la glycérine brute à distiller, qui y est chauffée à l'aide du serpentín clos *a*, dans lequel circule de la vapeur. On la fait couler par le tube *b* dans la chaudière distillatoire. Celle-ci a une forme ovale et est faite de tôle de cuivre de 8 à 10 mm. d'épaisseur. Lorsque la chaudière est remplie jusqu'en *n*, ce que l'on peut vérifier au moyen d'un dispositif à flotteur, ou plus simplement à l'aide d'un tube de verre *c* adapté dans l'ajutage *d*, fixé lui-même dans la partie inférieure de la chaudière et communiquant avec elle, on ferme le tube *b* et on commence à chauffer en B. Au bout de quelque temps, on fait passer par le surchauffeur C de la vapeur, qu'on laisse d'abord s'échapper librement par le robinet *f*. Il vaut mieux chauffer à part le surchauffeur de vapeur, surtout lorsqu'on travaille avec plusieurs chaudières, parce qu'il est alors plus facile de régler la température de la vapeur; on obtient cependant le même résultat avec un chauffage commun si l'appareil de surchauffage et le foyer sont convenablement

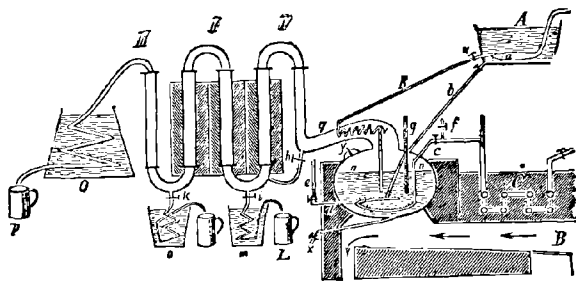


Fig. 1008. — Appareil de Lach pour la distillation de la glycérine.

Fig. 1008. — Appareil de Lach pour la distillation de la glycérine.

disposés. Lorsque le thermomètre *g*, qui se trouve dans la chaudière, marque 120° environ, on fait arriver dans celle-ci un faible courant de vapeur, en fermant le robinet *f* et ouvrant le robinet *c*; la vapeur pénètre dans le serpentín qui repose sur le fond de la chaudière et est muni de petits trous dirigés latéralement. La tension sous laquelle la vapeur pénètre dans la cornue est peu élevée (1/4 d'atmosph. environ) et elle dépend de la grandeur de l'appareil, qui a généralement une capacité de 500 à 1000 kg. On chauffe alors plus fortement, de façon que la température de la chaudière, c'est-à-dire de la glycérine contenue dans celle-ci, s'élève jusqu'à 200-220°, pendant que la température de la vapeur peut être entre 220 et 260°. Il se produit maintenant une abondante distillation, mais qui ne doit pas être beaucoup forcée. Au début, il ne distille presque que de la vapeur d'eau. Les vapeurs ne s'enrichissent que peu à peu en glycérine. Des robinets des réfrigérants I, II et III, *h* est à demi fermé, *i* et *k* sont ouverts. Le dispositif de réfrigération est en cuivre; le refroidissement a lieu par l'air; les sections I et II sont entourées d'une enveloppe en bois, dans laquelle se trouvent des portes, de façon à permettre de produire un refroidissement plus ou moins rapide. Le réfrigérant s'échauffe peu à peu, de sorte que dans la section I il règne une température de plus de 100°; c'est pour cela qu'il ne s'y condense pas de vapeur d'eau, mais seulement de la glycérine à 28° B., qui coule par le robinet *i* dans le petit réfrigérant *m* et passe par un tube de trop-plein dans le vase L. Dans la section II, il commence à se condenser un peu d'eau avec la glycérine et la glycérine qui s'écoule du petit réfrigérant *n* ne marque que 10° à 13° B., suivant que l'on règle la marche de la distillation. Dans le grand réfrigérant O, il ne se condense presque que de l'eau, de sorte que le liquide qui s'écoule dans le vase *p* n'a qu'une saveur sucrée extrêmement faible.

Les fractions de II et de III servent pour la dilution de la glycérine brute, ou bien on évapore la fraction II dans le vide à 30° B. pour *glycérine à dynamite*. Lorsque la distillation est en pleine marche, on ouvre le robinet *h*, afin que la glycérine condensée en *q* ne retombe pas dans la chaudière, mais se réunisse à la fraction I. Lorsqu'une partie de la glycérine a distillé, on peut faire couler de A de la glycérine brute, par une conduite R, qui pénètre dans le chapiteau de la chaudière, y forme une spirale et vient ensuite déboucher près du fond de la chaudière. La glycérine arrivant par ce tube est réchauffée par les vapeurs entourant la spirale, de façon que lorsqu'elle tombe dans la chaudière elle a déjà une température de 200°. En tournant convenablement le robinet *u*, on peut interrompre l'afflux de la glycérine. Le tube de verre *e* permet de se rendre compte à chaque fois du niveau du contenu de la chaudière. La distillation étant terminée, on peut évacuer par le tube de vidange *x* le goudron de glycérine. Ce tube doit naturellement être préservé de l'action du feu au moyen d'une maçonnerie convenablement établie. Mais le résidu est le plus souvent si visqueux qu'on est obligé de l'extraire par le trou d'homme *y*.

[La distillation bien conduite peut donner des glycérines à peu près pures, mais ne suffit pas pour sa décoloration complète. Pour obtenir des *glycérines blanches*, il faut étendre le produit distillé avec de l'eau pure, puis lui faire subir à chaud une ou deux filtrations sur du noir animal lavé. On doit alors concentrer la liqueur dans le vide pour la ramener à la densité voulue, après quoi on lui fait subir une nouvelle distillation. Le noir animal employé à la décoloration doit être choisi et lavé avec le plus grand soin; la glycérine, dissolvant rapidement toutes les impuretés du noir,

deviendrait bientôt plus impure qu'avant sa distillation. Le noir animal fabriqué avec le sang des animaux est le meilleur à utiliser, le noir d'os étant toujours impur. Pour obtenir la *glycérine chimiquement pure*, dite *officinale*, les seuls moyens à employer sont : une épuration chimique complète avant la distillation, une distillation lente et une condensation dans le vide des produits distillés, une filtration sur du noir animal pur, et une concentration dans le vide, la densité de la glycérine distillée ayant dû être ramenée à 13° ou 20° avant la filtration sur le noir animal. La glycérine blanche, purifiée par le seul traitement chimique que l'on trouve trop souvent dans le commerce, contient encore diverses combinaisons, et notamment de l'acide formique et des sels de chaux ; cette glycérine, appliquée sur la peau ou employée dans les préparations pharmaceutiques, produit de l'irritation au lieu d'exercer une action calmante, elle doit donc être absolument repoussée de tous les emplois pour la pharmacie ou pour la toilette.]

#### FABRICATION DES SAVONS

**Généralités.** — Le *savon*, dans le sens ordinaire du mot, est le produit de l'action d'alcalis caustiques sur des matières grasses, et il se compose essentiellement de stéarate, de palmitate et d'oléate de potassium ou de sodium.

Les *matières premières* employées pour la fabrication des savons sont des *substances grasses* (graisses et huiles) et des dissolutions d'*alcalis caustiques* ou *lessives*. La *lessive*, dissolution aqueuse de potasse ou de soude caustique, est généralement préparée par le fabricant de savon. On emploie aussi pour la préparation de certains savons la *colophane*, la *cire de carnauba* et le verre soluble.

Lorsqu'on saponifie les graisses, l'huile de palme, par exemple, avec de la soude caustique, la graisse se décompose en glycérine et en palmitate de sodium, c'est-à-dire en savon, d'après l'équation suivante :



Les graisses saponifiées avec de l'hydrate de potassium forment les savons *mous*, tandis qu'avec l'hydrate de sodium elles donnent les savons *durs*. On distingue également, suivant la matière grasse employée, les savons de suif, les savons d'huile de palme, les savons d'acide oléique, les savons d'huile de coco, les savons d'huile de poisson, les savons de résine, etc.

Au point de vue industriel, on peut partager les savons (les savons durs ou savons de sodium) en : 1° savons grenus ou à grains ; 2° savons lisses et 3° savons brassés. — Le *savon grenu* ou *à grains* est ainsi nommé parce que, étant achevé, il doit, après sa séparation de sa dissolution par le sel marin (par le *salage*), être cuit *au grain*, c'est-à-dire réuni en une masse fondue homogène exempte de bulles d'air, dans laquelle on peut, après la solidification, observer de fines aiguilles cristallines. Les impuretés qui adhèrent toujours en petite quantité au savon se déposent dans la partie qui ne cristallise pas et forment la marbrure naturelle. — Les *savons lisses* s'obtiennent par le *lissage* du savon grenu. Si l'on fait cuire dans la chaudière avec de l'eau ou une lessive très faible le savon grenu achevé, celui-ci absorbe une partie de l'eau, mais il perd la propriété de cristalliser ou de prendre une marbrure. Le

salage et la séparation de la plupart des impuretés s'effectuent dans la préparation du savon lisse tout comme dans celle du savon grenu, duquel le savon lisse ne se distingue que par une richesse en eau plus grande. — Le *savon brassé* est le plus mauvais de tous les savons, parce que, lorsqu'on le prépare, on ne sale pas assez pour que la lessive se sépare du savon; de telle sorte que toutes les matières contenues dans la chaudière restent unies, et sont vendues comme savon. Les savons de cette espèce sont souvent si fortement brassés, qu'une production de 250 à 300 parties de savon fait avec 100 parties de graisse est tout à fait ordinaire, surtout lorsqu'on emploie en même temps le verre soluble.

La saponification des matières grasses est effectuée dans des chaudières ayant le plus souvent la forme d'un cône arrondi à la pointe, dont la partie inférieure est en tôle rivée ou en fonte (voy. la fig. 1011). La partie supérieure conique a la forme d'un tonneau sans fond s'élargissant supérieurement; depuis quelque temps, cette partie des chaudières est faite d'une maçonnerie revêtue de ciment. Le chauffage a lieu à feu nu ou au moyen de serpents en fer dans lesquels circule un courant de vapeur. Parmi les dispositifs de construction récente, nous mentionnerons les suivants :

Nosswitz (1891) a imaginé un agitateur pour chaudières à savon, qui se compose de deux serpents à vapeur *k* (fig. 1009) ouverts inférieurement et enroulés en sens inverse et des ailes agitatrices *l*, qui servent en même temps pour fixer les serpents sur l'arbre *i* de l'agitateur. La vapeur à 3 atmosphères de tension au moins arrivant par la tubulure *a*, en traversant la boîte à étoupe *b*, met spontanément en rotation l'appareil agitateur, par suite de la contre-pression résultant de son échappement par les extrémités ouvertes à direction tangentielle des serpents, de sorte qu'une force mécanique et des courroies de transmission au-dessus de la chaudière sont ainsi rendues inutiles. L'appareil agitateur assure en même temps une répartition continue et uniforme de la vapeur à l'intérieur de la chaudière.

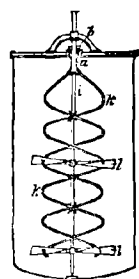


Fig. 1009. — Agitateur de Nosswitz.

Pour la préparation des savons résineux, KEFERSTEIN (1900) dépose la résine sur un tamis établi dans une chaudière, de façon que la matière fondue par les vapeurs dégagées au-dessous du tamis tombe goutte à goutte dans la lessive à travers ce dernier. Les parties moyenne et inférieure d'une chaudière cylindrique verticale A (fig. 1010) munie d'un trou d'homme sont entourées d'une enveloppe de vapeur C, à l'aide de laquelle le chauffage peut être effectué. La chaudière A est divisée en deux parties par le tamis S. La partie supérieure D sert pour recevoir la résine, tandis que l'inférieure E contient la lessive, dans laquelle la résine liquéfiée par les vapeurs tombe sous forme de pluie du tamis S et est cuite avec elle. Dans le compartiment E est disposé un agitateur à ailettes G, qui sert pour le brassage de la masse. Le savon achevé est, en vue de sa purification et de sa décoloration, refoulé à travers un tamis filtrant, qui au moyen d'un conduit tubulaire est en communication avec la chaudière.

**Savons mous.** — [Les savons mous sont, comme on l'a dit plus haut, préparés avec la potasse, mais pour des raisons pratiques on remplace presque toujours une partie de celle-ci par de la soude. Ils renferment la glycérine ainsi que toute la lessive employée dans leur préparation. Les matières grasses utilisées sont la graisse

de porc, la graisse de cheval, les huiles de lin, de chanvre, d'œillette, de colza, de

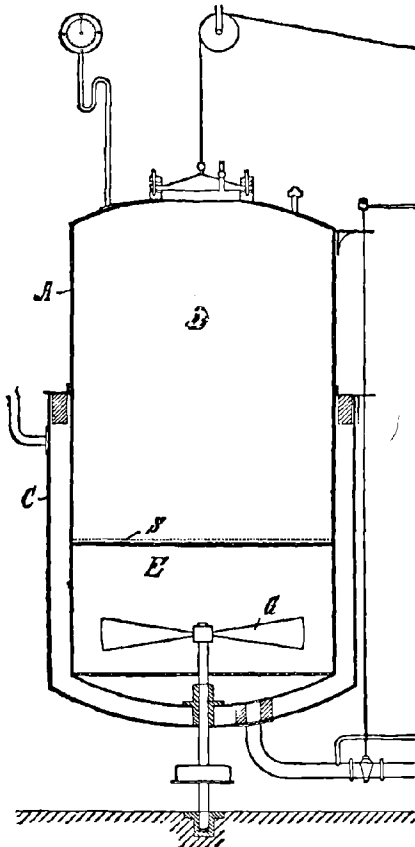


Fig. 1010. -- Chaudière de Keferstein pour la fabrication des savons de résine.

brassage de la masse, on ajoute peu à peu la lessive caustique et lorsque toute l'huile est saturée, que la mousse est homogène et transparente, on active le feu, afin de cuire le savon. La cuite est terminée quand il n'y a plus de mousse à la surface et que l'ébullition est régulière et lourde. Pour bien reconnaître que la cuite est achevée, l'ouvrier prélève de temps en temps des échantillons qu'il laisse refroidir sur une lame de verre, et appuyant le bout du doigt sur le savon et le retirant doucement, ce dernier doit rester sous forme d'un petit cône net, sans donner de filet.

Les savons ainsi obtenus sont généralement verts, ou jaune-noir : verts quand ils sont formés d'huile de chènevis, ou quand ils sont colorés avec l'indigo, et jaune foncé quand ils ont été fabriqués avec les huiles de colza, de lin ou avec l'acide oléique. Ils renferment en moyenne, à l'état pur, 40 à 45 p. 100 de matières grasses, 9 à 10 p. 100 d'alcali pur, 45 à 55 p. 100 d'eau de composition et sels neutres.]

Pour obtenir un savon mou blanc, on prend, par exemple, 620 kg. d'axonge ou de graisse de cheval, 200 kg. d'huile de lin de couleur claire, 600 kg. de lessive de

poisson, etc., et l'acide oléique des stéarineries. On prépare d'abord la lessive en dissolvant à chaud, dans l'eau, le carbonate alcalin, et en décomposant ce dernier avec environ 40 p. 100 de chaux vive.

La saponification s'opère dans des chaudières en fer, chauffées à feu nu, et généralement placées en élévation, comme l'indique la figure 1011, les bacs à lessive L étant établis près de la chaudière sur un plancher. Le foyer doit être disposé de façon que la grille F soit à 50 cm. du fond de la chaudière, afin d'amener le coup de feu au centre de celle-ci; les carneaux dans lesquels circulent les produits de la combustion doivent rester assez bas, pour ne chauffer que la partie inférieure de la chaudière. Le tuyau à robinet R permet de laisser couler le savon dans le récipient C, d'où on le verse ensuite dans les tonneaux T, dans lesquels il sera expédié. La dimension des chaudières varie de 15 à 20 m<sup>3</sup>. pour fabriquer 6000 à 8000 kg. de savon à la fois. On commence par introduire dans la chaudière une petite quantité de lessives faibles, puis on verse en une seule fois l'huile à saponifier, préparée dans un bassin jaugeé; on chauffe ensuite jusque près du point d'ébullition, qu'il ne faut pas dépasser, à moins qu'on ne traite de l'acide oléique. Sans cesser le

potasse caustique à 32° B., 35 kg. de lessive de soude caustique à 37° B., 65 kg. de carbonate de potasse à 98 p. 100 et 4 kg. de chlorure de potassium pour la réduction de la causticité. La lessive de potasse est ordinairement réduite à 24° B. par addition d'eau; le carbonate potassique est dissous dans l'eau et la solution amenée également à 24° B. La cuisson est effectuée de la manière suivante : La graisse et l'huile étant introduites dans la chaudière, on y verse environ un tiers de la lessive de potasse avec une partie de la solution du carbonate potassique et on chauffe modérément. La masse ayant été portée ensuite à une légère ébullition, on ajoute rapidement et alternativement de la lessive caustique et de la solution de carbonate

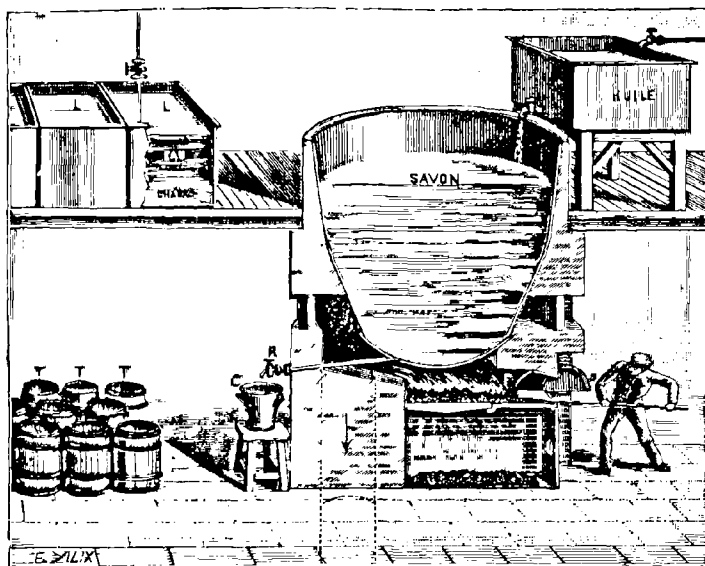


Fig. 1011. — Fabrication du savon mou.

de potassium, jusqu'à ce que la masse bouillante soit devenue limpide. On continue ensuite le chauffage jusqu'à ce que le savon soit suffisamment cuit. Ce savon gras blanc reçoit ordinairement encore une addition de solution de chlorure ou de carbonate de potassium et on obtient ainsi un rendement de 250 p. 100.

Beaucoup de savons mous renferment de la *résine* introduite pendant la cuisson, et qui augmente, par l'absorption de la lessive, la quantité de savon produite; ce n'est pas précisément une fraude, mais grâce à la facilité avec laquelle on peut incorporer au savon mou des matières étrangères, sans modifier sensiblement son aspect, presque tous les produits qui ne sont pas destinés aux usages industriels et soumis à une analyse, se trouvent maintenant mélangés avec du sulfate de soude, de l'alun, du sel marin, du verre soluble, du talc, de la gélatine et de la fécule de pommes de terre; c'est ce que l'on appelle des *ajoutes*. Ces matières sont introduites dans la pâte du savon, vers la fin de la cuisson et souvent même dans les barils en dehors de la chaudière. Ainsi, d'après ENGELHARDT (1886), 100 kg. d'huile de lin donnent un rendement de 610 kg. de savon mou, contenant outre 240 kg. de savon proprement dit :

15	kg. de résine,
15	— de lessive à 30° B.,
70	— de farine,
70	— de solution de carbonate de potasse à 50° B.,
70	— de verre soluble,
120	— de lessive à 25° B. et
10	— de solution de carbonate de potasse à 25° B.

Une autre recette permet même d'obtenir un rendement de 1 200 p. 100; les prix de revient sont calculés comme il suit :

100	kg. de matière grasse.....	60,00	francs
100	— de lessive caustique.....	15,00	—
1000	— d'ajoutes.....	62,50	—
1200 kg. de rendement =		137,50	francs.

Dans ce cas, le fabricant de savon dépense plus pour les ajoutes complètement sans valeur que pour la matière grasse, seulement pour tromper complètement l'acheteur.

#### SAVONS DURS A BASE DE SOUDE

[On distingue : 1° les savons liquidés sur lessives, dits à la grande chaudière; ce sont les meilleurs, tels sont les savons de Marseille et ceux de la parfumerie; 2° les savons d'empâtage, dits à la petite chaudière. — Dans la première méthode, on utilise la faible solubilité des sels de soude dans l'eau salée, et l'on obtient des savons lavés sur lessives ou sur gras, produits aussi purs que le serait un sel qui aurait cristallisé, en laissant les matières étrangères dans les eaux mères. Dans le second procédé, on opère comme dans la fabrication des savons mous, la matière grasse et l'alcali sont combinés en une seule opération, la glycérine et les impuretés des matières grasses restant dans la pâte du savon.]

**Savon de Marseille.** — Les chaudières employées à Marseille pour la fabrication des savons sont encore pour la plupart construites en maçonnerie et elles sont chauffées au moyen d'un serpentín de vapeur établi sur leur fond. La fabrication comprend les opérations suivantes :

*Empâtage.* — On commence par verser dans la chaudière une certaine quantité de lessive à 10-12° B., que l'on porte à l'ébullition; on y ajoute peu à peu la matière grasse composée d'huiles d'olives, de sésames ou d'arachides. Un empâtage se compose généralement de 10 000 kg. de matières grasses et de 14 à 15 litres de lessive faible. L'ouvrier n'introduit que successivement l'huile dans la chaudière, et il brasse le mélange pendant toute la durée de l'opération. On chauffe d'abord modérément et on ne porte la masse à l'ébullition que lorsque la matière grasse paraît mélangée à la lessive. Il s'y produit alors une écume grisâtre, abondante, qui disparaît peu à peu, quand la pâte du savon est complète et qu'elle a acquis la consistance voulue. S'il s'agit de produire du savon marbré, on ajoute à la fin de l'empâtage un peu de sulfate de fer qui produit, avec les sulfures de la soude, les veines bleuâtres formant la marbrure du savon.



*Relargage.* — L'empâtage achevé, on procède à l'expulsion de l'eau en excès au moyen du relargage, opération qui s'effectue en versant dans la chaudière, par petites portions à la fois, et tout en maintenant la masse en l'ébullition, de la lessive salée et recuite à 28° ou 30°. Pendant toute la durée du relargage, un ouvrier agite avec un redable la pâte savonneuse qui se forme en grumeaux interposés dans la lessive. L'ébullition étant suspendue, la lessive se sépare, se relargue, et tombe dans le fond de la chaudière, tandis que la pâte du savon surnage. Dans certains cas, le relargage s'opère par la seule addition de sel marin dissous dans l'eau ou dans des lessives faibles. On procède ensuite à l'enlèvement des lessives salées du relargage (*épinage*), en ouvrant un robinet placé à la partie inférieure de la chaudière ou autrement. Cela fait, le savon est soumis à la cuisson.

*Cuisson.* — C'est pendant la cuisson, opérée avec un ou plusieurs services de lessives fortes et caustiques, que s'achève l'entière combinaison des acides gras avec l'alcali et l'eau nécessaires à la composition du produit. Par suite de l'introduction de lessives fortes dans la pâte, et de l'ébullition prolongée qui en chasse l'eau, les grains de savon deviennent de plus en plus petits et plus fermes. La cuisson est considérée comme achevée quand ces grains pressés encore tièdes, entre les doigts de l'ouvrier, forment des écailles dures, sèches et friables, et que la lessive dans laquelle ils flottent a atteint la densité de 30° à 32°. Pour obtenir le savon parfait, on doit faire subir à la pâte plusieurs cuissons successives, après chacune desquelles la lessive est soutirée et remplacée par une autre plus caustique. La cuisson achevée, on soutire la lessive en excès et on procède à la liquidation, ou au madrage, suivant que l'on veut obtenir un savon blanc ou un savon marbré.

*Liquidation.* — Pour opérer la liquidation, on agite la masse en y ajoutant peu à peu de la lessive faible et de l'eau, et l'on ne s'arrête que lorsque tous les grumeaux ont disparu. Lorsque, par des additions successives de lessive faible, on a fait descendre à 10° le titre de la lessive qui imprègne la pâte, la portion dissoute tombe au fond de la chaudière, entraînant avec elle toutes les matières étrangères et colorantes qui constituent ce qu'on appelle *le gras*. La chaudière étant abandonnée au repos, après avoir pris soin de la couvrir, on trouve à la surface une couche d'écume (5 p. 100), au-dessous le bon savon (3 p. 100 de la cuite), puis une couche de gras (92 p. 100), et enfin la lessive.

*Madrage.* — Dans la vieille fabrication marseillaise, la marbrure était donnée par les soudes mêmes, toujours ferrugineuses, alumineuses et sulfureuses, mais maintenant que l'on emploie des soudes plus pures, on la développe par l'addition d'un peu de sulfate de fer, qui se transforme en sulfure de fer en présence de la soude sulfurée. Ce précipité bleu noir, emprisonné dans chaque grain de savon après le relargage, s'étend dans la dernière opération (*madrage*) et produit les veines.

*Coulage et refroidissement du savon dans les mises.* — La masse ayant été abandonnée au repos pendant 30 à 40 heures, la chaudière étant couverte, on enlève l'écume qui remonte à la surface, et on extrait le savon pur à l'aide de cuillers en fer, dont on remplit les *cornues* ou vases métalliques à deux poignées qui servent à le transporter dans le local où se fait la coulée en pains. Lorsqu'il s'agit du savon blanc, la masse encore liquide est versée dans des compartiments formés par des madriers de bois ayant l'épaisseur des pains de savons à obtenir et établis sur un sol dur et nivelé, sur lequel on a déposé une couche de chaux en poudre ou de sable

fin, recouverte elle-même avec des feuilles de papier épais. Quand le savon est à peu près solidifié, on le pilonne à l'aide de larges battes en bois, afin de niveler les pains et de chasser les bulles d'air interposées. Le savon marbré est coulé dans des mises en maçonnerie, espèces de bassins munis d'une porte, et ayant souvent jusqu'à 25 à 30 m. de surface, pour une hauteur de 80 cm. Au bout de 5 à 6 jours, la masse est refroidie et solidifiée, la lessive s'est séparée et occupe le fond de la mise en raison de sa grande densité.

*Découpage et séchage.* — Le savon blanc est ensuite découpé en plaques ayant environ 50 sur 50 cm., puis est livré à la consommation après quelques jours de séchage à l'air. Pour découper le savon marbré, on trace d'abord à sa surface les lignes suivant lesquelles les pains seront découpés, puis on introduit dans la masse un grand couteau surmonté d'une double poignée horizontale, et, tandis que ce couteau est maintenu verticalement par un ouvrier, deux autres tirent une chaîne à laquelle il est fixé, et arrivent ainsi à opérer le découpage; les gros blocs cubiques restent ensuite dans la mise pendant une huitaine de jours, en flottant sur la lessive; après avoir soutiré celle-ci, on les porte sur une grande table pour les découper, au moyen d'un fil de fer, en barres qui sont ensuite séchées à l'air. 100 kg. de matières grasses traitées comme il vient d'être dit fournissent une moyenne de 135 à 145 kg. de savon blanc liquidé, et de 160 à 165 kg. de savon marbré.

[L'introduction des huiles concrètes de coco (coprahs), de palmiste, etc., a modifié la fabrication marseillaise, en facilitant la production des savons à grands rendements, et les savons blancs de Marseille, livrés aujourd'hui à la consommation, sont, pour la plupart, composés d'huile de sésame, de résidus d'olives, et d'huiles concrètes; il sont très mousseux et contiennent plus d'eau que les anciens produits marseillais; 100 kg. environ de matières grasses fournissant jusqu'à 180 et même 200 kg. de savon. Ces produits sont fabriqués de deux façons différentes. Dans certaines usines, on saponifie séparément les huiles de sésame, d'olives, d'arachides dans la même chaudière, suivant les procédés décrits ci-dessus, puis dans une seconde chaudière on fait un savon d'empâtage composé d'huile de coco et de palmiste; on mélange ensuite le tout ensemble avant la coulée en mises plates. — La seconde méthode donne des produits de meilleure qualité. Les deux savons empâtés séparément sont mélangés à la cuisson, et, après la liquidation, transportés dans une seconde chaudière, où on leur fait absorber une proportion plus ou moins grande d'eau pure, incorporée par simple mélange dans la masse maintenue à une température suffisante pour lui conserver la fluidité nécessaire.]

*Savon de suif.* — Le *savon de suif à grains* est préparé en Allemagne de la manière suivante. Si l'on veut, par exemple, transformer en savon 500 kg. de suif, on remplit la chaudière avec la quantité nécessaire (environ 500 litres) de lessive de potasse caustique à 20 p. 100 (= un poids spécifique de 1,226), on ajoute le suif, on place sur la chaudière un couvercle mobile et l'on fait bouillir pendant cinq heures la masse en brassant de temps en temps, puis on ajoute peu à peu de nouvelle lessive caustique. Dans cet état, la masse est transparente et semblable à une gelée; on lui donne le nom de *colle de savon*. La saponification étant terminée, on procède au *salage*, qui consiste à ajouter à la masse pour 100 parties de suif de 12 à 16 parties de sel marin. La masse est maintenue à l'ébullition, jusqu'à ce que la colle de savon soit coagulée en une masse granuleuse blanche, et qu'au-dessous de

celle-ci se soit séparé un liquide clair, appelé *lessive inférieure*, que l'on fait écouler. Si la chaudière n'est pas munie d'un robinet pour l'écoulement de la lessive inférieure, on transporte le savon dans la cuve à réfrigération. Le salage a pour but de transformer partiellement le savon de potassium en savon de sodium, opération dans laquelle il se forme du chlorure de potassium, qui reste dissous dans l'eau mère avec le sel marin employé en excès; il a en outre pour effet de dépouiller le savon de la lessive inférieure et par cela même de l'eau (*relargage*), qui rendrait inactive la lessive ajoutée ultérieurement. La colle de savon produite retourne ensuite dans la chaudière, puis on verse par-dessus de la lessive plus faible et l'on chauffe à l'ébullition. Le savon se dissout de nouveau en une bouillie claire, qui se compose en majeure partie de colle de savon de sodium. Pendant l'ébullition, on ajoute continuellement de la lessive claire, mais auparavant un nouveau salage est nécessaire. Autrefois, lorsqu'on employait des matières brutes très impures, on était souvent obligé de répéter le salage quatre ou cinq fois. Dès que la mousse cesse, le savon bout avec fracas et le grenage se produit; on enlève de nouveau le savon de dessus la lessive pour le transporter dans la cuve à réfrigération. Le savon terminé est maintenant moulé et dans ce but on porte encore le liquide dans la *mise*. 100 parties de suif donnent en moyenne 166 parties de savon. Comme, malgré le salage répété, la transformation du savon de potassium en savon de sodium n'est pas complète, le savon allemand à grains ordinaire est toujours mélangé avec une grande quantité de savon de potassium, qui lui communique une souplesse agréable pour l'usage.

En Allemagne, on prépare maintenant généralement le savon à grains immédiatement avec une lessive de soude, en se servant de matières grasses peu chères. Le prix de revient d'un pareil savon à grains s'établit comme il suit :

300 kg. de suif fondu.....	à 68 fr.	75 =	206 fr. 25
400 — — en branches.....	à 62 —	50 =	250 — 00
600 — de graisse d'os naturelle.....	à 60 —	00 =	360 — 00
100 — d'huile de palmiste.....	à 58 —	75 =	58 — 75
100 — d'axonge.....	à 60 —	00 =	60 — 00
500 — de soude calcinée.....	à 12 —	50 =	62 — 50
250 — de chaux.....	à 5 —	00 =	12 — 50
200 — de sel.....	à 1 —	85 =	3 — 70
Main d'œuvre pour 100 kg. de savon.....	3 —	125 =	70 — 30
Chauffage.....			6 — 25
			1 090 fr. 25

Rendement 2250 kg. = 150

Prix de revient de 100 kg. de savon = 48 fr. 45.

**Savons résineux.** — Ces produits sont fabriqués de la manière suivante : Les matières grasses (suif, graisse d'os, huile de palme) étant empâtées avec les vieilles lessives, on relargue, puis on soutire la lessive usée, et c'est au commencement de la cuisson, au moment de l'adjonction des lessives fortes que l'on ajoute la résine, après l'avoir concassée; il y a naturellement absorption de lessive en quantité correspondant à la résine employée. La cuisson est poussée jusqu'au moment où la pâte du savon est transformée en petits grains nageant dans la lessive, qui doit atteindre la densité de 28° à 32°. Pendant les six ou huit heures de cuisson, on *nourrit* la pâte par l'adjonction de lessives fortes. Après repos et soutirage des lessives, on

procède à la liquidation, en ayant soin de laisser à cette lessive, sur laquelle surnagera le savon, une densité plus forte que lorsqu'il s'agit de savons purs. Le rendement, calculé sur le poids de la matière grasse saponifiée, donne de 190 à 200, suivant la proportion de résine employée. Après un repos de un à deux jours, on coule en mises, et, après refroidissement, le savon est prêt à être découpé. On peut employer pour la cuisson des savons de résine la chaudière de KEFERSTEIN, décrite précédemment (p. 809).

[La fabrication des savons résineux *en autoclave sous pression*, qui a pris naissance en Angleterre, donne des produits bien meilleurs que la méthode précédente; elle est pratiquée de la manière suivante par les savonniers anglais et américains : L'appareil à saponifier dont ils font usage se compose d'un grand cylindre en fer, capable de résister à la pression correspondant à 5 kg. par  $\text{cm}^2$ . ; il est analogue aux anciens appareils des stéarineries, et muni, comme eux, de robinets pour l'introduction ou pour la sortie des matières, de soupapes, etc. Le fond de ce cylindre reçoit un tuyau d'injection de vapeur directe, et se trouve en outre muni d'un serpentín clos pouvant chauffer par contact, sans mélanger la vapeur à la pâte du savon. On fait fondre dans un bassin, placé au-dessus du saponificateur, un mélange de 5000 kg. de suif, de 1000 kg. d'huile de palme et de 2000 kg. de résine d'Amérique, que l'on porte à une température de 90°, pour l'introduire ensuite dans l'appareil à saponifier. D'autre part, on a préparé de la lessive de soude caustique à 25° B., que l'on porte à 50°, puis qu'on laisse couler sur la matière grasse contenue dans l'appareil, en ayant soin d'y lancer un jet de vapeur à 6 kg. de pression. L'appareil étant clos, on laisse bouillir pendant une heure, en ayant soin d'avoir un échappement suffisant de vapeur pour que la pression ne dépasse pas 2 kg. ; une pression supérieure, en amenant une température trop élevée, pourrait décomposer le savon. Après avoir prélevé et laissé refroidir divers échantillons, on juge de la dureté du produit; s'il contient trop d'eau, on achève la cuisson au moyen du serpentín clos; s'il est trop ferme, on ramène au contraire la proportion d'eau utile en laissant agir la vapeur à jet direct. Le mélange précédent (8000 kg.) fournit 14 000 à 14 500 kg. de savon; c'est un rendement de 230 p. 100, abstraction faite de la résine, et de 170 à 175, si on compte celle-ci.]

**Savons d'acide oléique.** — Le savon d'acide oléique est préparé dans les grandes chaudières ordinaires, chauffées par serpentins de vapeur, en employant, comme alcali, la soude caustique mélangée d'un peu de carbonate de soude. A part l'empâtage, ce sont les procédés marseillais que l'on suit. On verse d'abord dans la chaudière environ la moitié de la lessive jugée nécessaire (vieille lessive à 18-20° B. provenant des opérations précédentes), puis lorsqu'elle est portée à l'ébullition, on y fait arriver l'acide oléique en filets minces, et la liaison du savon est alors immédiate. Tout en entretenant une douce ébullition, on ajoute successivement une certaine quantité de matières grasses (suif, huile de palme, graisse d'os), si l'acide oléique employé provient de la saponification sulfurique suivie de distillation. L'empâtage étant terminé, on procède au relargage. On procède ensuite à la cuisson du savon avec une lessive à 25°, et généralement, on fait un second service à 25° ou 26°. Le savon étant parfaitement grené, et la lessive ayant atteint 30° de densité, on la soutire à nouveau, puis on opère la liquidation au moyen de vieilles lessives usées coupées de moitié d'eau. Pour faire de beaux savons à coupe douce, il faut

pousser la liquidation à l'excès, c'est-à-dire atteindre le moment où les grumeaux enlevés sur une pelle sont étendus, larges et flasques. Quand ce point est atteint, la lessive doit peser de 11° à 12° B. ; on verse alors dans la chaudière une certaine quantité d'eau qui mélange à peu près tout le savon à la lessive, puis on ramène la séparation de cette dernière par une addition de sel marin, qui en augmente la densité jusqu'à 12° et 13° B. Après 24 heures de repos, le savon est enlevé, porté dans les mises, et agité (touillé) jusqu'au refroidissement pour éviter une large marbrure. Le savon d'acide oléique liquidé donne 150 à 155 de rendement. — On fabrique également des *savons d'acide oléique et de résine* en prenant, par exemple, 100 d'acide oléique saponifié et 20 à 30 de résine. Ces deux matières fondues ensemble dans la chaudière, sont empâtées avec de vieilles lessives, puis reçoivent deux services de lessives fortes, et sont liquidées à 16-18° B. avec les vieilles lessives usées et salées. Cette opération terminée, le savon est transporté à la cuiller dans de grands bassins de repos, où, après avoir soutiré la lessive, on ajoute 10 à 20 p. 100 de talc dissous dans une vieille lessive peu alcaline; on brasse alors fortement la masse et on la coule comme le savon blanc marseillais. On obtient ainsi un rendement de 190 à 200 du poids de l'acide oléique employé.

**Savons brassés.** — La propriété que possède la pâte de savon préparée avec une lessive de soude de retenir une certaine quantité d'eau, sans que cela nuise essentiellement à son aspect, le désir du public de se procurer le savon dont il a besoin à aussi bon marché que possible, ont amené un grand nombre de fabricants à ne préparer que des *savons brassés* (dits *d'empâtage*) et à renoncer à la fabrication des savons à grains. Les savons brassés ne sont pas assez salés pour que la lessive inférieure puisse se séparer de la colle de savon; par conséquent, tout le contenu de la chaudière reste mélangé et est vendu comme savon. Comme la lessive inférieure incorporée au savon se compose essentiellement d'eau, outre la glycérine et les sels, l'eau est par conséquent la substance au moyen de laquelle le fabricant augmente son rendement. Ce savon est à l'état frais tout à fait dur et sec. Il est possible de produire avec 100 kg. de substance grasse plus de 300 kg. d'un savon dur et ayant bonne apparence; bien que les savons que l'on rencontre maintenant dans le commerce ne soient pas aussi fortement brassés, une production de 200 à 220 parties de savon frais avec 100 parties de graisse est cependant tout à fait ordinaire. L'*huile de coco*, notamment, est tout à fait convenable pour les savons brassés, parce qu'elle communique à d'autres graisses la propriété de former ces sortes de savons, et comme elle donne un produit d'une odeur désagréable, elle n'est maintenant que rarement employée seule, mais on la saponifie en l'ajoutant à l'huile de palme et au suif.

Pour préparer, par exemple, un *savon d'huile de coco et de suif*, on fond ensemble des poids égaux des deux matières, on passe au tamis fin, et après refroidissement à 40° on ajoute, en brassant continuellement, une lessive de soude caustique à 30° B. Lorsque la masse est bien liée, on la mélange avec une solution de carbonate de potasse à 25° B. et dès que le savon s'épaissit on le coule dans les mises. Au bout de 24 heures, on le coupe et après l'avoir laissé sécher pendant 4 à 6 heures, on le presse dans des moules. — On peut de même préparer un *savon de suif, d'huile de coco et d'huile de palmiste* en fondant ensemble des poids égaux des trois matières grasses, laissant refroidir à 40° et brassant avec la lessive. Dès que

le savon a une consistance suffisante, on le coule dans les mises. — On colore quelquefois en jaune (jaune d'aniline), en rose (cinabre), etc., ou on marbre ces sortes de savons.

Le *savon d'Eschweg* offre beaucoup d'analogie avec les savons brassés. On commence par saponifier avec des lessives de soude très caustiques, à 20° B., un mélange, à parties égales, d'huile de palmiste et de matières grasses neutres, suif, huile de coton, etc., puis le savon étant empâté, on liquide au moyen du sel marin, et on laisse déposer une partie de la lessive, qui est soutirée et jetée. Si l'on veut saponifier 800 kg. de matières grasses, on verse dans la chaudière environ 800 kg. de lessive de soude caustique à 23° et 450 kg. d'une solution formée de 2 de silicate de soude à 35°, pour 1 de lessive de soude caustique à 20°; on ajoute ensuite 400 kg. d'huile de palmiste, que l'on introduit peu à peu dans la masse portée à l'ébullition, et l'on brasse énergiquement. Le savon se produit immédiatement sous forme d'une pâte lourde, qui continue à cuire en déposant au fond de la chaudière des plaques qu'il faut détacher avec un grattoir; comme cette pâte doit rester forte en alcali, au fur et à mesure de la cuisson, on ajoute, par 5 à 6 kg. à la fois, la quantité d'huile de palmiste nécessaire à la neutralisation de cet excès de lessive, sans l'amener cependant à un état complètement neutre qui laisserait séparer le silicate. On pousse la cuisson jusqu'au moment où la pâte est devenue assez épaisse, pour qu'un râble en bois placé verticalement dans la chaudière s'y maintienne pendant quelques minutes; à la fin de l'opération, cette pâte doit être courte, sans filets, et donner des échantillons durs et secs après refroidissement. Dans cet état, on procède à sa coloration, en y ajoutant du bleu minéral, ou de l'ocre rouge en suspension dans l'eau salée, et on brasse la masse, qui est ensuite abandonnée au repos pendant 4 à 5 heures seulement. Le savon, coulé en mises à une température d'environ 80° à 90° suivant la saison, doit y être brassé, car il s'y produit un réchauffement qui pourrait transformer la marbrure en un pointillé désagréable à l'œil. Le savon d'Eschweg rend 260 de savon p. 100 de matière grasse employée. — Le *savon dijonnais* est un produit analogue au savon d'Eschweg.

[**Fabrication des savons en vase clos avec extraction de la glycérine.** — Ce mode de fabrication, peu usité en France, est suivi dans les grandes savonneries anglaises et dans quelques fabriques allemandes, italiennes et russes; il peut être appliqué à l'aide de deux procédés différents. Le premier consiste à opérer la décomposition aqueuse des matières grasses neutres, de la même façon que dans les stéarinerie. Dans ce but, ces matières sont fondues dans un bassin placé sur le sol (fig. 1012), d'où un monte-jus M, C les refoule dans l'appareil à saponifier, formé d'un cylindre en cuivre très résistant. La décomposition en acides gras et en glycérine s'opère au moyen de l'eau seule à une température de 188° (12 kg. de pression) soutenue pendant 4 à 6 heures. L'opération exige une moins grande élévation de température et de pression si, comme dans toute saponification, on fait intervenir une base quelconque, ou même une matière divisante. Que l'on opère avec de l'eau seule, ou avec de l'eau additionnée de diverses substances (soude, potasse, chaux, oxyde de zinc, carbonate de magnésie, etc.), la décomposition se produit de la même façon. L'opération est conduite de la manière suivante : L'appareil étant rempli de 3 parties de matière grasse pour 1 d'eau, on y fait arriver de la vapeur à 8-10 kg. de pression; cette vapeur arrivant par S, circule dans une série de tuyaux

placés au fond de l'appareil, et chauffe par contact, tandis que l'eau condensée revient naturellement dans le générateur; une injection de vapeur directe a également lieu par le tuyau V. L'agitateur mécanique est mis en mouvement pendant toute la durée de l'opération qui est de 4 à 6 heures seulement, sous la pression

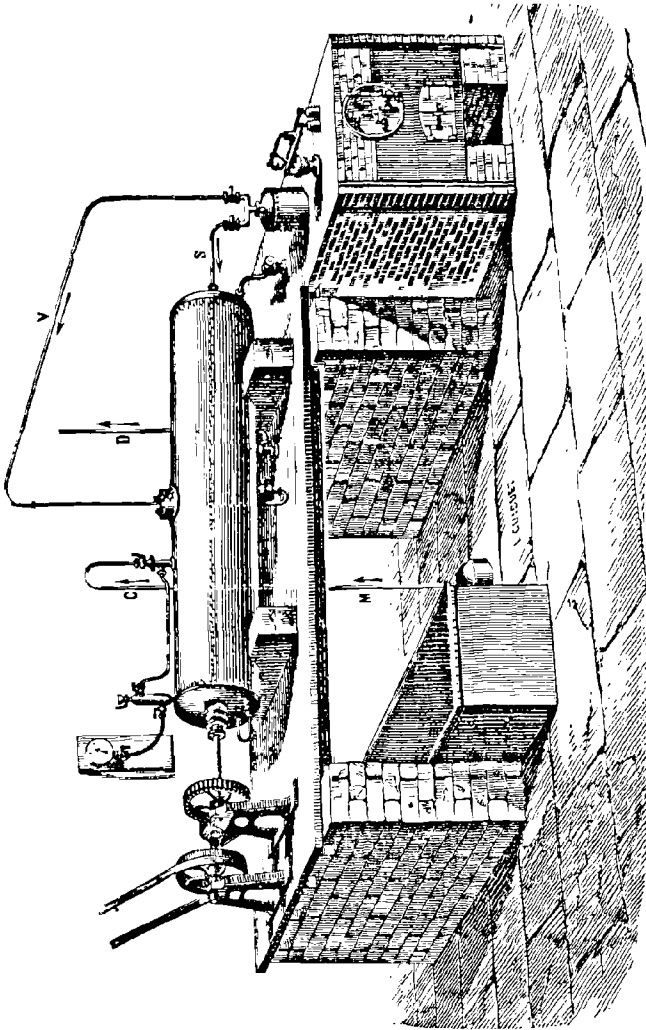


Fig. 1012. — Appareil de L. Droux pour la saponification.

soutenue de 7-10 kg.; la décomposition étant complète, la matière est alors chassée de l'appareil par la pression même de la vapeur, qui la refoule par un tuyau D dans un bassin, où elle se sépare en deux couches distinctes : l'une, l'inférieure, renfermant l'eau glycéreuse, qui est envoyée directement aux appareils de concentration pour produire la glycérine commerciale à 28° B.; l'autre, la supérieure, composée de l'acide gras pur, lorsque la décomposition a eu lieu par l'eau seule, ou mélangée aux diverses matières dont l'eau a été additionnée. Si l'on a employé des sels de

magnésic, ceux-ci se séparent de l'acide gras par simple repos; si, au contraire, on s'est servi de soude, elle reste combinée; quant au zinc, on l'élimine en soumettant l'acide gras à l'action d'un courant de gaz acide sulfureux, et en faisant subir ensuite à l'acide gras un ou deux lavages à l'eau avant de l'envoyer à la savon-

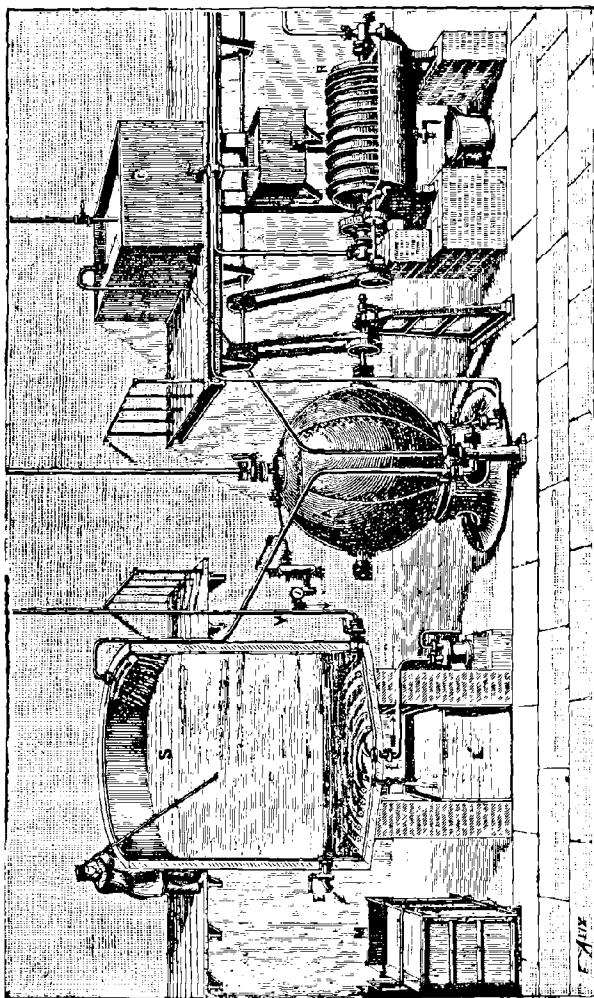


Fig. 1013. — Fabrication des savons en vase clos avec extraction de la glycérine.

nerie. — Aucune modification importante n'est apportée dans la suite des opérations; l'empâtage, comme pour le savon d'acide oléique, s'opère avec la plus grande facilité et les autres phases de la fabrication sont identiques à celle du traitement des matières neutres.

Le second procédé, dû à L. Droux, consiste à saponifier les matières grasses neutres, sous pression, au moyen de lessives alcalines pures et dosées, à séparer la lessive du savon formé pour en extraire la glycérine, puis à opérer ensuite la



cuisson et la liquidation de ce savon, soit en autoclave, soit en chaudière ouverte ordinaire, sans apporter aucun changement à la marche actuelle de la fabrication. Les matières grasses fondues et les lessives préparées dans un atelier spécial sont refoulées dans un appareil à saponifier A (fig. 1013), de forme sphérique, analogue à celui qui est employé dans les stéarineries, mais construit en tôle de fer, pour supporter une pression de 5 à 6 kg. Au lieu d'opérer l'empâtage avec les vieilles lessives usées, on n'emploie, au contraire, que des lessives neuves, caustiques, dans la proportion de 160 à 180 de lessive à 22° B. p. 100 de matières grasses. Le tout est porté à 110° dans les bassins de charge, et introduit en une seule fois dans l'appareil à saponifier; on y fait alors arriver de la vapeur sous la pression de 5 kg., on met l'agitateur en mouvement, et, dès que le manomètre indique 2,5 kg., on laisse l'appareil sous pression pendant une heure, en ayant soin de ne pas arrêter l'agitateur qui brasse le mélange, et de maintenir la pression à 2,5 kg., sans atteindre 3 kg. Dans ces conditions, non seulement l'empâtage, mais une saponification à peu près complète des matières grasses est opérée. Sans arrêter l'agitateur, ni l'arrivée de la vapeur, on refoule dans l'appareil une solution de sulfate de soude au maximum de concentration, dans la proportion de 35 à 40 de solution p. 100 de matières grasses saponifiées. L'agitation doit être prolongée pendant une demi-heure après l'addition du sulfate de soude, et la pression maintenue à 2,5 kg. L'agitateur arrêté, le savon se sépare de son eau mère par suite de l'augmentation de densité de la lessive, et en ouvrant le robinet d'évacuation de l'appareil, le liquide, l'eau mère, est refoulé par la pression même de la vapeur, dans le bassin G. Dès que le savon apparaît dans ce bassin, il est envoyé, par la simple manœuvre de robinets, dans la chaudière S, où s'achèvera la cuisson; cette chaudière, dont le serpentín est alimenté de vapeur par le tuyau V, est munie de deux robinets: l'un L pour l'écoulement des lessives dans la cuve L', l'autre E pour faire passer le savon dans les mises M.

L'eau mère ou liqueur glycériqueuse est ensuite filtrée dans un bassin F, d'où elle s'écoule dans le cylindre rotatif évaporateur R, qui a pour but de la concentrer à 36° B., état dans lequel elle renferme 60 à 65 p. 100 de glycérine anhydre. Ce produit est généralement vendu aux raffineurs. — Quant à la pâte du savon envoyée dans la chaudière S, on lui fait subir les divers services de cuisson, d'abord avec les vieilles lessives d'une cuite précédente, puis avec des lessives neuves un peu salées; on procède enfin à la liquidation comme à l'ordinaire. — L'installation, représentée par la figure 1013, est applicable à la fabrication de tous les savons, et notamment à la préparation de ceux de coco ou de palmiste; dans ce cas, le savon, achevé dans l'appareil A, est envoyé directement dans les mises M, sans passer par la chaudière S.]

**Savons de toilette.** — Les savons de toilette peuvent être préparés d'après différentes méthodes. D'après la *méthode par fonte*, on fond dans une chaudière, en le brassant continuellement, le savon finement divisé, et lorsque la fusion est complète, on ajoute au savon les substances odorantes, puis on mélange bien le tout avant de le couler dans les moules. D'après le procédé qui consiste à *parfumer le savon à froid*, on coupe le savon inodore en bâtons et à l'aide d'une machine on transforme ceux-ci en copeaux; ces copeaux sont ensuite arrosés avec la substance odorante, puis malaxés entre des cylindres, jusqu'à ce que le savon paraisse uniformément coloré et parfumé. Les substances que l'on incorpore au savon afin de le

colorer sont le cinabre, la coralline et la fuchsine pour le rouge, les couleurs violettes de goudron pour le violet, l'outremer pour le bleu, du sulfure de cadmium pour le jaune, une dissolution de sucre de raisin dans un alcali pour le brun, ou mieux du caramel. Dans la *préparation directe* des savons de toilette, qui n'est que peu usitée, l'arome et la matière colorante sont incorporés au savon lorsqu'il est encore mou.

**Action des savons.** — FRICKE (1873) a obtenu comme résultat de la décomposition d'un savon par l'eau :

Savon	{	Acides gras.....	89,55	=	{	Insoluble	{	Acides gras.....	91,36
		Soude. ....	10,45			Soluble		{	Soude. ....
									Acides gras.....
								Soude. ....	13,49

En général, un savon ne pourra agir d'une façon complète que s'il se trouve en dissolution dans l'eau; ce qui ne peut exister qu'au-dessus de certaines températures, de sorte qu'il est nécessaire d'employer les savons riches en acide palmitique ou acide stéarique en solution aqueuse chaude, tandis qu'avec les savons d'acide oléique le résultat désiré peut être obtenu à froid. On sait que les savons du commerce qui contiennent généralement des sels alcalins de l'acide oléique à côté de sels des acides gras solides, sont décomposés par l'eau froide en oléates et alcali libre restant en dissolution et savons acides des acides gras solides qui se séparent. La pratique qui emploie des savons mixtes aurait aussi, d'après cela, intérêt à connaître pour chaque cas particulier les température de dissolution ou d'action des savons employés.

#### TABAC

La substance employée pour fumer, priser et chiquer est fournie par différentes plantes annuelles du genre *Nicotiana*, de la famille des solanées. Les meilleures sortes de tabacs sont les sortes américaines, notamment celles qui proviennent des États du sud de l'Amérique septentrionale, du Maryland, de la Virginie, etc., de Varinas (Vénézuéla), de la Havane (Cuba), de Porto Rico, etc. Parmi les tabacs d'Europe, nous devons mentionner les tabacs hollandais, hongrois, turcs, français et du Palatinat. En Europe, on cultive trois sortes de tabacs : le tabac commun ou de Virginie (*Nicotiana tabacum*), le tabac du Maryland (*Nicotiana macrophylla*) et le tabac rustique (*Nicotiana rustica*). — La nicotine,  $C^{10}H^{14}Az^2$ , est le principe qui donne au tabac un caractère particulier. Cette base se présente à l'état pur sous forme d'une huile incolore ayant une odeur stupéfiante de tabac et une saveur caustique; elle se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles. Prise même à petite dose, c'est un poison mortel; en très petite quantité, elle agit déjà violemment sur les nerfs moteurs et produit des convulsions et plus tard la paralysie. D'après SCHLÖSING, 100 parties de feuilles de tabac sèches et dépouillées des nervures contiennent en moyenne :

Origine.	Nicotine.
Département du Lot.....	7,96
— de Lot-et-Garonne.....	7,34
— du Nord.....	6,58
— d'Ille-et-Vilaine.....	6,29
— du Pas-de-Calais.....	4,94
Alsace.....	3,21
Virginie.....	6,87
Kentucky.....	6,09
Maryland.....	2,29
Havane, moins de.....	2,00

**Fabrication du tabac.** — On exige d'un bon *tabac à fumer* que sa fumée possède une odeur agréable, qu'elle ne pique pas la langue, enfin qu'elle ne soit pas trop forte. La feuille fraîche et sèche du tabac ne peut pas répondre à ces exigences, parce qu'elle est riche en matières albumineuses, qui produisent en brûlant une odeur désagréable de corne brûlée, parce que, en outre, la grande quantité de nicotine qu'elle renferme incommoderait la personne qui la fumerait. La préparation du tabac a par conséquent pour but de détruire les substances albuminoïdes, de diminuer la richesse en nicotine, de développer le parfum du tabac et enfin de donner aux feuilles la forme qui convient pour qu'elles puissent être employées comme tabac à fumer, à mâcher ou à priser. Ce qu'il y a d'essentiel dans la préparation des feuilles de tabac, c'est une fermentation qui s'effectue à 33° et par suite de laquelle les feuilles, mises en tas à l'état humide, perdent la majeure partie des éléments albumineux, tandis qu'elles se chargent de substances à odeur agréable, produites par la fermentation. Le fabricant aide la fermentation en mouillant les feuilles avec le liquide que l'on désigne sous le nom de *sauce*. Lors de la récolte du tabac, on superpose les feuilles par 10 ou par 12, on porte les tas dans un lieu sec, on les couvre avec une toile et on les abandonne à eux-mêmes, jusqu'à ce qu'ils commencent à suer. On suspend ensuite les feuilles séparément sur des cordes pour les faire sécher, puis on fait des paquets de 30 feuilles environ, que l'on enveloppe dans une autre feuille (appelée *robe*), et sous cette forme on introduit, en le pressant, le tabac dans de grands tonneaux, où il s'échauffe un peu. On mouille ensuite les feuilles avec de l'eau salée, et on les abandonne placées les unes sur les autres, jusqu'à ce qu'elles s'échauffent. On répète la mouillade des feuilles superposées tant qu'elles s'échauffent encore sensiblement. On les dessèche maintenant à l'air, et on les presse dans des tonneaux, où souvent on les laisse pendant plusieurs années.

*Tabac à fumer ou scaferlati et cigares.* — Pour la fabrication du tabac à fumer les feuilles sont *triées*, c'est-à-dire que l'on met ensemble les feuilles de même couleur et de même épaisseur. Après le triage, les nervures les plus épaisses sont coupées (les feuilles sont *écôtées*). Les feuilles sont ensuite *mouillées*, c'est-à-dire humectées avec un liquide préparé pour cet usage (la *sauce*), qui se compose essentiellement de sels (sel marin, salpêtre, sel ammoniac, azotate d'ammonium), de substances sucrées et alcooliques, d'acides organiques, ainsi que de matières aromatiques. Les sels servent à favoriser la conservation du tabac et sa combustion lente, les autres corps sont surtout destinés à former des éthers à odeur agréable. On laisse fermenter les feuilles mouillées dans des tonneaux, puis on les fait sécher sur des châssis et on les coupe à l'aide de machines en lanières de 1 millimètre environ de

largeur. [Le tabac ainsi coupé est ensuite séché, afin d'éliminer l'eau introduite par le mouillage; on se sert pour cette opération, dans les manufactures françaises, du torrificateur imaginé par E. ROLLAND. Au sortir de cet appareil, le tabac est abandonné à lui-même en tas de 10 à 12 000 kg. pendant environ quinze jours, puis il est mis en paquets et ceux-ci sont emballés dans des tonneaux. Le tabac ainsi préparé retient environ 20 p. 100 d'humidité. Le *scarferlati ordinaire* des manufactures françaises est fait avec 24 parties de Kentucky, 16 parties de Maryland, 4 parties de Levant, 24 parties de Hongrie et 32 parties de français légers. Les *scarferlati supérieurs* sont exclusivement fabriqués avec l'une des cinq espèces suivantes : Virginie, Maryland, Levant, Varinas et Latakîé. Le *scarferlati de cantine*, fabriqué spécialement pour l'armée et qui se vend aussi sous le nom de *tabac de zone* dans les bureaux des régions frontières, se compose de tabac indigène, mêlé de tabacs russe et indien et des côtes des autres qualités.]

Une forme très appréciée de tabac à fumer est le *cigare*, qui se compose de trois parties, la *tripe*, la *sous-cape* et la *robe*. [Les cigares français à 5 centimes sont fabriqués avec des mélanges de feuilles de tabac du Kentucky (40 parties), de Hongrie (5 parties), indigènes (42 parties), d'Alsace (7 parties) et d'Algérie (6 parties), que l'on fait préalablement macérer ensemble dans l'eau pendant 24 heures, afin de diminuer la quantité de la nicotine et de communiquer à toutes les feuilles une saveur identique. Les cigares à 10 centimes sont faits avec des feuilles non macérées de Brésil et de Mexique (80 parties) et de Gironde, de Meurthe-et-Moselle, de Savoie et de Haute-Savoie (20 parties); les espèces indigènes forment la robe. Enfin, dans la confection des cigares étrangers, on fait entrer du Maryland, du Java, du Brésil et du Havane, seuls ou mélangés. — Les *cigarettes* sont fabriquées avec des scaferlati de différentes qualités au moyen de machines, parmi lesquelles nous citerons, par exemple, celle de DECOUFLÉ.]

*Tabac à mâcher*. — Le tabac à mâcher ordinaire se compose de Virginie (20 parties), de Kentucky (25 parties) et de français (55 parties); il est formé avec les feuilles écôtées mouillées à 20 p. 100, qu'on superpose et qu'on façonne ensuite en véritables cordes, auxquelles on donne le nom de *gros rôles* ou de *menus filés*, suivant leur grosseur. Les *carottes*, dont la consommation est maintenant peu importante, sont des cylindres faits avec des feuilles fortement pressées et qu'on entoure d'une ficelle. En Amérique, le tabac à mâcher est généralement fabriqué sous forme de plaquettes.

*Tabac à priser*. — En France, le tabac à priser est fait avec du Virginie (30 parties), du Kentucky (8 parties) et du français (62 parties). Les feuilles, après avoir été mouillées, sont coupées en lanières de 1 cm. de large et mises en tas de 40 000 à 50 000 kg., que l'on abandonne à eux-mêmes pendant cinq à six mois. Sous l'influence de l'élévation de température qui se manifeste dans le tas et qu'il faut empêcher d'aller au delà de 75°, il se produit une combustion partielle de quelques principes solubles, comme l'acide malique, l'acide citrique et la nicotine; les principes insolubles (cellulose, oxalate et pectate de calcium, etc.) sont au contraire à peine modifiés. Les substances azotées donnent de l'ammoniaque et des acides noirs qui colorent le tabac en brun; il se forme également de l'acide acétique, de petites quantités d'alcool méthylique et une essence très aromatique, à laquelle est due l'odeur particulière du tabac à priser.

Après cette fermentation, les feuilles sont soumises au râpage dans des moulins analogues à ceux en usage pour la pulvérisation du café; la poudre sortant du moulin est ensuite tamisée et le *râpé sec* ainsi obtenu est mouillé avec de l'eau salée, puis enfermé dans une chambre ou case en bois hermétiquement close et d'une contenance d'environ 30 000 kg. Après un séjour de trois mois dans cette chambre, on le transporte dans une autre, où il reste deux mois et demi; après un pareil séjour dans de nouvelles cases, le tabac est encore transvasé deux fois, et enfin au bout de dix mois de fermentation lente à l'abri de l'air, tous les râpés provenant de plusieurs lots (ordinairement dix), traités comme il vient d'être dit, sont mélangés dans une immense chambre (la salle des mélanges), de manière à obtenir un produit aussi homogène que possible. Six semaines après, le tabac est tamisé et mis en barils.

Pendant la fermentation en case, l'acidité disparaît peu à peu et fait place finalement à une réaction franchement alcaline. Cependant le taux de la nicotine ne varie point; celui de l'ammoniaque demeure à peu près constant et l'acide acétique continue à se former. Mais l'analyse démontre que la destruction des acides malique et citrique se poursuit et met ainsi en liberté les bases capables de saturer l'acide acétique et de faire apparaître l'ammoniaque et la nicotine libres. L'arome acquis pendant la première fermentation se maintient dans le *râpé parfait*; mais il n'y figure plus qu'à titre de composante dans une résultante de trois odeurs: celle de l'ammoniaque, celle de la nicotine et la sienne. Si le tabac n'était pas légèrement alcalin, l'arome seul persisterait et le tabac serait absolument *plat*. Il faut aussi qu'il contienne une proportion d'eau comprise entre 32 et 33 p. 100 (il s'agit ici de l'eau qu'on peut expulser à 100°); si l'humidité est inférieure à 32 p. 100, les grains n'adhèrent pas assez entre eux, ni aux doigts du priseur; le tabac paraît maigre; si l'humidité dépasse 33 p. 100, les grains collent trop et le tabac semble trop gras. Pour empêcher le tabac à priser de se dessécher, on y ajoute quelquefois de la glycérine.]

## CAOUTCHOUC

Le *caoutchouc* ou *gomme élastique* se trouve dans le suc laiteux d'un grand nombre de plantes, notamment dans celui des artocarpées, des euphorbiacées et des apocynées. Le *Ficus elastica* (Assam, Indes orientales), le *Ficus indica* (Amérique méridionale) et l'*Artocarpus integrifolius* (Moluques, Indes orientales) de la famille des artocarpées, le *Siphonia elastica* (Guyane, Brésil, Amérique centrale) de la famille des euphorbiacées, l'*Urceola elastica* (archipel indien) et le *Vahea gummiifera* (Madagascar) de la famille des apocynées sont les végétaux qui fournissent le plus de caoutchouc.

**Préparation du caoutchouc.** — Suivant HÖHNEL (1887), les différents procédés de préparation du caoutchouc avec le suc laiteux peuvent être divisés de la manière suivante: 1° Le suc laiteux est déposé sur un moule en couches minces et ces couches sont desséchées au fur et à mesure dans la fumée chaude; souvent on superpose ainsi plus de 100 couches; 2° Le suc laiteux s'échappant du végétal est conduit immédiatement dans de petites fosses creusées dans le sol, et on le laisse sécher; la terre joue le rôle de filtre; la partie aqueuse du lait filtre (et s'évapore

en partie), tandis que le caoutchouc reste; ce procédé est très grossier et, en outre, il ne peut être employé que pendant la saison sèche; 3° Le suc laiteux est mélangé avec un peu d'eau et abandonné à lui-même pendant quelques jours pour qu'il se coagule; la masse de caoutchouc séparée est desséchée au soleil ou dans la fumée, après avoir été préalablement dépouillée du liquide en excès par pétrissage et pressage; 4° Le suc laiteux est mélangé avec une solution de sel ou d'alun, ou avec un acide, ou avec l'extrait de certaines plantes, de façon à le coaguler rapidement; le coagulum est pressé et desséché; 5° Le suc laiteux est mélangé avec beaucoup d'eau (avec 4 à 8 fois son poids); par le repos, le caoutchouc se sépare sous forme d'une crème épaisse, qui est lavée plusieurs fois et desséchée, soit dans la fumée, soit très lentement à l'air; 6° On laisse simplement le suc laiteux se dessécher dans des vases plats; 7° Le suc laiteux est très concentré et celui qui le recueille le fait couler immédiatement sur son bras, où il se dessèche rapidement, pour s'en séparer ensuite sous forme d'un anneau; 8° Le suc laiteux concentré qui s'écoule se répand sur l'écorce ou tombe sur le sol, où on le recueille pour lui donner la forme de boules ou de fuseaux, etc., ou l'enrouler. Les déchets, les restes de suc laiteux, etc. sont traités de la même manière.

. La meilleure sorte de caoutchouc du commerce, le *Para*, est préparée d'après le premier procédé. Ce mode d'extraction est aussi beaucoup employé dans la Colombie. Le caoutchouc du *Para* est formé de couches, ayant généralement moins de 1 demi-millimètre d'épaisseur, qui sont blanches ou gris foncé et séparées par des lignes noires très nettes résultant de l'action de la fumée. Moins ces couches sont épaisses et plus elles sont uniformes, ce que l'on peut reconnaître au moyen de sections, plus l'échantillon a de valeur. La présence de bulles d'air entre les couches (d'espaces creux) indique une qualité moindre. Mais dès qu'il existe des couches épaisses de 1 à 2 cm., formées de caoutchouc blanc riche en bulles d'air et résultant de l'application de masses épaisses, on a affaire au *Para* de seconde qualité. — Le deuxième procédé est employé dans la Colombie, l'Amérique centrale, ainsi qu'en Afrique et dans l'Asie méridionale concurremment avec d'autres procédés; on obtient un produit riche en eau, très impur et par suite de moindre valeur. — Les procédés 3 et 4, qui reposent sur la coagulation du suc laiteux, fournissent également une mauvaise marchandise très riche en eau, qui fréquemment renferme encore intérieurement du liquide laiteux. Les sortes qui ont été produites par coagulation avec addition de substances étrangères, de sels par exemple, sont particulièrement mauvaises. La coagulation est fréquemment employée dans le nord de l'Amérique méridionale, dans l'Amérique centrale, dans l'ouest de l'Afrique, ainsi qu'aux Indes et dans les Iles de la Sonde. Ces sortes sont généralement desséchées rapidement et offrent par suite une surface noire, sentant fortement la fumée, souvent même brûlée. Si la dessiccation dans la fumée ou au soleil a lieu trop rapidement, elles sont souvent molles et grasses à la surface. Ces sortes visqueuses et grasses sont appelées *résineuses*; on les rencontre fréquemment parmi les échantillons indiens, ouest-africains et centre-américains. Cependant il ne faut pas oublier que le caoutchouc de l'Asie méridionale est fréquemment aussi falsifié par mélange avec des extraits végétaux ou des résines. Les caoutchoucs dits *résineux* appartiennent aux sortes les moins estimées. Les échantillons frais des sortes obtenues par coagulation, par exemple, des feuilles et lanières de l'Afrique et de Bornéo, présentent dans leur

section une écorce homogène, épaisse de quelques millimètres, grise et pauvre en eau, tandis que l'intérieur est blanc ou violet, rouge-jaune ou couleur de chair, tout à fait mou, et laissant encore écouler généralement quand on le coupe un peu d'eau ou de suc laiteux. En général, les sortes obtenues par coagulation sont pauvres en débris de bois ou d'écorce, débris que l'on rencontre surtout dans les sortes qui ont été obtenues d'après les procédés 7 ou 8. — Le procédé indiqué sous le n° 5, dans lequel le caoutchouc est séparé sous forme d'une crème, donne une bonne marchandise. A cette catégorie appartiennent certaines sortes de l'Amérique centrale. — Par simple dessiccation du suc laiteux dans des vases plats (procédé 6), on obtient un produit tout à fait semblable, qui est aussi très apprécié. A ce groupe appartiennent les sortes du Gabon et des Indes, ainsi que celle de Nuvetas et la gomme caséuse, qui toutes les deux sont de provenance africaine.

**Composition et propriétés du caoutchouc.** — Suivant WALLACH (1885), le caoutchouc appartient aux polyterpènes ( $C^{10}H^{16}$ )<sup>x</sup>. Si, d'après GLADSTONE (1889), on chauffe le caoutchouc dans le vide au-dessus de 200°, il se produit un mélange d'isoprène, de caoutchène et d'heveène. Dans ce mélange les proportions relatives du carbone et de l'hydrogène n'ont pas varié, mais, d'après les propriétés optiques, la structure s'est modifiée, de sorte que les quatre combinaisons peuvent être représentées par les formules suivantes :

Caoutchouc.....	$nC^6H^{16}$
Isoprène.....	$C^4H^8$
Caoutchène.....	$C^8H^{16}$
Heveène.....	$nC^2H^4$

WEBER (1900) pense que la majeure partie du caoutchouc se compose d'un hydrocarbure,  $n-C^{10}H^{16}$ , qui est facilement soluble dans le benzène, le sulfure de carbone et le chloroforme, de sorte que, du moins dans le Para, il se trouve une petite quantité d'un corps insoluble dans les dissolvants nommés et offrant une grande teneur en hydrogène et une teneur en oxygène également élevée, et en outre il y a toujours, comme autres impuretés, des produits d'addition oxygénés du polyprène, qui au point de vue de la solubilité ne présentent avec ce dernier aucune différence.

Le caoutchouc fond à 200° environ, mais il ne redevient pas solide. Il se dissout dans le benzène et le sulfure de carbone.

**Travail du caoutchouc brut**<sup>1</sup>. — Pour travailler le caoutchouc brut, on le fait passer entre deux cylindres cannelés chauffés qui le déchirent, pendant qu'un courant d'eau entraîne les impuretés ainsi rendues libres. Le caoutchouc, ainsi nettoyé, passe dans une machine à pétrir et ensuite dans une presse, où il est transformé en blocs plus ou moins gros, qui sont ultérieurement découpés en plaques (dites *feuilles anglaises*). En outre, on peut dissoudre le caoutchouc seul ou en y ajoutant préalablement du soufre, ainsi que d'autres substances, et avec cette solution pré-

1. Jusqu'en 1820, le caoutchouc fut employé presque exclusivement pour effacer le crayon, d'où son nom anglais d'*India rubber* (frottoir indien); en 1823, MACINTOSH fabriqua le premier les tissus imperméables, qui aujourd'hui portent encore ce nom, mais qui avaient le défaut de durcir par l'action du froid et de perdre leur élasticité. Les applications du caoutchouc ne devinrent plus nombreuses que lorsque GOODYEAR en 1842, HAWCOCK et LEBENSORFF en 1843 eurent découvert la vulcanisation, c'est-à-dire la préparation ou combinaison chimique du caoutchouc avec le soufre.

parer aussi des plaques sur des machines spéciales, en laissant évaporer le dissolvant. Ou bien, par pétrissage entre des cylindres chauffés, on transforme le caoutchouc en une masse plastique, que l'on peut mélanger avec du soufre et d'autres matières et que, par étirage entre les rouleaux d'une calandre, on transforme également en plaques.

Afin d'empêcher le caoutchouc de devenir collant sous l'influence de la chaleur et atténuer sa tendance à devenir cassant, on y ajoute du *soufre*, on le *vulcanise*. Pour vulcaniser les plaques, on les plonge dans un mélange de chlorure de soufre ( $\text{SCl}^2$ ) et de sulfure de carbone. Pour la préparation de la plupart des objets en caoutchouc mou, on mélange le caoutchouc avec du soufre entre des cylindres chauds et on lamine en plaques minces. La grande force de cohésion du caoutchouc permet de produire par simple repassage de plusieurs plaques superposées des corps en caoutchouc d'épaisseur quelconque. Dans les plaques épaisses ainsi obtenues, on découpe, par exemple, des disques et ceux-ci étant placés dans des moules en fonte tournés on les chauffe à la température nécessaire pour la vulcanisation, soit dans des chaudières chauffées à feu direct, soit dans de l'air chaud ou des presses, dont les plaques supérieure et inférieure peuvent être chauffées à la vapeur. On prépare de la même manière tous les articles moulés, tels que tampons, anneaux, pompes, clapets, bandes de billards, bandages de vélocipèdes et de voitures, bouchons, manchettes, soupapes.

Pour préparer les *tubes en caoutchouc*, on applique plusieurs couches de ce dernier autour d'un tube métallique dont le diamètre extérieur correspond au diamètre intérieur du tube qu'il s'agit de préparer. Comme les tubes en caoutchouc ont presque toujours à supporter une certaine pression, il est généralement nécessaire de placer entre les couches de caoutchouc des couches d'un tissu. On établit donc d'abord sur la couche inférieure du caoutchouc, suivant l'épaisseur du tube à fabriquer et suivant la pression qu'il aura plus tard à supporter, une ou plusieurs couches du tissu, que l'on enroule en spirale autour du mandrin. Pour terminer, on applique encore une ou plusieurs autres couches de caoutchouc. Pour les tubes aspirateurs, on ajoute, indépendamment des couches de tissu, un revêtement métallique sous la forme d'un fil enroulé en spirale. Pour vulcaniser le tube, on l'introduit avec le mandrin dans la chaudière à vulcanisation, qui doit dans ce cas avoir la longueur du tube. Comme maintenant on fait de pareils tubes ayant jusqu'à 25 m. de longueur, il faudrait par conséquent que la chaudière à vulcaniser eût au moins cette longueur. Mais lors de la vulcanisation, le caoutchouc se ramollirait, et les parties sur lesquelles le tube repose seraient pressées par le poids du mandrin métallique et par suite de cela ces parties seraient rendues plus minces que le reste de la périphérie du tube. Pour éviter ce grave inconvénient et obtenir que les parois du tube offrent partout une épaisseur uniforme, on entoure le tube, avant de l'introduire dans la chaudière à vulcaniser, avec des bandes de tissus humides enroulées en spirale. La vulcanisation terminée, on enlève d'abord ces bandes et ensuite on sépare le tube du mandrin métallique. Sur presque tous les tubes en caoutchouc, on remarque l'empreinte laissée par le tissu; presque tous les tubes en caoutchouc ont sur leur face extérieure le dessin d'un tissu.

Les objets creux, comme les ballons, les figures, sont d'abord formés grossièrement de plaques reliées ensemble; on met dans l'intérieur du corps un peu de car-



bonate d'ammoniaque solide et les objets placés dans des moules appropriés sont ensuite chauffés à la température de vulcanisation. Le carbonate d'ammoniaque est alors décomposé en acide carbonique et ammoniaque et le caoutchouc est refoulé dans toutes les parties creuses du moule. Comme, lors du refroidissement, le carbonate d'ammonium se reforme, la tension cesse et les ballons doivent alors être regonflés par insufflation d'air. — Pour préparer des tissus caoutchoutés ou gommés, on fait d'abord entrer en dissolution le mélange de caoutchouc et de soufre produit comme il a été dit précédemment. A cet effet, on place dans de la benzine le mélange laminé en plaques minces, on brasse avec soin et à l'aide de machines spéciales on étend les solutions en couches minces sur le tissu, et pendant ce temps le dissolvant s'évapore rapidement. Les tissus ainsi enduits sont vulcanisés tels quels dans la vapeur ou avec le chlorure de soufre et transformés en manteaux, bonnets de bain, coussins, quartiers de selle, etc., ou bien ils sont étendus entre des plaques de caoutchouc brut ou appliqués par pression sur celles-ci et vulcanisés avec les plaques. C'est ainsi que l'on prépare des plaques pour joints, des tuyaux, des garnitures de trous d'homme et de boîtes à étoupe, des chaussures, des courroies de transmission, des tapis, des coursiers, etc.

On prépare le caoutchouc rouge en ajoutant du pentasulfure d'antimoine. Les objets en caoutchouc bon marché sont fabriqués avec addition de baume de soufre, d'oxyde de zinc, de craie, etc.

D'après WEBER (1894), il se forme, dans la vulcanisation avec le chlorure de soufre, les combinaisons  $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$ ,  $(C^{20}H^{30})^2 \cdot S^2Cl^2$ , etc. Jusqu'à présent, les fabricants d'objets en caoutchouc ne font qu'un usage très restreint de la vulcanisation par le protochlorure de soufre, parce que, à cause de l'action énergique de ce dernier, il n'est pas possible de vulcaniser dans toute leur masse des couches épaisses de caoutchouc et même d'obtenir une vulcanisation homogène de couches minces. Malgré cela, il semble que la méthode de vulcanisation de l'avenir pour tous les articles sera un procédé dérivé de la vulcanisation par le protochlorure de soufre, contre lequel ne pourra pas lutter la vulcanisation à chaud avec le soufre, ainsi que probablement la fabrication du caoutchouc durci.

Le caoutchouc durci ou ébonite est une modification du caoutchouc vulcanisé découverte par GOODYEAR, qui se distingue par une couleur noire, par une dureté presque égale à celle de la corne et est pour cette raison employé pour confectionner des peignes, des pommes de parapluies et de cannes, des cannes, des baleines de parapluie, des porte-plume, des manches de couteau, des stéthoscopes, des cornets acoustiques, des flûtes, des équerres et des règles, des plumes, des pierres à aiguiser, des dentiers artificiels, des bijoux, des pompes à acides, etc.

La préparation du caoutchouc durci est analogue à celle du caoutchouc vulcanisé, seulement on ajoute 25 à 40 p. 100 de soufre, et très souvent aussi du spath pesant, de l'argile et autres matières. Le mélange préparé entre des cylindres chauffés est comprimé dans des moules et ensuite introduit dans des chaudières où il est chauffé à 135° environ, température à laquelle le soufre s'unit au caoutchouc.

Pour préparer des tissus imperméables, d'après WEBER (1893 et 1898), on transforme, avec l'aide de dissolvants, le caoutchouc, mélangé avec des matières colorantes, etc., en une masse pâteuse. Celle-ci est étendue au moyen de machines sur l'envers de l'étoffe et ensuite vulcanisée par traitement au moyen du chlorure de

soufre ou par vulcanisation sèche à haute température. Si les pièces sont vulcanisées à froid avec du chlorure de soufre, on peut mélanger au caoutchouc toute substance convenable en pareil cas; on préfère cependant pour cet objet les succédanés préparés avec une huile et le chlorure de soufre. Le soufre, les sulfures métalliques ou les hyposulfites ne sont naturellement jamais ajoutés à ces mélanges, parce qu'ils ne peuvent que nuire. D'autre part, on emploie presque exclusivement pour les mélanges, qui doivent ultérieurement être vulcanisés à haute température, le succédané obtenu par chauffage d'huile de ricin avec du soufre et en outre on ajoute toujours à ces mélanges la quantité de soufre nécessaire pour la vulcanisation, et fréquemment aussi des corps sulfurés comme le sulfure d'antimoine ou l'hyposulfite de plomb. La masse de caoutchouc est appliquée sur l'étoffe, suivant les circonstances, en 3 à 4 et même 5 couches minces et souvent il est convenable, mais non absolument indispensable, d'employer pour les différentes couches des mélanges différents. Dans la vulcanisation froide, le protochlorure de soufre est dissous dans 40 à 200 parties de sulfure de carbone ou de benzène, les étoffes y sont ensuite passées rapidement. Elles s'imprègnent de la dissolution, le dissolvant pénètre dans le caoutchouc, puis il s'évapore en quelques secondes, en laissant dans le caoutchouc une quantité extrêmement faible de chlorure, qui se combine ensuite avec lui en le vulcanisant.

Un *succédané du caoutchouc* est recherché depuis longtemps avec ardeur. D'après ALRSCHUL (1896), on obtient de bons succédanés du caoutchouc, riches en soufre, mais pauvres en chlore, en formant, avant le traitement des huiles par le chlorure de soufre, leurs produits d'addition sulfurés par chauffage avec du soufre à 140-160°. On chauffe à cette température pendant 1 heure 1/2 1 kg. d'huile de lin avec 100 gr. de soufre, on brasse la masse obtenue avec 100-120 gr. de chlorure de soufre,  $S^2Cl^2$ , en ajoutant un diluant, comme la benzine ou le sulfure de carbone, on triture avec soin et l'on évapore le diluant et l'acide chlorhydrique formé.

D'après HENRIQUES (1893), on obtient des succédanés solides du caoutchouc avec :

100 parties d'huile de lin		et 30 parties de $S^2Cl^2$
— —	de pavot	— 35 — —
— —	de navette	— 25 — —
— —	de coton	— 45 — —
— —	d'olives	— 25 — —
— —	de ricin	— 20 — —

Le procédé d'HENRIQUES se distingue du traitement connu des huiles siccatives, comme les huiles de lin, de navette, de pavot, de chènevis, de coton, par le chlorure de soufre, en ce que, avant leur traitement, les huiles sont oxydées, afin de produire des succédanés pauvres en soufre et en chlore et non collants, qui sont livrés au commerce sous le nom de *factis*.

D'après ZÜHL (1901), des résines ou des corps résineux, comme la poix, l'asphalte, sont mélangés à chaud avec de l'huile de bois, le mélange est traité par le chlorure de soufre et subséquentement, si c'est nécessaire, encore chauffé avec du soufre. Si l'on veut préparer un succédané de la gutta-percha, on ajoute de la paraffine au mélange précédent.

HÖHN (1900) prépare un factis blanc en mélangeant de l'huile de navette avec 17 p. 100 de chlorure de soufre.

### GUTTA-PERCHA ET BALATA. CELLULOÏDE

**Gutta-percha.** — La *gutta-percha* ou *gomme plastique*, *gomme de Sumatra*, est le suc laiteux desséché de l'*Isonandra gutta*, arbre croissant sur les côtes du détroit de Malacca, à Bornéo, à Singapour et dans les pays voisins. La gutta-percha est extraite comme le caoutchouc.

D'après PAVEN, la gutta-percha se compose de gutta, d'albane et de fluavile. La gutta,  $C^{10}H^{16}$ , l'élément prédominant (40 à 85 p. 100) et le plus utile, peut être obtenue sous forme de flocons blancs par précipitation de sa solution chloroformique au moyen de l'alcool absolu et elle se compose, d'après OUDEMANS, de 88,4 p. 100 de carbone et 11,76 p. 100 d'hydrogène, ce qui correspond à la formule  $C^{20}H^{32}$ . Ses propriétés offrent la plus grande analogie avec la gutta-percha elle-même. — La fluavile constitue une résine amorphe solide et on l'obtient en évaporant à 100° dans le vide une solution alcoolique de gutta-percha préparée à froid. Sa composition est représentée par la formule  $C^{20}H^{32}O$  ou  $C^{10}H^{16}O$ . — Enfin, l'albane peut être obtenue sous forme de lamelles cristallines par dissolution dans l'alcool bouillant et évaporation lente de cette dissolution; les cristaux d'albane sont facilement solubles dans l'alcool bouillant, ils ont pour formule  $C^{20}H^{32}O^2$  ou  $C^{10}H^{16}O^2$  et leurs propriétés chimiques sont analogues à celles de la fluavile. — Les influences qui altèrent la gutta-percha et la rendent impropre aux différents usages auxquels elle peut être employée doivent être attribuées à la proportion de ses impuretés et notamment à l'oxydation de la gutta, qui dédouble celle-ci en fluavile et albane et est produite par l'action de la lumière et de l'air, et en outre à la teneur en eau variable du produit.

À la température ordinaire, la gutta-percha est tenace, roide, peu élastique et peu extensible. À 50°, elle devient molle, à 70-80° elle peut être facilement pétrie et moulée, de sorte qu'à cette température deux morceaux pressés l'un contre l'autre se réunissent parfaitement en un seul.

L'épuration et la transformation de la gutta-percha en plaques sont pratiquées comme pour le caoutchouc, à l'aide de cylindres froids et de cylindres chauffés.

L'inaltérabilité de la gutta-percha à l'air humide, et son insensibilité vis-à-vis des acides et des alcalis, la rendent particulièrement propre pour fabriquer des courroies pour les transmissions, des tuyaux, des pompes, des seringues, des garnitures de pistons, des semelles, etc. Pour la confection des instruments de chirurgie, la gutta-percha a donné des résultats excellents : les sondes, les bougies, les cathéters, etc. en gutta-percha offrent beaucoup d'avantages et sont par suite très employés. Par moulage, estampage, emboutissage, coulage, etc., on confectionne avec la gutta-percha des corniches, des moulures, des lambris, des ornements architecturaux de toutes sortes, des cadres, des manches de couteau, des poignées de sabre, des cannes, des fouets, des boutons, des coffrets, des tabatières, des boutelles et des vases de toutes sortes, des robinets, des siphons, des entonnoirs, des rouleaux d'impression, des bustes et des statues, des matrices pour la galvano-

plastie, etc. Comme corps mauvais conducteur de l'électricité, la gutta-percha convient pour recouvrir les fils des télégraphes électriques souterrains et sous-marins.

**Balata.** — Le balata est un produit analogue à la gutta-percha. Il est extrait du suc épaissi d'une sapotacée très répandue dans toute la Guyane, le *Sapota Muelleri* (*Bully-tree*). On l'emploie principalement pour faire des courroies de transmission, des semelles et des talons et en outre comme isolant pour les fils télégraphiques et dans l'art dentaire.

**Celluloïde.** — Le celluloïde est un mélange de nitrocellulose et de camphre, qui est très employé pour la confection de bijoux et autres objets.

Le celluloïde allemand contient :

Nitrocellulose.....	64,8g parties
Camphre.....	32,86 —
Matière colorante.....	2,25 —

On prépare la nitrocellulose destinée à la fabrication du celluloïde avec du papier, du coton et même des copeaux de rabot, que l'on introduit peu à peu dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'acide azotique, dont la température est maintenue à 22°; après un court séjour dans le mélange acide, on en retire la substance, on la lave dans l'eau courante et ensuite on neutralise les dernières traces d'acide adhérentes au moyen d'une solution faible d'ammoniaque ou de carbonate sodique. Le produit ainsi préparé est de nouveau purifié par traitement avec une solution à 2 p. 100 de permanganate de potassium, à laquelle on ajoute un peu d'acide. Après avoir laissé agir ce liquide pendant une heure, on lave de nouveau le produit à fond, puis on le dessèche avec soin et on y mélange le camphre. Le camphre donne avec la nitrocellulose un mélange qui n'est plus corné et dur comme la nitrocellulose pure (la celloïdine) séparée de ses dissolvants, mais une masse plastique à chaud. Le celluloïde, ramolli par la chaleur, peut absolument, comme la gutta-percha, être moulé par pression sous une forme quelconque; après le refroidissement, l'objet conserve la forme qui lui a été donnée à chaud et offre de la ténacité et de l'élasticité. C'est à 90° que le celluloïde présente son maximum d'élasticité; à 140° il commence à se décomposer et à 195° sa décomposition se fait subitement. Des masses de celluloïde chauffées se réunissent si complètement entre elles que les surfaces de contact disparaissent complètement. Cette propriété trouve une très large application dans le travail du celluloïde, et a donné naissance à des méthodes de travail extrêmement élégantes. On peut, par exemple, imiter à s'y méprendre l'écaille de tortue, les malachites et autres produits naturels offrant des marbrures; il suffit pour cela de pétrir ensemble des masses de celluloïde de couleurs différentes, de façon que celles-ci ne soient pas complètement mêlées, mais arrivent à se trouver juxtaposées par bandes ou stries.

Dans ces derniers temps, le camphre a été remplacé par d'autres matières organiques. C'est ainsi que, par exemple, GOLDSMITH (1901) le remplace en partie ou entièrement par des acétodichlorhydrines, des diacétochlorhydrines et des monoacétochlorhydrines, et que la SOCIÉTÉ POUR LA FABRICATION DES MATIÈRES PLASTIQUES le supprime complètement pour lui substituer la naphthaline.

## CONSERVATION DU BOIS

**Généralités.** — La *résistance* qu'offre le bois aux influences qui agissent sur sa destruction varie suivant la provenance, l'âge, l'épaisseur des couches annuelles, suivant que c'est de l'aubier ou du cœur. En outre, une même espèce de bois ne se comporte pas de la même manière lorsqu'elle est employée dans des circonstances différentes, à l'air libre, à couvert ou sous l'eau. Le bois de hêtre, lorsqu'il reste continuellement sous l'eau, peut durer des siècles, tout comme le bois de chêne. Le bois d'aune exposé dans un lieu sec ne dure que peu de temps, sous l'eau il a au contraire une grande durée. D'autres espèces de bois sont rapidement détruites dans l'eau. Le bois très riche en résine est celui qui en général résiste le plus longtemps, parce que la présence de celle-ci empêche la pénétration de l'humidité. Viennent ensuite les bois dont les couches ligneuses sont très denses et qui, comme le chêne, contiennent une substance antiseptique — de l'acide tannique ou tanin. Pour le bois employé dans la construction des habitations, il y a surtout à redouter le développement de certaines espèces de champignons (*Telephora domestica*, *Boletus destructor* et *Merulius castator*). Les éléments de la vie du champignon sont l'humidité, le manque d'air et de lumière. De là découle immédiatement le remède, qui, appuyé sur de nombreuses expériences, consiste à éloigner l'humidité et à faire circuler l'air d'une manière continue. Parmi les agents chimiques que l'on a proposés pour détruire les champignons et pour empêcher leur développement, l'*acide phénique* est regardé comme le meilleur.

Le bois desséché se conserve pendant longtemps dans un lieu sec sans s'altérer, surtout lorsqu'il a été séché à une forte chaleur de manière à brunir sa surface. Mais s'il doit être exposé dans un milieu humide, il faut, avant de l'employer, qu'il ait perdu à l'air le plus possible de son eau et qu'il ait été ensuite recouvert d'une substance qui empêche la pénétration de l'humidité. On obtient cet effet en enduisant et en imbibant le bois avec de l'huile de lin cuite, du goudron de bois, etc. — Les éléments de la sève sont la cause principale de la pourriture du bois et ils doivent être éliminés avant que le bois soit employé, ce que l'on peut faire au moyen d'une *lixiviation* à l'eau froide, à l'eau bouillante ou à la vapeur, ou par carbonisation de la surface du bois.

**Conservation du bois par imprégnation.** — L'imprégnation du bois au moyen de substances agissant chimiquement, comme le sublimé, le chlorure de zinc, le chlorure d'aluminium, offre bien plus d'importance que les moyens qui viennent d'être indiqués.

Le liquide conservateur de M'KYAN est une *solution de bichlorure de mercure* à des degrés de concentration très différents. Pour les traverses des chemins de fer anglais, la solution se compose de 1 kg. de sublimé et 46 litres d'eau; pour d'autres chemins de fer, elle renferme 1 kg. de sublimé pour 80 ou 180 litres d'eau. On place simplement les traverses dans de longues auges en bois étanches qui contiennent la solution et, suivant leur épaisseur, on les y laisse un temps plus ou moins long. Il résulte des expériences qui ont été faites lors du traitement des traverses du chemin de fer badois que l'on doit laisser dans la solution contenant 1 kg. de sublimé pour 2 hectolitres d'eau :

Les traverses de	82 mm. d'épaisseur pendant 4 jours;		
—	85 à 150	—	7
—	150 à 180	—	10
—	180 à 240	—	14
—	240 à 300	—	18

Les traverses retirées de la solution sont lavées avec de l'eau, puis frottées avec un balai de bouleau et ensuite mises en tas à l'abri de la pluie et du soleil. — L'efficacité du bichlorure de mercure est due principalement à la propriété qu'il possède de former avec les substances albuminoïdes de la sève des combinaisons insolubles qui résistent à la putréfaction; le sublimé est peu à peu réduit à l'état de protochlorure de mercure (calomel), dont une partie apparaît à la surface du bois sous forme d'une efflorescence blanche.

D'après BURNETT (1840), le bois est imprégné sous une forte pression avec une solution de 1 kg. de *chlorure de zinc* dans 90 litres d'eau. Le chlorure de zinc est employé pour l'imprégnation des traverses par un grand nombre de chemins de fer allemands. — Outre le chlorure de zinc, on se sert aussi du *sulfate de cuivre* et du *pyrolignite de zinc*. [Le procédé de BOUCHERIE, qui emploie le sulfate de cuivre, est spécialement usité pour l'injection des poteaux télégraphiques et téléphoniques, en France, ainsi qu'en Autriche et en Allemagne.]

L'emploi de la *créosote* pour l'imprégnation des traverses de chemins de fer est considéré comme une excellente méthode de conservation. On a aussi recommandé le savon de résine et de créosote. [La *créosote*, mélangée avec une *solution de chlorure de zinc* à 3°,5 B., d'après le procédé RÜTGERS, est employée pour l'injection des traverses par un très grand nombre de compagnies françaises et étrangères.]

Le *carbonileum* d'AVENARIUS est de l'huile lourde de goudron de houille qui est vendue très cher. [L'huile lourde de goudron de houille est d'ailleurs très employée pour la conservation des traverses des chemins de fer français et notamment par la compagnie de l'Est.]

Les expériences de SEINDENSCHNUR (1901) ont montré que le pouvoir désinfectant de l'huile de goudron est au moins trois fois aussi grand que celui du chlorure de zinc. Les expériences de culture effectuées avec le *Mucor mucedo* et le bacille noir, ont donné dans beaucoup de cas des résultats encore plus favorables pour l'huile de goudron. Dans la pratique, on admet comme suffisante pour protéger une traverse en sapin une quantité de 35 kg. environ d'une solution de chlorure de zinc avec une teneur de 0,85 kg. en sel solide, même en tenant compte de ce qui peut être entraîné par l'eau. L'huile de goudron de houille introduite dans le bois de sapin après transformation en une fine émulsion à l'aide de savon de soude et de résine ne peut être éliminée du bois qu'en quantité extrêmement faible par enfouissement et dessiccation alternatifs fréquemment répétés, et lorsqu'une traverse en place est enfouie, comme sous les tropiques, pendant toute l'année à la chaleur solaire la plus intense, il ne s'évapore que la partie très volatile de l'huile de goudron contenue dans la couche de bois la plus superficielle, tandis que l'huile de goudron qui se trouve à l'intérieur de la traverse demeure inaltérée. Mais comme précisément ici les pièces imprégnées d'après le procédé par émulsion contiennent une grande quantité d'huile de goudron, il n'y a pas à craindre que celle-ci disparaisse avant la détérioration du bois par usure mécanique.

[Le dispositif employé, par exemple, dans le procédé RÛTGERS, pour l'imprégnation ou injection des pièces de bois, se compose, d'après H. BESSON (1901), d'un récipient tubulaire en tôle forte, fermé hermétiquement à ses deux extrémités, dont l'une est munie d'une porte pour l'entrée et la sortie du bois. Le récipient, qui est assez grand pour recevoir des poteaux télégraphiques de 17 m. de longueur, est pourvu d'un manomètre, d'un niveau d'eau, ainsi que d'un robinet de jauge destiné à faire écouler l'eau de condensation, lorsqu'on chauffe le tube à la vapeur directe, ou le liquide conservateur introduit en excès, et il communique au moyen d'un tube avec une pompe à vide. Le bois ayant été chargé dans l'appareil et celui-ci ayant été fermé, on commence par chauffer au moyen de vapeur, de façon qu'au bout de 30 minutes la pression soit montée à 2 atmosphères  $1/2$ , et l'on maintient cette pression pendant 1 2 heure à 1 heure; on laisse ensuite échapper la vapeur et l'on aspire l'air du récipient, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un vide d'au moins 60 cm. de mercure, et au bout de 10 minutes environ on refoule au moyen d'une pompe au travers du bois le liquide d'injection, jusqu'à ce que la pression atteigne au minimum de 8 atmosphères. L'injection achevée, on fait écouler le liquide en excès.]

Pour rendre le bois difficilement combustible, on l'enduit avec du verre soluble, puis avec un lait de chaux. D'après SCHENKEL (1900), le bois est imprégné avec une solution de chlorure de calcium et avec de l'hydrate de chaux. Pour rendre incombustible le bois destiné à la construction des navires de guerre, le bois séché à l'air et autant que possible déjà débité est, d'après HEXAMER (1899), chauffé d'abord au-dessus du point d'ébullition de l'eau dans une chambre en métal à parois épaisses et qui peut être hermétiquement close. On laisse ensuite refroidir à 60°, on fait le vide dans la chambre et on y injecte une solution de verre soluble préalablement chauffée. Lorsque le bois est complètement imprégné de cette solution, on produit une pression de 10 atmosphères, afin de faire pénétrer le liquide dans les pores les plus fins. Le bois est après cela, de la même manière, traité par une solution de chlorure d'ammonium, qui donne lieu à un précipité de silice gélatineuse dans les pores. Le chlorure de sodium ainsi formé est éliminé par lixiviation. On a aussi recommandé le sulfate d'ammonium et de magnésium.





## ADDITIONS

---

### COMBUSTIBLES GAZEUX

**Gaz à l'eau; procédé Dellwik-Fleischer** (voy. t. I, p. 64). — Dans le procédé imaginé par DELLWIK et perfectionné par FLEISCHER (1900), la production du gaz à l'eau est une réaction endothermique représentée par l'équation :  $C + H^2O = CO + H^2$ ; elle exige 29 000 calories par gramme-molécule, si l'on emploie de la vapeur, et 40 000 si l'on se sert d'eau. Dans la pratique, cette quantité de chaleur est fournie en portant une forte charge de combustible au rouge vif par soufflage d'air (voy. t. I, p. 58). Le gaz à l'eau est ensuite produit en remplaçant le soufflage d'air par un soufflage de vapeur d'eau, lequel ne peut être prolongé que tant que la température de la charge de combustible n'est pas descendue au-dessous de celle qui est nécessaire à la réaction, c'est-à-dire au-dessous de 1000° environ. La première phase ou période de soufflage durait primitivement 10 minutes, et la seconde phase, ou période de gazéification, 5 minutes seulement. Pendant la première phase, les gaz sortant de l'appareil renfermaient, outre l'azote, non pas de l'acide carbonique, mais seulement de l'oxyde de carbone. Cela est dû à ce que, dans les conditions ordinaires, le carbone est brûlé non pas à l'état d'acide carbonique, mais à l'état d'oxyde de carbone. En outre, toute trace d'acide carbonique qui pourrait se former dans la région des tuyères serait réduite à l'état d'oxyde de carbone, en traversant la masse de charbon incandescent, avant de sortir de l'appareil. Cette réaction forme précisément la base du fonctionnement de tous les gazogènes, qui travaillent souvent avec une hauteur de combustible de 90 cm. seulement, alors que dans les appareils produisant le gaz à l'eau la hauteur du combustible n'est jamais inférieure à 1,20 m., de manière à accumuler une quantité de chaleur suffisante pour la phase de gazéification. La conséquence de cette disposition est que l'on consomme autant de combustible pendant la phase de soufflage que pendant la phase de gazéification, et que l'on n'utilise que le carbone brûlé dans la seconde phase, soit environ 45 p. 100 seulement du pouvoir calorifique total du combustible. Le gaz qui se dégage pendant la première période contient également de l'oxyde de carbone; mais il est trop dilué pour qu'on puisse l'utiliser sur place, et son volume est trop considérable pour qu'on puisse songer à le diriger sur un autre lieu d'utilisation. Enfin, sa production et sa composition sont irrégulières.

Dans le nouveau procédé de DELLWIK-FLEISCHER, la phase de soufflage ne produit

que de l'acide carbonique, au lieu d'oxyde de carbone, et, pour un poids donné de combustible, le rendement en gaz à l'eau est plus que doublé, puisque dans les expériences effectuées à Warstein, en Westphalie, on a obtenu par kilogramme de coke  $2,58 \text{ m}^3$  de gaz à l'eau, alors que les anciens procédés n'ont jamais donné en moyenne plus de  $1 \text{ m}^3$  de gaz par kilogramme de coke brûlé. L'appareil de DELLWIK-FLEISCHER est représenté par les figures 1014 et 1015. A, A sont les trémies de chargement, par lesquelles on introduit du combustible (coke) toutes les  $1/2$  heure, en les remplissant jusqu'aux tiroirs, de façon que dans la cuve le coke soit toujours

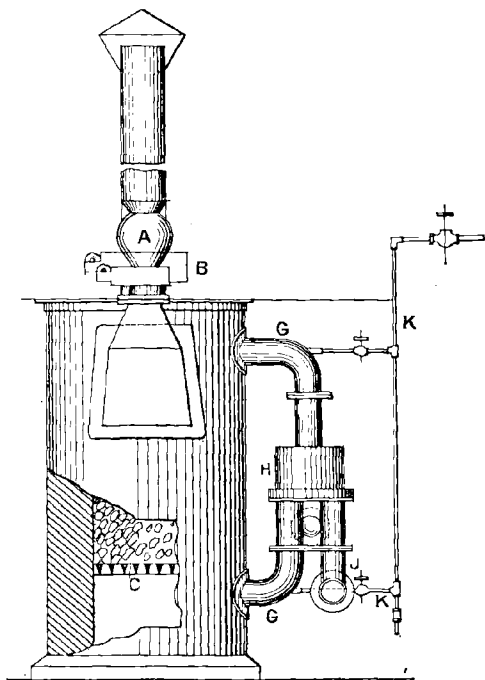


Fig. 1014. — Appareil de Dellwik-Fleischer pour la préparation du gaz à l'eau; vue extérieure.

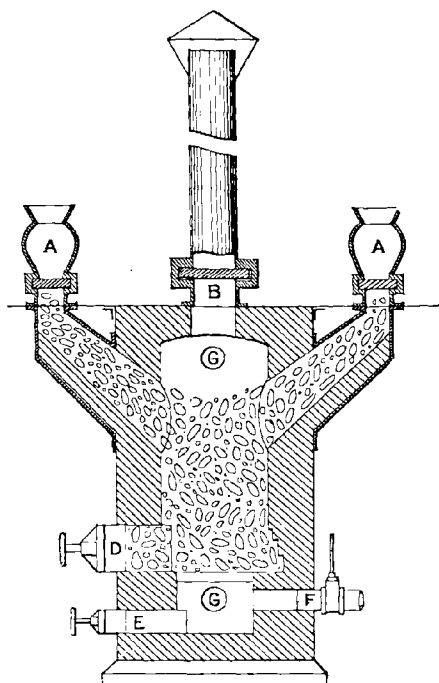


Fig. 1015. — Appareil de Dellwik-Fleischer; coupe verticale.

à la même hauteur (1,20 m.), B est le registre de la cheminée, C la grille, D la porte pour l'évacuation du mâchefer, E la porte du cendrier et F l'entrée de l'air du ventilateur; G, G sont les sorties supérieure et inférieure du gaz à l'eau, H est le registre à l'aide duquel on peut faire sortir le gaz alternativement par en haut et par en bas; J est la sortie du gaz à l'eau vers le scrubber, K la conduite amenant la vapeur, que l'on peut aussi naturellement, au moyen de tubes horizontaux munis d'un robinet, introduire alternativement dans la partie supérieure et dans la partie inférieure de l'appareil.

Comme on le voit, ce dispositif ne diffère pas sensiblement des gazogènes; mais le vent y est soufflé sous pression et cette pression est exactement calculée, suivant la hauteur de la charge du coke, de manière à réaliser une vitesse beaucoup plus grande du courant gazeux. Dans le même espace de temps, chaque unité de carbone

se trouve ainsi en contact avec une quantité d'oxygène beaucoup plus grande que dans les autres appareils. Les conditions d'équilibre chimique se trouvent changées à cette température, de sorte que le point où le carbone ne se combine qu'avec 1 atome d'oxygène se trouve reculé et en réalité c'est encore de l'acide carbonique qui se forme à 1000-1200°. Pour la même raison, cet acide carbonique n'est pas ultérieurement réduit en oxyde de carbone, parce que l'excès d'oxygène présent réalise de nouvelles conditions, et que l'action de masse entre en jeu.

Dans l'une des expériences mentionnées plus haut, les temps occupés respectivement par chacune des phases de soufflage et de gazéification étaient à peu près inverses de ceux exigés par les anciennes méthodes, c'est-à-dire que le soufflage durait en moyenne 1 minute  $\frac{3}{4}$  au lieu de 10 minutes et la gazéification 8 à 10 minutes au lieu de 5. Le gaz obtenu offrait en moyenne la composition suivante :

Oxyde de carbone.....	39,65	p. 100
Hydrogène.....	50,80	—
Méthane.....	0,82	—
Carbures C <sup>n</sup> H <sup>2n</sup> .....	0,05	—
Acide carbonique.....	4,65	—
Oxygène.....	0,20	—
Azote.....	3,83	—

Le procédé DELLWIK-FLEISCHER permet donc d'obtenir à très bon marché un combustible gazeux riche, dont le pouvoir calorifique est triple ou quadruple de celui du gaz des gazogènes de SIEMENS. Le gaz à l'eau de DELLWIK est déjà employé par de nombreuses usines de la Suède, de la Finlande, de la Russie, de l'Allemagne, de l'Italie, où il a trouvé des applications non seulement dans l'industrie du fer et de l'acier (chauffage de fours Martin, soudage des tubes en acier recuit, etc.), mais encore dans le soufflage et la décoration de la verrerie fine, pour la carbonisation des filaments des ampoules à incandescence, ainsi que pour la fabrication de celles-ci; le gaz de DELLWIK est également employé pour l'éclairage, et dans ce but il est mélangé au gaz de houille et le mélange est ensuite enrichi au moyen de benzène; enfin, les expériences qui ont été faites en vue de son application à la production de force motrice ont donné d'excellents résultats.

**Gaz Riché**<sup>1</sup>. — Le gaz RICHÉ est un gaz au bois dont la préparation est basée sur le principe de la *distillation renversée*, laquelle consiste à faire passer, de haut en bas, à travers une colonne de coke ou de charbon de bois, résidu d'une opération précédente, porté au rouge, les produits de la distillation en vase clos du bois ou de déchets de bois. De cette façon les produits condensables de la distillation sont ramenés à l'état de gaz permanents; la vapeur d'eau est transformée en hydrogène et oxyde de carbone; l'acide carbonique lui-même est réduit en partie à l'état d'oxyde de carbone. A sa sortie des appareils, le gaz ainsi préparé n'est nullement éclairant, mais c'est un gaz riche, puisque, produit en vase clos, il ne contient pas d'azote *atmosphérique*. Son pouvoir calorifique est de 3000 calories au mètre cube et il se compose d'oxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et d'acide carbonique, qui s'y trouvent en moyenne dans les proportions suivantes :

1. Voy. CH. VIGREUX et E. BARDOLLE, *Le gaz Riché, ses applications industrielles*, MASSON ET C<sup>o</sup>, Paris.

Oxyde de carbone.....	20 p. 100
Hydrogène.....	45 —
Méthane.....	15 —
Acide carbonique.....	20 —

Ce gaz n'est donc comparable qu'au gaz de houille, dont il ne diffère que par l'absence totale de pouvoir éclairant. Son pouvoir pyrométrique est considérable : la température de sa flamme atteint 2000° et le rend par suite éminemment

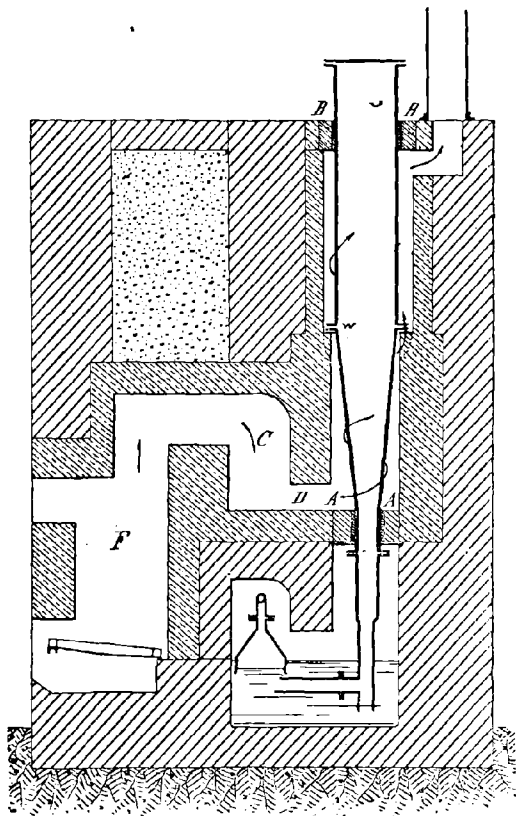


Fig. 1016. — Appareil pour la fabrication du gaz Riché; coupe verticale.

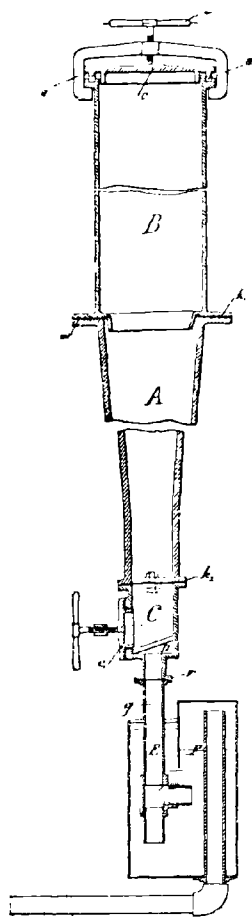


Fig. 1017. — Cornue de distillation de l'appareil à gaz Riché.

propre à l'éclairage par incandescence. Enfin, le procédé de fabrication employé fournit 80 à 100 m<sup>3</sup> de gaz pour 100 kg. de bois distillé.

L'appareil employé pour la préparation du gaz Riché se compose d'un massif en maçonnerie réfractaire, dans lequel sont ménagés trois ou six vides ou gaines, destinées à recevoir les cornues de distillation. Ces gaines renferment chacune deux cornues ou seulement une seule, elles sont chauffées par les gaz résultant de la combustion de coke, de houille, de bois ou de déchets de bois dans un foyer F (fig. 1016), dont les flammes se rendent, par C et D, en suivant la direction des flèches,

dans les gaines de chauffage des cornues, pour s'échapper finalement par leur partie supérieure et de là passer dans la cheminée.

Les cornues sont formées : 1° d'une pièce en fonte tronconique, qui constitue la partie inférieure A (fig. 1017) renfermant le charbon de réduction ; 2° d'une partie cylindrique B, d'un diamètre un peu plus grand, qui forme la tête de la cornue et est reliée à la pièce A par le joint à bride K. Cette tête est fermée supérieurement par un tampon en fonte c, qui est serré par un étrier e à vis v. A la partie inférieure de A, est fixé un pied de cornue C, également en fonte, contenant une grille inclinée D, sur laquelle repose le charbon et au travers de laquelle passe le gaz pour atteindre le tuyau de sortie E et par lui le barillet F et un gazomètre (voy. les fig. 1018 et 1019). C'est en outre pourvu d'une ouverture latérale, fermée par le tampon c et par laquelle on extrait le résidu de charbon laissé par le bois.

Pour mettre l'appareil en marche, on commence par remplir la partie inférieure A de la cornue avec du charbon de bois et on chauffe au rouge cerise ; on enlève alors le tampon fermant la tête de la cornue et on charge une quantité de bois convenable par-dessus le charbon. On remet ensuite le tampon en place, et la distillation commence aussitôt. Les gaz et les vapeurs produits en B passent à travers la couche incandescente de charbon, qui remplit la partie A, s'y réduisent et s'épurent. Ils passent ensuite, en traversant la grille D, dans le tuyau E, en refoulant l'eau qui remplit ce dernier et s'échappent par la tubulure latérale, pour se rassembler sous la cloche du barillet F ; il s'établit rapidement, sous cette dernière, une pression suffisante pour vaincre celle de la cloche du gazomètre, dans laquelle le gaz se rend par la tuyauterie (voy. fig. 1018 et 1019). Suivant la nature du bois, la distillation dure de 30 minutes à 1 heure. Quand elle est achevée, on enlève le tampon qui ferme la tête de la cornue et l'on introduit dans celle-ci une nouvelle charge de bois. Après deux ou trois charges successives, il faut, en enlevant le tampon c du pied de la cornue, retirer du charbon résidu une quantité équivalente à celle qui s'est produite dans les distillations précédentes ; ce charbon, recueilli dans un étouffoir, constitue un excellent produit, complètement dépourvu d'humidité, qui peut être vendu avantageusement.

Le prix de la tonne de bois convenable pour la gazéification étant égal à 15 fr., celui de la tonne de houille destinée au chauffage à 20 fr. et la valeur du charbon de bois étant de 5 fr. les 100 kg., le mètre cube de gaz Riché revient à 1,6 centimes. Ce gaz peut également être préparé avec la tourbe, la tannée, la sciure de bois, les débris de coton, le papier et même avec des matières animales.

Dans les appareils récemment établis, les cornues sont formées de deux pièces de fonte cylindriques, dont l'une A (fig. 1018 et 1019), de 2,65 m. de longueur et 15 cm. de diamètre intérieur, constitue la cornue de distillation proprement dite ; le cylindre A repose par sa partie inférieure dans la gorge C de la seconde pièce horizontale D, qui forme le pied de la cornue et est munie à son extrémité antérieure d'une fermeture à étrier, que l'on enlève lorsqu'il s'agit de retirer le charbon en excès. Les gaz produits sortent par l'ouverture E, qui se trouve à l'avant du pied de la cornue, et se rendent par le tube recourbé F sous la cloche du barillet H, communiquant avec le gazomètre.

Le gaz Riché est employé pour le chauffage des fours à verre, des fours de cuisson céramique (voy. p. 115), pour le soudage, le brasage, le grillage et le flam-

bage des tissus, etc., ainsi que pour le chauffage domestique (fourneaux de cuisine et cheminées à gaz). On s'en sert aussi pour actionner les moteurs à gaz, usage pour lequel il offre de sérieux avantages; les moteurs à gaz Riché fournissent le cheval,

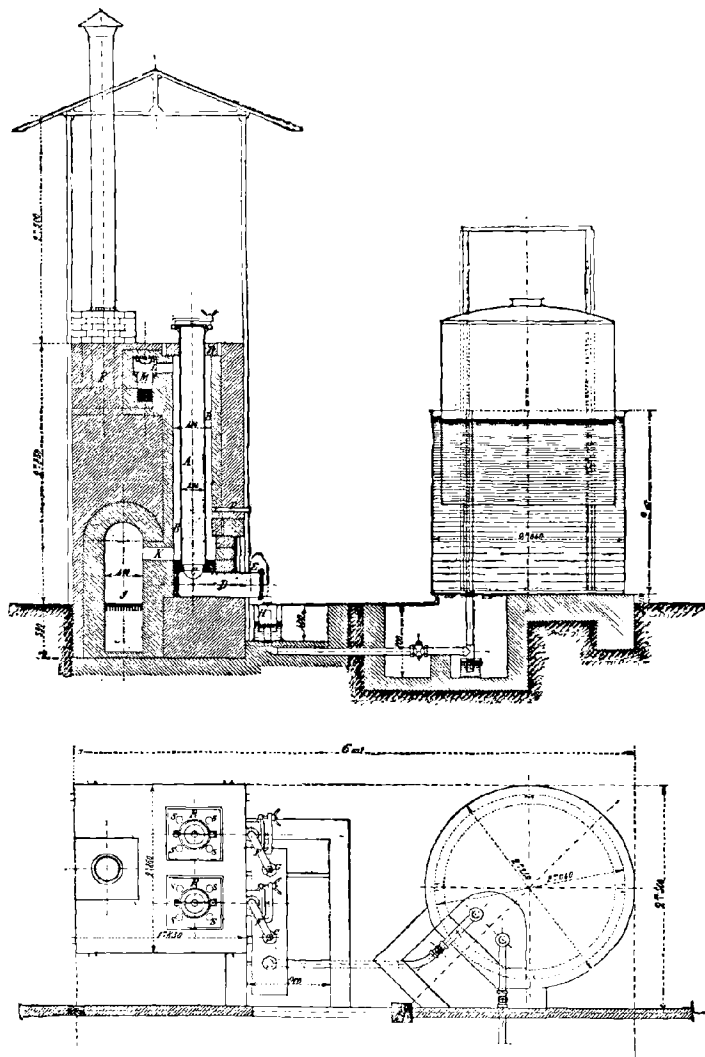


Fig. 1018 et 1019. — Usine à gaz Riché avec cornues cylindriques; coupe verticale et plan.

heure avec une consommation qui varie de 900 à 1200 litres et il coûte 3 à 6 centimes, tous frais d'amortissement et d'entretien compris. Enfin, les becs à incandescence alimentés par le gaz Riché donnent exactement les mêmes résultats que le gaz de houille.

Dans le nouveau gazogène imaginé par H. RICHÉ (1902) et désigné sous le nom de *gazogène autoréducteur à double combustion*, le gaz, au lieu d'être produit par

distillation, est obtenu par combustion. Cet appareil se compose essentiellement d'un four à cuve ordinaire soufflé par en bas, auquel est adjointe une colonne remplie de coke chauffé à une haute température par la chaleur que dégage le combustible brûlé dans le four à cuve. Ces deux colonnes, l'une de combustible à brûler, l'autre de coke réducteur, sont réunies inférieurement par un carneau horizontal formant entre les deux colonnes une sorte de chambre à combustion, dans laquelle de l'air est insufflé; celui-ci est destiné à produire la combustion du goudron résultant de la distillation d'une partie du combustible dans le four à cuve, quand ce dernier est chargé de houille, de bois ou autre matière pouvant fournir des produits de distillation; quand on se sert de coke, par exemple, cette insufflation d'air est inutile. Le gaz, après avoir traversé de bas en haut la colonne de coke, est amené dans un barillet, d'où il passe dans un gazomètre. — Un gaz obtenu par combustion de déchets de bois de peuplier, contenant 60 p. 100 d'eau, avait la composition suivante :

Oxyde de carbone.....	11,6	p. 100
Acide carbonique.....	9,3	—
Éthylène.....	1,0	—
Méthane.....	3,4	—
Hydrogène.....	12,2	—
Azote.....	62,5	—

La puissance calorifique de ce gaz, calculée d'après sa composition, s'élèverait à 1200 cal. par m<sup>3</sup>.

## PÉTROLE

**Procédé de Ragosine pour la distillation du pétrole brut et des résidus de pétrole** (t. I, p. 147). — Suivant R. WISCHIN, dans ce procédé, on ne se sert pas pour la distillation de vapeurs aqueuses surchauffées, mais de *vapeurs de benzine*. Ce mode de travail a pour principal effet un abaissement considérable de la température d'ébullition, car les vapeurs de benzine dissolvent peu à peu des fractions à point d'ébullition de plus en plus haut. La température d'ébullition du mélange étant de cette façon beaucoup abaissée, la distillation tout entière peut se faire à une température plus basse. Un important facteur, agissant défavorablement sur le processus d'une distillation sans décomposition, c'est-à-dire une température trop élevée, est ainsi éliminé. Les vapeurs de benzine ont encore un autre avantage sur les vapeurs aqueuses; par suite de leur force vive, de même que ces dernières, elles favorisent bien la distillation, mais en même temps, par leur action dissolvante, elles permettent une séparation plus complète des fractions, et élèvent le rendement en hydrocarbures légers. Cela tient à ce que, aux résidus de distillation, composés d'hydrocarbures lourds, des éléments du brai et d'une grande partie des hydrocarbures légers, elles enlèvent ces derniers par dissolution, mais sans entraîner les éléments du brai, parce que ceux-ci sont difficilement solubles dans la benzine. Les hydrocarbures solides, qui se rencontrent dans l'huile brute sous forme de protoparaffine et ne se transforment que pendant la distillation, par une sorte de décomposition, en pyroparaffine cristalline, se retrouvent, dans le procédé de distillation de RAGOSINE, dans une

partie du distillatum sous forme de protoparaffine, tandis que dans la distillation à la vapeur ils restent généralement dans le résidu. Si avec l'appareil de RAGOSINE on veut travailler pour décomposition, on dirige les vapeurs, avant leur pénétration dans le condenseur, à travers un cylindre chauffé, dans lequel a lieu la décomposition. Comme les vapeurs d'huile ont une composition beaucoup plus uniforme que sans l'emploi de vapeur de benzine, la décomposition se fait plus uniformément et sans séparation de gaz ou de coke, par conséquent sans perte. — Dans la distillation ordinaire, le fractionnement du pétrole (ou des résidus de pétrole) se fait en chauffant à une température graduellement croissante le mélange des hydrocarbures et produisant ainsi peu à peu la vaporisation des fractions à point d'ébullition de plus en plus élevé, tandis que dans la méthode de RAGOSINE il a lieu à une température relativement basse, qui est inférieure à la température de décomposition du mélange, et dans ce dernier on fait passer un courant de vapeurs d'hydrocarbures légers, qui produisent une sorte de dissolution fractionnée.

L'appareil de RAGOSINE se compose essentiellement de deux cylindres à section elliptique, inclinés l'un vers l'autre, dont l'inférieur sert pour la vaporisation et le supérieur pour la décomposition. Ces deux vases sont mis en communication au moyen d'un tube partant de l'extrémité postérieure du cylindre inférieur et pénétrant dans le cylindre supérieur par son extrémité antérieure, pour s'élever jusque dans la partie supérieure de ce dernier. Si l'on veut travailler sans décomposition, on ferme un robinet de façon à supprimer la communication du cylindre inférieur avec le cylindre supérieur et on en ouvre un second, qui permet aux vapeurs se dégageant du cylindre inférieur de passer directement dans le condensateur, sans traverser le cylindre supérieur. Le foyer se trouve au-dessous du cylindre à distillation tandis que le cylindre à décomposition est enveloppé par le gaz du foyer. Lorsqu'on ne se sert pas du dernier cylindre, on force les gaz, en fermant un registre, à passer directement dans la cheminée, sans toucher le cylindre inférieur. Pendant la distillation, le pétrole brut coule sans interruption d'un réservoir établi au-dessus de l'appareil et en même temps de la vapeur de benzine est, au moyen d'un tube, injectée dans le liquide. Le cylindre est muni inférieurement d'un tuyau de vidange pour les résidus, qui peuvent être facilement extraits à l'aide d'une brosse d'acier mobile.

Les vapeurs de benzine sont produites dans une chaudière particulière. On emploie de la benzine bouillant de 80° à 100° et on laisse la pression s'élever dans la chaudière à 1 atmosphère  $\frac{3}{4}$  environ. On commence l'injection des vapeurs de benzine à un moment qui varie avec la nature de la matière distillée, par exemple, avec les résidus d'huile de graissage russe à 0,910 de densité, lorsque le contenu de la chaudière a atteint la température de 280°. Avec ces résidus la distillation est terminée dès la température de 360°, preuve du peu d'élévation de la température dans le procédé de distillation à la benzine. — Si l'on travaille, avec décomposition, les vapeurs d'huile mélangées avec des vapeurs de benzine, ou dissoutes dans les vapeurs de benzine sont décomposées dans le cylindre supérieur chauffé; il se produit alors des hydrocarbures légers, qui passent dans le condenseur, tandis que les huiles fortement paraffineuses se rassemblent dans le cylindre et sont évacuées par un robinet.



## ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE

**Lampe à incandescence de Nernst** (voy. t. I, p. 207). — La lampe de NERNST se rencontre maintenant dans le commerce, par exemple, sous la forme suivante (fig. 1020) : L'ampoule de verre qui entoure le corps lumineux n'est pas vide d'air, elle lui sert seulement d'enveloppe protectrice, car il est très fragile. La partie de la lampe qui répand la lumière est une mince baguette de *magnésie* et d'*oxyde d'yttrium*, qui à l'état froid ne conduit pas le courant électrique. Le chauffage de la baguette qui doit être portée à l'incandescence a lieu au moyen d'une spirale de platine enroulée autour de la baguette et qui est entourée d'une matière analogue à l'amiante. Lorsque la baguette a été chauffée, elle laisse passer le courant et elle devient lumineuse par incandescence. Le courant arrive par A dans la lampe

et par la tige S il se rend au point de bifurcation *a*. La petite baguette G étant mauvaise conductrice, le courant ne peut pas tout d'abord la traverser et c'est pour cela que, par la spirale P et la tige S<sup>2</sup>, il se rend au contact C, duquel il passe dans le ressort F, pour sortir ensuite de la lampe en B. Par suite du passage du courant, la spirale P est portée au rouge et dans l'espace de 10 à 15 secondes elle chauffe suffisamment la baguette G pour accroître sa conductibilité, de façon qu'elle laisse ainsi passer une partie du courant. Cette partie du courant se rend par la baguette S<sup>1</sup> et une résistance V dans le fil mince enroulé W d'un petit électro-aimant M, placé dans le socle de la lampe; cet électro-aimant, par suite de l'excitation produite par le courant dérivé, attire une petite pièce de fer E fixée sur le ressort F et, en la

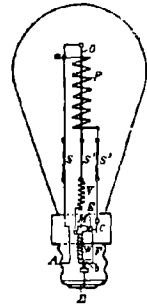


Fig. 1020. — Lampe à incandescence de Nernst.

retenant d'une manière permanente, il supprime le contact entre C et F. La spirale P n'est plus alors traversée par le courant électrique et le dispositif de chauffage est ainsi mis automatiquement hors du circuit; le courant tout entier passe à travers la baguette G, devenue conductrice sous l'influence du chauffage, et il la porte à l'incandescence. Une des extrémités du fil W est réunie en *b* avec le noyau en fer de l'électro-aimant, et celui-ci communique à son tour avec la plaque de contact *b*. Celle-ci forme un des pôles de la lampe; l'autre pôle est formé par l'anneau fileté du socle de la lampe. La résistance V, qui consiste en un fil d'argentan enroulé sur une baguette de magnésie, sert pour compenser les variations de tension, afin d'éviter les vacillations de la lumière. — La lampe de NERNST convient spécialement pour la production de grandes intensités lumineuses, de 65 à 155 bougies; avec ces intensités, la durée du corps lumineux est de 200 heures. Mais ce dispositif ne pourra devenir pratique pour les usages domestiques que lorsqu'il sera susceptible de donner des densités de 10 à 16 bougies seulement.

## FER

**Extraction du fer au moyen de l'électricité.** — On a déjà proposé plusieurs fois d'employer l'électricité pour l'extraction du fer; mais ce n'est que dans ces

derniers temps que l'on est parvenu à préparer ce métal par traitement de ses minerais au four électrique, et il existe maintenant plusieurs procédés d'extraction du fer et de l'acier au moyen de l'électricité, employée comme source de chaleur.

Dans le procédé de STASSANO (1899), le minerai, préalablement soumis à une préparation électromagnétique, est mélangé avec la quantité de charbon nécessaire pour la réduction et les fondants indispensables pour la formation du laitier; il est ensuite moulu, puis moulé en briquettes, avec addition de 5 à 10 p. 100 de goudron. Les briquettes ainsi obtenues sont chargées dans un four à cuve, analogue à un haut fourneau et muni dans sa partie inférieure d'électrodes en charbon, dont l'écartement est réglé à la main d'après les indications de l'ampèremètre d'un voltamètre. Le métal réduit se rassemble dans le creuset et est évacué par le trou de coulée, tandis que le laitier surnageant le métal sort par un trou ménagé à la partie supérieure du creuset. Le dispositif actuellement employé par STASSANO consiste en un four à réverbère dans lequel l'arc électrique est produit au-dessus de la matière à fondre entre plusieurs paires d'électrodes.

Dans le four construit par HÉROULT, une électrode verticale mobile est placée dans une chambre en matière réfractaire, sous laquelle on amène un creuset en charbon monté sur roues, qui forme la seconde électrode. On peut obtenir dans un même appareil ainsi disposé et pendant la même opération toutes les variétés de fontes, de fers et aciers que l'on désire.

HARMET (1902) emploie pour la fabrication de l'acier le dispositif qui est représenté par la figure 1021. Ce dispositif se compose de trois parties principales : le four ou laboratoire de fusion A, le laboratoire de réduction ou réducteur B et le régulateur ou four Martin électrique C pour l'affinage et la mise au point du métal. Le minerai est chargé dans la cuve *d*, dont la partie inférieure évasée débouche dans la voûte *c* du four de fusion, dont la sole est inclinée vers le canal de communication *h* avec le réducteur B. Au-dessous de la cuve *d*, le minerai forme sur la sole un talus à pente naturelle, autour duquel circulent, dans l'espace libre *c*, les gaz incandescents venant du réducteur B. Ces gaz montant par *h* sont soufflés par des tuyères *i* dans le laboratoire de fusion; ils fondent le minerai placé sur la sole, montent dans la masse poreuse contenue dans la cuve et s'échappent par le gueulard. Afin de régulariser la répartition de la chaleur dans la charge d'oxyde et suppléer à l'insuffisance des calories provenant des gaz seuls, de longues électrodes en charbon *f* pénètrent jusqu'au centre de la masse. Le laboratoire de réduction consiste en une cuve cylindrique verticale *p*, qu'on charge par la partie supérieure avec la matière réductrice (coke, charbon de bois ou anthracite); la colonne formée par celle-ci traverse la voûte du creuset de réduction *j*, dont la sole inclinée est pourvue d'un trou de coulée *s*, suivi d'une gouttière pour le métal. Au-dessus de ce trou, se trouve un second orifice *s* pour l'écoulement du laitier. L'arc électrique qui fournit la chaleur nécessaire pour la réduction jaillit près de la surface du laitier entre des paires de charbon *r* et *n*. Le métal brut obtenu dans le réducteur est déversé, par le canal *z*, dans le four d'affinage ou régulateur C. Ce four consiste en une chambre à section circulaire, dont la voûte est traversée par les électrodes en charbon *t*, *t*; il est muni d'un trou de coulée *q* pour le métal fini et d'un autre orifice pour la scorie, ainsi que d'une porte de chargement.

Voici maintenant comment est conduite l'opération de l'affinage dans le régula-

teur : En admettant que l'on ait affaire, par exemple, à une fonte peu sulfurée et sachant quel poids de métal brut on a à traiter, on place préalablement sur la sole la quantité de minerai nécessaire pour la décarburation de la charge sans air soufflé. On débouche alors le trou de coulée *s* du réducteur et on remplit de métal le laboratoire du régulateur jusqu'à environ 10 cm. au-dessous du niveau admis pour l'écoulement du laitier; on laisse le trou de coulée ouvert pour que le métal brut continue à s'écouler du réducteur pendant sa production. On commence l'affinage par la chaleur de l'arc. L'oxygène du minerai s'empare du carbone de la fonte et produit de l'oxyde de carbone. La scorie poussée par l'arrivée continue de la fonte, s'évacue d'elle-même au fur et à mesure de sa formation, jusqu'à ce qu'on arrête l'écoulement de la fonte en fermant le réducteur. Enfin, on termine l'affinage en

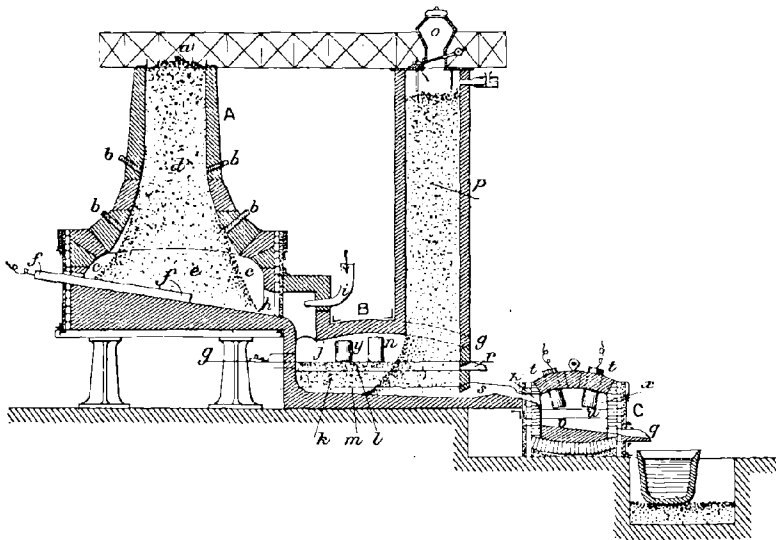


Fig. 1021. — Appareil de Harmet pour la fabrication électro-thermique du fer et de l'acier.

prenant des éprouvettes, qui permettent de faire les additions convenables de minerai et de matières carburées. On laisse ensuite reposer le bain métallique pendant quelque temps, après quoi on procède à la coulée, qui est faite, comme avec le four Martin, d'abord en poches, puis en lingotières. — Le dispositif imaginé par KELLER (1902) pour la fabrication électro-thermique de l'acier est analogue à celui qui vient d'être décrit.

GIN et LELEUX, KJELLIN et BENEDICKS, CONLEY et d'autres ont également proposé des appareils pour la fabrication du fer et de l'acier par voie électro-métallurgique.

**Affinage de la fonte et fabrication de l'acier par le procédé Martin-Siemens.** (voy. t. I, p. 271 — L'opération sur sole basique a subi dans ces derniers temps d'importants perfectionnements. En travaillant d'après le procédé indiqué par BERTRAND-THIEL, on augmente dans de grandes proportions la production par four, même si l'on opère dans des conditions défavorables. Ce procédé utilise deux fours Martin basiques : un four supérieur, ou *four primaire*, dans lequel la fonte est amenée à fusion et partiellement affinée, et un four inférieur ou *four secondaire*, plus grand

que le premier, dans lequel on fond toute la charge de riblons, en même temps que le reste de la fonte et un peu de minerai de fer. Comme la charge du four inférieur est en couche mince, qu'elle contient plus de riblons que celle du four supérieur, et enfin qu'on lui ajoute une forte proportion de minerai, elle se trouve déjà très fortement oxydée au moment où la charge du four supérieur n'est que partiellement affinée. Cette charge est alors amenée sur la sole du four inférieur (en ayant soin de retenir la scorie au passage), et mélangée avec la charge oxydée. Les deux charges réagissent violemment et rapidement l'une sur l'autre et l'affinage s'effectue presque instantanément. Dès que la décarburation est suffisante, on procède aux additions finales et l'on coule comme à l'ordinaire. La rapidité de cette opération semble due à un affinage plus rapide dans le four inférieur, ce qui, d'après H. M. HOWE (1900), peut être attribué aux raisons suivantes :

1° Pour un four de dimensions données, il y a plus d'espace libre pour le métal, en raison de la faible quantité de scorie, celle du four primaire ayant été éliminée au passage, et celle du four secondaire provenant surtout de la portion oxydée du métal, alors que dans l'opération ordinaire la gangue du minerai en fournit une grande quantité. — 2° Le métal mi-affiné et le métal affiné diffusent très rapidement, de sorte que la réaction s'accomplit simultanément dans toute la masse du métal. Dans l'opération Martin ordinaire, au contraire, cette réaction se produit localement et progressivement entre le minerai de fer froid et la surface libre du métal seulement, de façon que le métal et la scorie se refroidissent aux points d'action du minerai et prennent l'état pâteux. — 3° La température est plus élevée dans l'opération Bertrand-Thiel, d'abord, en raison même de la plus grande rapidité de la réaction exothermique qui s'accomplit entre l'oxyde de fer et le carbone, et ensuite parce que les matières réagissantes (le métal mi-affiné et le métal oxydé) se trouvent à une température très élevée, alors que, dans l'opération Martin ordinaire, la réaction se passe entre le carbone du métal refroidi par places et le minerai de fer froid.

Le tableau suivant, dans lequel sont indiqués, d'après CAMPREDON, les résultats obtenus à Kladno avec le procédé Martin ordinaire et le procédé Bertrand-Thiel, montre combien ce dernier procédé est plus avantageux que le premier :

CONSUMMATION PAR TONNE DE LINGOTS :	PROCÉDÉ ORDINAIRE	PROCÉDÉ BERTRAND-THIEL
Charbon.....	525 kg.	383 kg.
Calcaire.....	153 —	40 —
Magnésie.....	24 —	6 —
Matières réfractaires basiques.....	3 fr. 12	1 fr. 11
— — acides.....	3 — 69	2 — 22
Production par 24 heures.....	37 tonnes	73,6 tonnes

Dans le procédé imaginé par STOCKMANN, l'affinage se fait également en deux opérations, dont l'une est pratiquée dans un convertisseur et l'autre dans un four Martin-Siemens. Le premier appareil consiste en une cornue de forme spéciale,

avec revêtement basique et dont le fond est garni d'un mélange de minerai de fer magnétique titanifère et d'azotate de sodium, recouvert d'une plaque de tôle perforée. L'appareil étant chargé de fonte liquide venant directement du haut fourneau, la plaque perforée entre en fusion et le revêtement du fond se mélange avec la fonte; au bout de trois minutes, le phosphore et le soufre se sont presque entièrement concentrés dans la scorie; on enlève alors celle-ci et on écoule le métal ainsi épuisé dans le four Martin, où l'opération est achevée comme à l'ordinaire.

Afin d'augmenter la production du four Martin-Siemens, LENCACHEZ a fait subir à cet appareil d'importants perfectionnements, en modifiant la construction et la marche des gazogènes, donnant au four lui-même une disposition un peu différente et en se servant d'air comprimé soufflé dans le laboratoire du four. Une opération avec le système LENCACHEZ dure, en totalité, d'après CAMPREDON, la charge étant égale à 10 800 kg., cinq heures vingt-cinq minutes, ainsi réparties :

Tirage naturel.....	20 minutes
Soufflage pendant la charge.....	1 heure
— avant la fusion complète.....	2 — 20 —
Tirage naturel.....	1 — 45 —

Pendant le soufflage, le gaz est ouvert en plein et la pression du vent, fourni par un ventilateur Root, est de 58 cm.; dans ces conditions, la quantité d'air soufflé par seconde par les tuyères (au nombre de six) est de 0,397 m<sup>3</sup> et elle s'élève pour l'opération tout entière à 4 764 m<sup>3</sup>.

*Fours oscillants.* — Les fours oscillants ont été imaginés dans le but de rendre plus faciles le chargement et la coulée. Ces fours, dont il existe deux systèmes, celui de CAMPBELL et celui de WELLMANN, donnent d'excellents résultats. Ils sont de forme cylindrique; ils tournent autour d'un axe horizontal ou presque horizontal. On supprime ainsi toutes les difficultés provenant du trou de coulée. En outre, la sole de ces fours dure plus longtemps, car on peut les vider beaucoup plus complètement, et la quantité de fer qui reste susceptible de s'oxyder après la coulée est insignifiante. De plus, le four de CAMPBELL permet une décarburation plus rapide, tout en permettant d'éviter les inconvénients qui résultent du bouillonnement, puisqu'il suffit de faire basculer convenablement le four pour empêcher la scorie de s'échapper par les portes de chargement.

*Procédé continu sur sole basique.* — Dans ce procédé, imaginé par B. TALBOT (1901), au lieu de traiter chaque charge individuellement, comme dans le procédé Martin ordinaire, et de couler en une seule fois la totalité du métal, on coule celui-ci à des intervalles assez rapprochés, en n'en retirant qu'une certaine quantité, que l'on remplace immédiatement par de la fonte liquide; au bout de quelques heures, on procède à une nouvelle coulée, puis on ajoute une nouvelle quantité de fonte et ainsi de suite, en continuant ainsi l'opération pendant toute une semaine sans vider le four, ni changer sa température d'une façon appréciable.

Aux *Pencoyd Iron Works*, où le procédé TALBOT est appliqué avec un succès complet, l'opération est pratiquée dans un four oscillant du système WELLMANN, modifié par TALBOT. L'une des parois de ce four est munie de trois portes, dont l'une est pourvue d'une rigole pour l'évacuation de la scorie; les autres portes permettent l'introduction du métal liquide dans le four. Le trou de coulée se trouve

sur la paroi opposée. Le métal à affiner, avant d'être chargé, est fondu dans des cubilots, desquels il est porté dans une poche jusqu'au four oscillant, au moyen d'une grue. On verse sur le bain d'acier qui reste dans le four, après une coulée partielle, de la fonte liquide ou du métal déjà partiellement affiné, ainsi que des battitures de laminoir, et après l'affinage du nouveau métal, on retire une quantité correspondante d'acier fini et de scorie, les deux opérations s'effectuant successivement, mais, comme on l'a déjà dit, d'une façon continue et sans que le four soit jamais complètement vidé.

La chimie du procédé consiste dans l'action, sur la fonte liquide, d'une scorie extra-basique et ferrugineuse, qui élimine le silicium, le carbone et le phosphore. Cette réaction s'effectue aussi bien par le passage de la fonte à travers la couche de scorie basique liquide que par le simple contact de ces deux masses. Il est à remarquer, en effet, que la fonte déversée dans le four est moins dense que le métal fini, qui forme la masse principale de la charge. Elle reste donc au-dessus de l'acier fini et se trouve ainsi en contact avec la scorie, jusqu'à ce qu'elle ait été elle-même affinée.

La composition du bain initial est à peu près la même que dans l'opération Martin ordinaire. La charge occupe généralement 60 à 75 p. 100 de la capacité totale du four. On commence par former sur la sole un lit de scorie oxydante et basique, en chargeant à la fois des battitures de laminoir, du calcaire et du minerai pur. On incline alors légèrement le four, de manière à surelever la porte de chargement et l'on fait arriver la fonte liquide. Il se produit dès le début un bouillonnement très violent, dû au dégagement d'oxyde de carbone. Lorsque ce bouillonnement est calmé, on incline le four pour évacuer une partie de la scorie, qui a perdu presque complètement son pouvoir oxydant, et on la reconstitue en ajoutant du minerai de fer, des battitures, du calcaire et parfois un peu de manganèse, si l'on a affaire à une fonte sulfureuse. On recommence l'addition de la fonte, la coulée de la scorie et le chargement de matières basiques, jusqu'à ce que la charge de métal soit suffisante. On coule alors une partie du métal affiné. Le trou de coulée se trouve un peu au-dessous de la couche de scorie lorsque le four est horizontal, de sorte qu'en inclinant celui-ci dans le sens convenable, il ne s'écoule que du métal affiné. Le métal ainsi coulé étant absolument exempt de scorie, on évite la rephosphoration de l'acier pendant l'opération de la recarburation. Celle-ci est faite comme à l'ordinaire dans la poche de coulée (voy. t. I, p. 283). L'acier restant dans le four forme le bain initial nécessaire à une nouvelle opération.

*Procédé Duplex.* — Dans ce procédé, la fonte est d'abord débarrassée du silicium au convertisseur acide, puis immédiatement après elle est déphosphorée et décarburée au four Martin basique. Après avoir été perfectionnée par DAELEN et PZCZOLKA, le procédé a été adopté dans quelques usines de la Russie, de la Hongrie et de l'Allemagne, où il donnerait d'excellents résultats.

## MANGANÈSE

**Préparation du ferro-manganèse au four électrique.** — G. GIX et A. SIMON (1901) ont indiqué un procédé de préparation du *ferro-manganèse* au four électrique, qui permet d'obtenir un alliage très riche, et à un prix bien inférieur à celui du produit préparé au haut fourneau (voy. t. I, p. 304). Le procédé GIX et SIMON consiste à électrolyser dans un four électrique un minerai de manganèse, la pyrolusite ou l'hausmannite, par exemple, dissoutes dans du fluorure de calcium. C'est, comme on le voit, le principe de la fabrication actuelle de l'aluminium appliqué à la préparation du ferro-manganèse. Le minerai de manganèse renfermant toujours du fer, une addition de ce dernier métal est inutile. Suivant GIX, la consommation pratique d'énergie pour l'obtention d'une tonne de ferro-manganèse atteint environ 3475 kilowatts-heure, soit environ 4725 chevaux électriques. Deux ferro-manganèses préparés par ce procédé offraient la composition suivante :

	I.	II.
Manganèse.....	84,63	83,50
Fer.....	7,90	8,74
Silicium.....	0,19	0,32
Carbone.....	6,98	7,30
Phosphore.....	0,09	0,12

Les produits ainsi obtenus sont très peu altérables à l'air, même humide.

## SILICIUM ET FERRO-SILICIUM

**Silicium.** — La FABRIQUE DE PRODUITS ÉLECTRO-MÉTALLURGIQUES, de Francfort-Bockheim, livre au commerce depuis quelque temps du silicium métallique en morceaux compacts. B. SCHEID (1899) a indiqué un procédé de préparation du silicium basé sur la réaction :  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ . En faisant agir le courant électrique dans un four à résistance sur un mélange de silice et de charbon en proportions correspondantes à la formule précédente, on obtiendrait, suivant SCHEID, du silicium en quantité considérable. Mais G. GIX, appliquant ce procédé et n'ayant obtenu que de faibles rendements, a traité par un courant alternatif un mélange en proportions convenables de silice, de charbon et de fluorure de calcium, et il est arrivé à des résultats beaucoup plus favorables. W. HEMPEL et V. HAASY (1900) préparent le silicium en faisant passer un courant de fluorure de silicium sur du sodium chauffé. Le produit de la réaction, qui est un mélange de silicium, de fluorure et de fluo-siliciure de sodium, est fondu au rouge intense dans un creuset de Hesse avec du sodium et de l'aluminium en quantité suffisante pour la transformation du fluosiliciure de sodium en silicium et fluorure de sodium. Pour séparer l'aluminium, on traite le produit par l'acide chlorhydrique. Avec de plus grandes quantités d'aluminium, on obtient un silicium amorphe très actif, avec des quantités petites il se forme beaucoup de l'élément cristallin moins actif.

D'après les indications de la fabrique mentionnée plus haut, le silicium métallique est employé avec avantage dans les *moulages de fonte*. Une addition de ce corps

favorise, en effet, la formation du graphite dans la fonte liquide (voy. t. I, p. 257); lorsqu'on emploie de la vieille fonte, on n'a plus, par conséquent, besoin d'ajouter de la fonte riche en graphite (fonte n° 1), sans que pour cela on ait à craindre de voir la fonte devenir blanche. En outre, le retrait de la pièce moulée pendant son refroidissement et sa solidification est notablement diminué. L'aptitude de la fonte liquide à absorber des gaz, circonstance qui rend difficile la réussite du moulage, est aussi réduite à de minimes proportions. L'emploi du silicium dans les moulages de fonte est donc indiqué lorsqu'on veut obtenir une pièce très dense et facile à travailler. En général, dans tous les cas où il s'agit de produire un moulage offrant les qualités les plus appréciées, la préparation d'un pareil objet est assurée par l'addition de silicium métallique. Dans les *moulages d'acier*, le silicium peut trouver emploi pour obtenir un produit avec une très faible teneur en carbone, le silicium métallique n'étant ajouté au bain que pour la réduction des combinaisons oxygénées, sans que pour cela la teneur en carbone subisse en même temps une augmentation.

**Ferro-silicium.** — Le *ferro-silicium*, qui est utilisé dans les moulages de fonte aussi que dans la fabrication sur sole de certains aciers, est préparé depuis quelque temps (1901) par G. GIX au four électrique, à l'aide d'un des mélanges suivants :

I.	{	Battitures de fer.....	1000 kg.
		Quartz.....	410 —
		Coke.....	398 —
II.	{	Minerai de fer siliceux.....	1800 —
		Sable quartzeux.....	420 —
		Coke.....	720 —
III.	{	Scories Martin.....	1680 —
		Coke à 60 p. 100 de carbone.....	600 —

Un des produits obtenus avec le mélange I contenait :

Silicium.....	21,50 p. 100
Fer.....	77,50 —
Éléments non dosés.....	1,00 —

Celui qui est préparé avec les scories Martin renferme en moyenne :

Silicium.....	29,64 p. 100
Fer.....	53,70 —
Manganèse.....	13,18 —
Carbone.....	0,52 —
Éléments non dosés.....	2,96 —

La WILLSON ALUMINIUM COMPANY, en Amérique, prépare également au four électrique, d'après les indications de G. DE CHALMOT, des ferro-siliciums avec des teneurs variant de 25 à 27 p. 100.

Les alliages obtenus au four électrique offrent une richesse en silicium beaucoup plus grande que les produits fabriqués au haut fourneau, dont la teneur ne dépassait jamais 11 à 12 p. 100.



## FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE (t. I, p. 380).

**Procédé de la Badische Anilin und Soda Fabrik.** — Les appareils de contact de la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK offrent les dispositions suivantes :

Dans la figure 1022, est représentée une capacité tubulaire en maçonnerie ou en fer M, M dans laquelle est adapté un tube R. Ce dernier se divise en deux parties *a* et *b*, ayant des fonctions tout à fait différentes. La partie *b* sert pour recevoir la substance de contact, qui est refroidie par l'air froid pénétrant en M, M par *n, n*. L'autre partie *a* du tube R est destinée à porter à la température nécessaire pour la réaction les gaz chargés d'acide sulfureux arrivant par D. — Au début de l'opération, tout l'appareil est préalablement chauffé par le foyer *h* à la température convenable pour commencer la réaction, ensuite, si l'on travaille avec des gaz concentrés, une fois la réaction mise en train, il n'est pas généralement nécessaire de continuer le chauffage, parce que l'air qui s'échauffe sur la masse de contact transmet suffisamment de chaleur en *a* pour empêcher la réduction de l'étendue de la zone de réaction ou pour arrêter celle-ci. En ouvrant plus ou moins les ouvertures L, on peut régler le courant d'air de façon que la masse de contact *b* acquiert la température la plus favorable pour la réaction; avec des gaz pauvres en acide sulfureux, l'air est en outre chauffé par le foyer *h'*, de façon que les gaz arrivant dans la partie *a* reçoivent aussi une plus haute température. Avec des gaz très pauvres, il peut être nécessaire de réchauffer encore plus ou moins d'une manière continue l'air arrivant par *n*, au moyen du foyer *h* ou d'une autre manière. Les gaz chargés d'anhydride sulfurique sortant de la chambre de contact *b* se dégagent de l'appareil par le tube *c*.

La figure 1023 représente un appareil avec de nombreux tubes de contact R, R, réunis entre eux inférieurement et supérieurement au moyen des plaques perforées *w, w'* et de couvercles D, D'.

L'appareil peut aussi être disposé comme il suit : Dans une maçonnerie M, M (fig. 1024) est établi un tube S, qui entre deux plaques perforées *w* et *w'* contient un tube R. Pour mettre l'opération en train, on porte l'appareil à la température de réaction au moyen d'un foyer quelconque, de celui, par exemple, qui est indiqué en *h* et dont les gaz chauds peuvent s'échapper par les canaux L. Par les ouvertures E ou E', ou E et E', on fait arriver le gaz à traiter, dont la température peut être réglée dans l'appareil de chauffage G, à l'intérieur du tube S, de façon qu'il refroidisse la

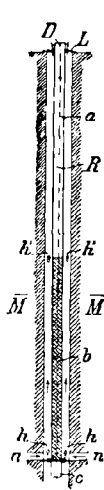


Fig. 1022. — Fabrication de l'acide sulfurique par contact; appareil à un seul tube.

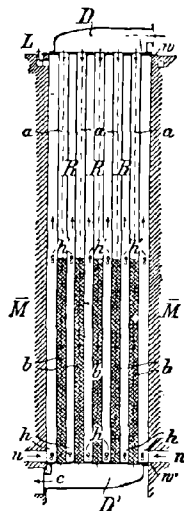


Fig. 1023. — Fabrication de l'acide sulfurique par contact; appareil à plusieurs tubes.

masse de contact renfermée dans le tube R et que maintenant, par A ou F, ou par A et F, il arrive en D et qu'il pénètre dans la masse de contact du tube R. Après la réaction, les gaz se dégagent par c. La température des gaz peut encore être réglée

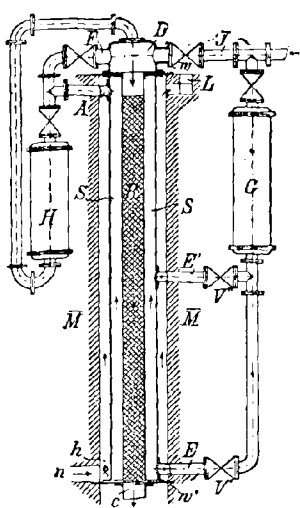


Fig. 1024. — Fabrication de l'acide sulfurique par contact; autre disposition de l'appareil à un seul tube.

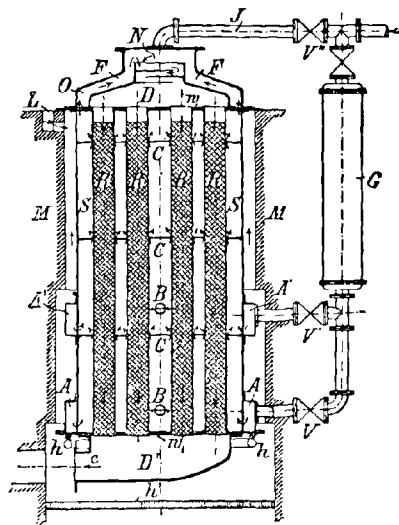


Fig. 1025. — Fabrication de l'acide sulfurique par contact; autre disposition de l'appareil à plusieurs tubes.

dans l'appareil H, avant leur pénétration en D. — On peut également modifier ce dispositif de façon à réunir plusieurs tubes R en un appareil commun, comme celui qui est représenté par la figure 1025.

On a trouvé que dans les grands appareils qui contiennent de nombreux tubes, il est indispensable de répartir convenablement le courant gazeux dans le tube S (fig. 1025). C'est à cela que servent les chambres A et A<sub>1</sub>, amenant le gaz à l'appareil dans toute la périphérie du tube S, ainsi que les tubes B, B<sub>1</sub>, qui traversent l'appareil diamétralement et sont munis de trous de différentes grandeurs, qui disséminent uniformément le gaz à l'intérieur du corps de l'appareil. Afin que le gaz refroidisseur suive toujours la direction du courant et se rapproche le plus possible de la masse de contact à refroidir, on établit en outre à des distances pas trop grandes un certain nombre de cloisons C, qui sont disposées dans le tube S de façon à ne laisser libre contre les parois des tubes R qu'un étroit passage pour le courant gazeux. Il est aussi convenable de bien mélanger les gaz avant leur entrée dans la masse de contact, afin d'égaliser leur température. C'est à cela que sert l'appareil mélangeur N, qui est établi sur le couvercle D, de façon que le gaz arrivant de OF et J en D et R soit convenablement mélangé. L'intensité du courant et la température des gaz refroidisseurs sont réglées d'après les indications de thermomètres placés dans les différentes parties de l'appareil, surtout en D et D', et de façon que les analyses du gaz entrant et du gaz sortant donnent le résultat le plus favorable pour la pratique. — Les chambres de répartition du gaz A et A' peuvent aussi s'étendre sur toute la surface du tube S, de manière que la chaleur rayonnante de

l'appareil lui-même puisse être employée pour le réglage de la température des gaz entrants. — Au lieu des gaz à traiter, on peut aussi se servir pour le refroidissement d'air ou d'un autre gaz.

Voici maintenant, en résumé, comment l'opération doit être conduite. Nous supposerons, ce qui est le cas le plus avantageux au point de vue pratique, qu'il s'agit de traiter un mélange gazeux contenant environ 12 vol. p. 100 d'acide sulfureux et à peu près autant d'oxygène. On chauffe d'abord l'appareil à l'aide du foyer *h'* (fig. 1025), jusqu'à ce qu'un thermomètre placé dans le couvercle D marque 300° environ, et par A on laisse pénétrer le courant gazeux tout entier dans l'appareil. On essaie continuellement les gaz entrants et surtout au point de vue de leur teneur en acide sulfureux, jusqu'à ce qu'on obtienne l'effet pratique, et, observant les thermomètres placés en D et D', on règle la température à l'intérieur de l'appareil en donnant au courant gazeux refroidisseur, au moyen de soupapes V, V' et V'' et éventuellement à l'aide du réchauffeur G, une intensité et une température à son entrée, telles que la transformation de SO<sup>2</sup> en SO<sup>3</sup> se fasse dans les conditions les plus favorables. On arrive à ce résultat, en faisant passer deux tiers du courant total par A et un tiers directement en D par S, de façon que la température rendue uniforme en D par l'appareil mélangeur N, s'élève à 380° environ, tandis qu'en D' le thermomètre marque 234°. Dans ce cas, la transformation atteint 96 à 98 p. 100 de celle qui est théoriquement possible, avec un rendement par tube de 40 à 50 kg. SO<sup>3</sup> par 24 heures, et on peut aller jusqu'à 99 p. 100, en ralentissant la vitesse des gaz de façon qu'ils puissent rester pendant un temps plus long en contact avec la substance catalytique.

Avec ces appareils, la réaction est effectuée sans qu'il soit nécessaire de comprimer les gaz et, si l'on opère dans les conditions voulues, on obtient sans aucune difficulté une transformation presque quantitative de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. D'autre part, il est absolument indispensable que les gaz soient forcés de traverser la substance de contact elle-même, afin qu'ils se mettent en contact très intime avec elle. Étant donné le peu de consistance de l'amiante platiné, il est presque inévitable qu'il ne se tasse pas et n'oppose pas alors une grande résistance au passage des gaz. Il était donc nécessaire d'imaginer un dispositif qui permit de réduire au minimum la pression de la substance de contact sur elle-même, sans que les gaz pussent éviter de la traverser, et en outre les tubes de contact devaient être faciles à refroidir.

L'appareil représenté par les figures 1026 et 1027 réalise toutes ces conditions. La substance de contact est étalée sur des disques en tôle perforée, *c*, *c'*, *c''*; le tube de contact R porte une tige en fer ronde *a* placée suivant son axe et les disques *c* sur lesquels est disposée la substance de contact sont enfilés dans cette tige. Pour détruire les effets de la pression des disques les uns sur les autres, on interpose entre deux disques successifs un petit tronçon de tube *d*, *d'*, *d''* (fig. 1026), également enfilé sur la tige centrale; on peut aussi munir les disques de petits pieds *d*, *d'*, *d''* (fig. 1027). Par ces deux moyens, la pression des éléments est entièrement reportée sur le fond des appareils. Le courant gazeux n'a plus qu'à surmonter la résistance opposée par la substance de contact elle-même et, comme cette résistance est très faible, la circulation du gaz peut être obtenue au moyen d'appareils mécaniques d'un travail peu coûteux.

Pour absorber l'anhydride sulfurique obtenu et le séparer des gaz qui le contiennent, on fait passer le mélange gazeux dans un appareil contenant de l'acide sulfurique à 97-98 p. 100  $\text{H}^2\text{SO}^3$ , en ayant soin de maintenir constante la concen-

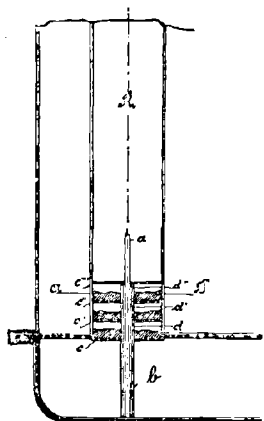


Fig. 1026.

Disposition intérieure des tubes renfermant les substances de contact.

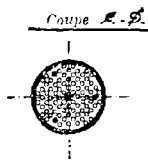
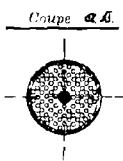


Fig. 1027.

tration de ce dernier par une addition continuelle d'eau ou d'acide sulfurique étendu et on a alors un écoulement continu d'acide à 97-99 p. 100. Le pouvoir absorbant de l'acide de la concentration qui vient d'être indiquée est si grand qu'un seul appareil à absorption est suffisant pour dépouiller le gaz complètement de l'anhydride sulfurique qu'il renferme.

Pour préparer l'amianté platiné, on imbibe de l'amianté bien effiloché avec une solution de chlorure de platine, additionnée de carbonate sodique jusqu'à réaction légèrement alcaline, puis on ajoute du formiate de sodium et on chauffe. La réduction étant achevée, on lave la masse jusqu'à élimination complète des matières salines et on la dessèche.

**Procédé de Ed. Wenmaekers.** — Ce procédé consiste à faire passer les gaz chargés d'acide sulfureux d'abord dans des appareils épurateurs et ensuite dans des conduits chauffés par ces mêmes gaz, formant des chambres de contact et renfermant, disposée dans des récipients appropriés, la matière destinée à effectuer la combinaison de l'anhydride sulfureux,  $\text{SO}^2$ , et de l'oxygène, l'anhydride sulfurique,  $\text{SO}^3$ , résultant de cette combinaison, étant condensé dans des tuyaux en grès, disposés en jeu d'orgue.

Les gaz chauds chargés d'acide sulfureux provenant des fours à pyrites et à blendes traversent d'abord le canal A (fig. 1028), dans lequel sont disposés des récipients contenant les matières destinées à effectuer la combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène. Après avoir abandonné une partie de leur chaleur en chauffant ces récipients, ils se rendent aux appareils de purification. Les gaz peuvent contenir comme impuretés de l'anhydride sulfurique, des anhydrides arsénieux, antimonieux et sélénieux, des poussières entraînées mécaniquement, dans lesquelles il peut y avoir du fer, du soufre, du zinc, du plomb, du thallium. Pour obtenir la condensation des anhydrides sulfurique et arsénieux, il faut que les gaz soient refroidis à

30° au moins, et à cet effet on les fait passer dans une série de colonnes en fonte (fig. 1029), formées chacune de deux pièces *d* et *c*, concentriques l'une à l'autre; les gaz traversent l'espace annulaire *a*, compris entre *d* et *c*, et y sont refroidis par l'air atmosphérique circulant autour de la pièce *d* et à l'intérieur de la pièce *c*, qui est pour cela ouverte à ses deux extrémités. Les gaz sortent de chacune des colonnes et se rendent à la partie inférieure d'une colonne contenant du coke. Le gaz en passant à travers ce dernier de bas en haut, y dépose l'acide sulfurique et la majeure partie de ses impuretés, dont le reste est enlevé dans une seconde colonne, au moyen de vapeur sous pression et de l'eau résultant de la condensation de celle-ci; le gaz passe enfin dans une autre colonne à coke, où il est dépouillé de son humidité par de l'acide sulfurique concentré, qui y est déversé sous forme de pluie à sa partie supérieure.

Ainsi purifié et desséché, le gaz se rend par le tube *G* dans les récipients *K* (fig. 1028), chauffés par les gaz sortant des fours de grillage. Dans ces récipients, la combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène s'effectue au contact d'amianté platiné ou d'un autre corps. Les gaz sortant de l'appareil formé par les récipients *K* échauffent ceux qui y rentrent. A cet effet, chacun des récipients est constitué par une caisse pourvue de cloisons horizontales *l, l*, sur lesquelles est placé de l'amianté platiné. Le gaz arrivant par *G* parcourt les méandres formés par les cloisons *l* et se trouve en contact sur tout son parcours avec l'amianté platiné déposé sur les cloisons. Le produit de la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène, l'anhydride sulfurique, sort par le tube *I*, qui passe à travers le tube *G*. Chacun des récipients *K* établis dans le conduit *A* est muni d'une porte de chargement *T*, permettant de remplacer la matière de contact et de nettoyer l'appareil. Un extracteur aspire les gaz des fours et des appareils d'épuration, pour les refouler dans les chambres de contact. La sortie des gaz de celles-ci est réglée au moyen d'un deuxième extracteur. Il faut, en tout cas, que la pression soit, dans l'appareil de contact, supérieure à la pression atmosphérique.

L'anhydride sulfurique sortant des chambres de contact par les tubes *I* est, comme on l'a déjà dit, condensé dans des tuyaux en grès disposés en jeu d'orgue.

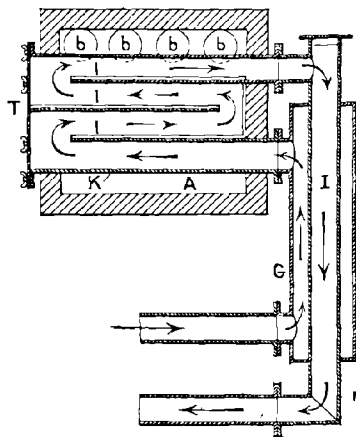


Fig. 1028. — Fabrication de l'anhydride sulfurique par le procédé Wenmaekers; chambre de contact.

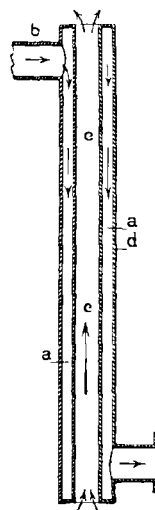


Fig. 1029. — Fabrication de l'anhydride sulfurique par le procédé Wenmaekers; colonne de refroidissement des gaz.

Afin d'arriver à une purification complète des gaz chargés d'acide sulfureux, ce qui a une très grande importance et est difficile à obtenir par le lavage à l'eau et à la vapeur, la Société LA MÉTALLURGIE NOUVELLE (1902) remplace ce lavage par la dissolution systématique dans l'eau de l'anhydride sulfureux, qui est ainsi séparé des gaz inertes et des impuretés solides ou gazeuses qui l'accompagnent. L'anhydride sulfureux est ensuite extrait de sa solution à l'état presque chimiquement pur, puis mélangé avec la quantité d'air nécessaire pour sa transformation intégrale en anhydride sulfurique; le mélange est alors envoyé dans les appareils de contact.

Suivant E. DE HAËN (1901), l'emploi de l'acide *vanadique* comme matière de contact, à la place du platine ou de la cendre de pyrite (peroxyde de fer), donnerait d'excellents résultats; ce corps aurait sur le platine l'avantage d'être beaucoup moins cher<sup>1</sup> et sur le peroxyde de fer celui de permettre l'emploi d'appareils beaucoup plus petits et fonctionnant par suite avec une plus grande sécurité. Pour préparer cette masse de contact, on imprègne de l'amiante avec une solution de *vanadate d'ammonium*, puis on la dessèche complètement. En faisant passer sur de l'amiante ainsi préparé le mélange gazeux, il est transformé en anhydride sulfurique environ 84 p. 100 de l'acide sulfureux, si l'on a soin de maintenir la température de la masse du contact à 465° environ.

D'après R. KNIETSCH (1902), la formation de l'anhydride sulfurique par le procédé de contact est d'autant plus facile à réaliser que le mélange gazeux renferme une plus forte proportion d'oxygène par rapport à la quantité de gaz sulfureux qu'il contient. (L'azote n'a aucune influence sur la réaction.) Il résulte de là que l'équation  $\text{SO}^2 + \text{O} = \text{SO}^3$  n'est pas l'expression exacte de la composition du mélange gazeux le plus favorable<sup>2</sup>; il serait donc préférable d'écrire  $2\text{SO}^2 + n\text{O}^2 = 2\text{SO}^3 + (n - 1)\text{O}^2$ , équation dans laquelle  $n$  ne doit pas être plus petit que 2.

#### FABRICATION DE L'ACIDE AZOTIQUE

**Appareil de Valentiner** (t. I, p. 777). — Tel qu'il est employé dans la fabrique de l'État, à Angoulême, cet appareil se compose, d'après la description qui en a été donnée par BRULEY (1901), d'une cornue, d'une pompe à vide et d'une batterie de condensateurs consistant en serpentins refroidisseurs en grès et touries, avec vases absorbants à l'extrémité, afin de rendre les gaz incapables d'endommager la pompe à vide.

L'appareil est représenté en plan par la figure 1030. *a* est la cornue, *b* une petite tourie destinée à retenir le bisulfate entraîné, *c* le premier serpentín; ce dernier peut être mis en communication, par le robinet à trois voies *d*, soit avec la tourie *e*, soit avec la tourie *f*; les deux touries communiquent par des coudes avec la petite tourie *g* et celle-ci avec le serpentín *h*. Derrière ce dernier, on place six petites touries. La première, *i*, reçoit l'acide du serpentín *h*; dans la troisième, *k*, on fait pénétrer un barboteur en grès, afin de forcer le gaz à traverser 400 mm. d'eau; un barboteur semblable débouche également dans la cinquième, *m*, remplie d'une

1. Depuis la découverte toute récente, aux États-Unis, de gisements puissants de minerai de vanadium, on peut se procurer l'acide vanadique à un prix peu élevé.

2. Voy. t. I, p. 580.

solution de chaux. Depuis quelque temps, on charge les touries *k* et *m* avec une solution de soude caustique, parce qu'on a reconnu que l'eau et la solution de chaux étaient insuffisantes. Les touries *n*, *j* et *l* empêchent l'acide de retourner, dans le cas où la pompe à vide serait arrêtée. La tourie *n* est en communication directe avec la pompe, au moyen du tube *t*. Toutes les touries sont pourvues de robinets pour l'introduction de air et la vidange de l'acide. La pompe à vide est à double effet avec injection d'eau; elle a un cylindre de 300 mm., une course de 400 mm., et elle fait 45 à 50 révolutions par minute. Théoriquement, il faut pour l'actionner 4 chevaux, avec un vide de 650 mm.; mais dans la pratique on emploie une machine de 5 à 6 chevaux. La manipulation de l'appareil est un peu compliquée, parce que, pendant que l'acide coule dans la première tourie *e*, la seconde *f* doit être fermée et *vice versa*; si, d'autre part, on décharge une des touries, il faut ouvrir le robinet à air et ensuite le robinet de vidange.

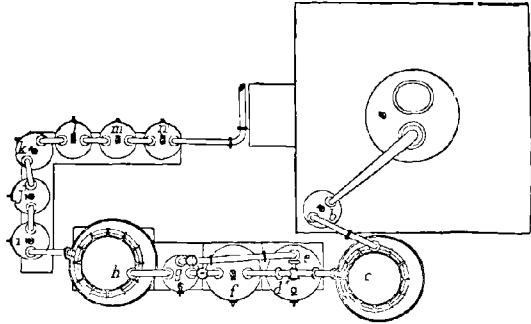


Fig. 1030. — Appareil de Valentiner pour la préparation de l'acide azotique (usine d'Angoulême).

On ne fabrique dans l'usine d'Angoulême que de l'acide azotique à 47° B. (= 87,15 p. 100 HAzO<sup>3</sup>). La charge est de 800 kg. d'azotate de sodium à 95-96 p. 100 et 1100 kg. d'acide sulfurique à 65°,6 B. (= 92-93 p. 100 H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>) ou 137,5 kg. d'acide sulfurique pour 100 kg. d'azotate.

**Procédé de Uebel.** — Ce procédé, employé depuis peu de temps par la RHENANIA (voy. t. I, p. 779), est basé sur le principe suivant : Si l'on chauffe à 300° du bisulfate de sodium et de l'acide sulfurique dilué, il ne se dégage que de l'eau et les polysulfates qui se forment peuvent remplacer l'acide sulfurique pour la décomposition du salpêtre. L'appareil employé pour l'application de ce principe est disposé de façon qu'en laissant couler du bisulfate de sodium renfermant de l'eau et de petites quantités d'acide azotique (c'est-à-dire du bisulfate dont l'acide n'a distillé qu'à basse température) dans une seconde chaudière contenant du bisulfate chauffé à 300°, les derniers restes d'acide azotique sont complètement expulsés, sans production de mousse. On peut rendre l'opération continue en juxtaposant deux appareils pour la décomposition du salpêtre et les faisant communiquer avec le tuyau conduisant au condensateur; on les charge alternativement et on les décharge dans une chaudière inférieure. Un pareil dispositif est représenté par les figures 1031 à 1033.

Les deux chaudières A et A' établies sur le même plan sont alternativement chargées de salpêtre et, si l'on doit fabriquer de l'acide concentré, de polysulfate; elles sont ensuite chauffées. Lorsqu'on a expulsé la plus grande partie de l'acide azotique, on écoule le contenu de la chaudière dans la chaudière inférieure B, qui contient toujours du bisulfate chauffé et d'où se dégage le reste de l'acide azotique. Le bisulfate de cette dernière chaudière est ensuite écoulé dans le récipient en fonte C, renfermant de l'acide sulfurique en proportion convenable et également porté à une

température élevée. L'eau d'hydratation de l'acide se dégage à l'état de vapeurs qui sont aspirées au moyen d'un ventilateur. La moitié du polysulfate formé est retournée dans la chaudière supérieure, afin de décomposer une nouvelle charge de salpêtre. Si l'on n'a pas en vue d'autre application du polysulfate en excès, on ne traite que la moitié du bisulfate de la chaudière B par l'acide sulfurique, on évacue

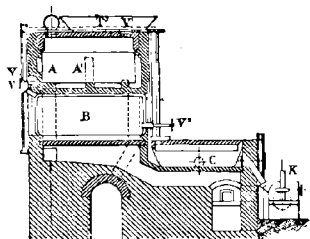


Fig. 1031. — Appareil de Uebel pour la préparation de l'acide azotique; coupe longitudinale.

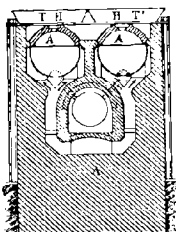


Fig. 1032. — Appareil de Uebel; coupe transversale.

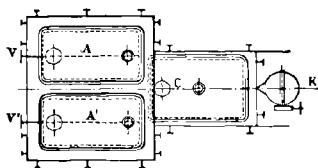


Fig. 1033. — Appareil de Uebel; coupe horizontale.

à part l'autre moitié et on l'emploie ou on le vend comme bisulfate. Un foyer chauffe d'abord le récipient C, puis la chaudière B, lesquels sont protégés du contact direct de la flamme par des voûtes réfractaires. Les gaz circulent autour de la chaudière A ou A', qui servent à la première décomposition du salpêtre, et leur température est ainsi portée à 170-200°. L'orifice par lequel le contenu de B est évacué dans C est muni de l'obturateur V'' et il est disposé de façon qu'il reste toujours dans la chaudière B une couche de bisulfate. Le bisulfate du récipient C est maintenu à une température de 280 à 300°, afin d'expulser les dernières traces d'eau et d'acide du contenu de la chaudière supérieure, qui s'y écoulent et d'atteindre la température de déshydratation du polysulfate à former.

L'opération est conduite de la manière suivante : Le foyer étant mis en marche, on charge une des chaudières supérieures, A, par exemple, avec 400 kg. de salpêtre préalablement desséché dans la cuvette T. Le chargement se fait par l'ouverture H, munie d'une bonne fermeture, que rend hermétique la couche de salpêtre qui la recouvre. On introduit ensuite le polysulfate contenu dans la trémie K au moyen d'un élévateur. Comme, pour la mise en marche, on n'a pas de polysulfate, on le remplace par de l'acide sulfurique. L'introduction du polysulfate chauffé à 110-150° ne doit se faire que peu à peu, afin d'éviter une

distillation trop rapide de l'acide azotique. Lorsque le contenu de la chaudière A a atteint la température de 170°, la majeure partie de l'acide azotique est expulsée, et la masse fondue, très fluide, n'en renferme plus qu'une faible quantité, ainsi que de l'eau en proportion variable, suivant le degré de dessiccation du salpêtre et l'hydratation du polysulfate. On fait alors écouler lentement cette masse dans la chaudière B par le trou de vidange V. Les dernières traces d'acide azotique sont ainsi expulsées sans qu'il se produise de mousse. La chaudière B reste dans cet état jusqu'à ce que le contenu de A', chargé entre temps, soit prêt à y être écoulé, cela dans trois heures et demie et quatre heures. On décharge alors le contenu de B dans C, où s'écoulent aussi de l'acide sulfurique à 60° B. La chaudière B est alors prête à recevoir le contenu de A'. Une fois une chaudière supérieure vidée, on la laisse refroidir. Puis



on fait passer le polysulfate dans la trémie K, qui peut être déplacée de façon à arriver au niveau de l'orifice inférieur de charge des chaudières A et A'.

L'opération marche ainsi d'une façon continue, les chaudières étant chargées alternativement, toutes les quatre heures environ, de salpêtre et de polysulfate. On peut, de la même façon et avec la même économie de combustible, se servir d'acide sulfurique au lieu de polysulfate pour décomposer le salpêtre; c'est ce que l'on fera, si l'on ne veut pas obtenir d'acide azotique très concentré, ou si, comme cela a lieu avec le procédé de contact, l'acide sulfurique concentré n'est pas plus cher que l'acide dilué. Dans ce cas, on supprime la chaudière C, si l'on n'a pas prévu une application spéciale du bisulfate.



# TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME SECOND

## CHAPITRE V

### VERRE, POTERIES, PLÂTRE, CHAUX, MORTIERS, ET CIMENTS

(PAGES 1 A 458)

Fabrication du verre, 4. — Historique, 4. — Composition, 2. — Solubilité, 7. — Dévitrification, 9. — Verres colorés, 10. — Matières premières de la fabrication du verre, 15. — Crènesets de verrerie, 16. — Fours à verre, 17. — Fusion du verre, 29. — Défauts du verre, 30. — Classification des verres, 31. — Verre soluble, 31. — Stéréochromie, 32. — *Verre à vitres*, 33. — Outils du verrier, 33. — Verre en plateaux, 34. — Verre en manchons, 35. — *Verre à glaces*, 40 (polissage et étamage des glaces, 43). — Glaces argentées, 43. — Glaces platinées, 44. — Dorure du verre, 44. — *Verre creux*, 44. — Fabrication des bouteilles, 45, des ballons, des gobelets, des tubes et des baguettes de verre, 48. — Fabrication des objets de verre par moulage, 48. — Verre trempé, 49. — Verre mixte, 50. — *Verre plombeux. cristal*, 51. — Taille du cristal, 51. — *Verre d'optique*, 52. — *Strass*, 54. — *Verres colorés*, 55. — Hématinone, 56. — Aventurine, 56. — Verre satin, 58. — Verre nacré, 58. — Peinture sur verre, 58. — Émail, 60. — Verre opale et verre d'albâtre, 60. — Verre de cryolithe, 61. — Verre mousseline, 62. — Verre agate et verre craquelé, 62. — Verre irisé, 63. — Verre incrusté, 63. — Verre filigrané, 63. — Millefiori, 63. — Perles de verre, 64. — Gravure sur verre, 65 (préparation de l'acide fluorhydrique, 66). — Gravure du verre au moyen du sable, 67. — Emaillage du fer, 68.

Céramique ou fabrication des poteries, 71. — *Notions générales sur les argiles*, 71. — Formation de l'argile, 71. — Propriétés de l'argile, 74. — Manière dont les argiles se comportent lorsqu'on les travaille, 74. — Colorations des argiles au feu, 76. — Efflorescences, 76. — Résistance au feu, 78. — *Fabrication des poteries*, 82. — Historique, 82. — Classification des poteries, 84. — Porcelaine dure, 86 (préparation des pâtes, 86; façonnage, 89; séchage des objets, 91; glaçures et leurs défauts, 91; lustres et flowing colours, 95; cazettes, 95; cuisson de la porcelaine, 96; défaut de la pâte de la porcelaine, 98; peinture sur porcelaine, 98; dorure, argenture et platinage de la porcelaine, lithophanies et lithoponies, 101). — Porcelaine tendre française, 101. — Porcelaine tendre anglaise, 103. — *Parian* et *carrara*, 104. — Fabrication de la porcelaine en Chine, 104. — Poteries de grès ou grès-cérames, 106 (caractères et composition de la pâte des poteries de grès, 106; four à cuire le grès, 108). — Poteries vernies, 109. — Faïence, 110 (historique, 110; composition de la pâte des faïences, façonnage, 110; cuisson de la faïence, 112; mise en glaçure et décoration, 115). — Vases étrusques et poteries de Delft, 119. — Pipes de terre, 119. —

Alcarrazas, 119. — Poterie commune, 120. — Fabrication des briques, des tuiles, des carreaux et des tuyaux, 121. — Terre cuite, 121. — Briques, 121. — Briqueteries de campagne, 128. — Tuiles et carreaux, 128. — Résistance des briques à la gelée, 129. — Briques creuses et tuyaux d'argile, 130. — Briques réfractaires, 130. — Briques résistant aux alcalis et aux sulfures alcalins en fusion, 132. — Creusets, 133.

**Gypse et plâtre**, 134. — Gypse ou pierre à plâtre, 134. — Plâtre, 134. — Usage du gypse et du plâtre, 135. — Durcissement du plâtre, 136.

**Chaux**, 137. — État naturel de la chaux, 137. — Cuisson de la pierre à chaux, 137. — Propriétés et usages de la chaux, 141.

**Mortiers et ciments**, 142. — Classification, 142. — Mortier aérien, 143. — Chaux et mortiers hydrauliques, 144. — Ciment romain, 146. — Ciment de Portland, 147. — Béton, 151. — Durcissement du ciment, 151. — Essai des ciments, 154. — Matières pouzzolaniques, 156. — Ciment de pouzzolane, 157. — Ciments mixtes, 158.

## CHAPITRE VI

### PRÉPARATIONS ORGANIQUES

(PAGES 159 A 256)

**Distillation du bois**, 159. — Appareils distillatoires, 159. — Réfrigérants, 163. — Distillation de l'acide pyroligneux brut, 164.

**Alcools et produits dérivés**, 168. — Alcool méthylique, 168. — Alcool éthylique, 170. — Chloroforme, 172. — Iodoforme, 174. — Hydrate de chloral, 174. — Ether ordinaire, 174. — Ether chlorhydrique, 177. — Ether acétique, 177. — Ether méthylchlorhydrique ou chlorure de méthyle, 178. — Aldéhyde, 179. — Alcool isopropylique et pinacone, 179.

**Acides organiques**. — Acide acétique et vinaigre, 180. — Acide formique et aldéhyde formique, 186. — Acétone, 187. — Acide butyrique, 189. — Ether butyrique, 198. — Acide valérianique, 190. — Acide oxalique, 190. — Acide lactique, 191. — Acide tartrique, 191. — Acide citrique, 194. — Tanin, 195.

**Combinaisons du cyanogène**, 196. — Prussiate jaune de potasse, 196. — Prussiate rouge de potasse, 197. — Cyanure de potassium, 202. — Bleu de Prusse, bleu de Turnbull, 205. — Statistique, 205.

**Traitement du goudron de houille**, 205. — Généralités, 206. — Distillation du goudron, 207. — Huile légère, 215. — Phénol ou acide phénique, 219. — Naphthaline, 220. — Anthracène, 253. — Schéma de la distillation du goudron de houille, 224.

**Dérivés du benzène, du toluène, etc.**, 222. — Chlorure de benzyle, 225. — Nitrobenzène, 225. — Aniline, 226. — Nitraniline, 226. — Benzidine, 226. — Benzaldéhyde, 226. — Nitrobenzaldéhyde, 227. — Acide benzoïque, 227. — Phénylèndiamine, 227. — Diphenylamine, 227. — Diméthylaniline, 227. — Résorcine, 257. — Acide sulfanilique, 230. — Préparation des dérivés du benzène, du toluène, etc., au moyen de l'électricité, 230.

**Dérivés du phénol**, 234. — Nitrophénols, 234. — Amidophénols, 235. — Acide salicylique, 235.

**Dérivés de la naphthaline et de l'anthracène**, 236. — Nitronaphthaline, 236. —  $\alpha$ -naphtylamine, 237. —  $\beta$ -amidoazonaphthaline, 238. —  $\alpha$  et  $\beta$ -naphols, 239. — Acides naphthaline-sulfoniques, naphthaline-disulfoniques, naphtylamine-sulfoniques et naphtol-sulfoniques, 239. — Acide phtalique, 241. — Acide anthranilique, 241. — Dichloranthracène, 241. — Anthraquinone, 242.

**Médicaments**, 242. — Alcaloïdes, 242. — Salols, 243. — Salophène, phénacétine, méthacétine, antifebrine, exalgine, 244. — Antipyrine, 244. — Saccharine et dulcine, 245. — Sérums, 246. — Hémoglobine, 246. — Ferro-hémol, 246.

**Huiles essentielles et parfums**, 247. — Extraction des essences, 247. — Composition des essences, 250. — Parfums artificiels, 252. — Essences de fruits, 256.

## CHAPITRE VII

## MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES

(PAGES 257 A 339)

**Matières colorantes naturelles**, 257. — Pourpre antique, 257. — Cochenille, 257. — Lac-dye, 258. — Jaune indien, 258. — Orseille et persio, 258. — Tournesol, 258. — Bois de teinture, 259. — Cachou, 260. — Quercitron, 260. — Gaude, 260. — Indigo, 260. — Garance, 262. — Curcuma, 263. — Carthame, 263. — Rocou, 263. — Graines jaunes, 264.

**Matières colorantes dérivées du goudron de houille**, 264. — Généralités, 264. — Fuchsine, 265. — Bleu d'aniline, 272. — Violet d'aniline, 273. — Violet de méthyle, 273. — Noir d'aniline, 275. — Vert malachite, 275. — Vert brillant, 281. — Vert acide, 282. — Couleurs de fluorescéine (Éosines), 285. — Éosine B, 287. — Éosine A extra et éosine B à reflet rouge, 289. — Éosine orangée, 290. — Éthyléosine, 292. — Érythrine, phloxine, cyanosine, etc., 297. — Rhodamines, 298. — Rosamines, 299. — Auramines, 300. — Indigo artificiel, 302. — Indamine, 304. — Indophénol, 305. — Oxazines et oxazones, 305. — Bleu nouveau, muscarine, bleu de Nil, 305. — Indazine, 305. — Gallocyanine, 305. — Eurhodine, 306. — Indulines, 306. — Safranines, 307. — Rouge de naphthaline, violet et bleu de naphthyle, 308. — Rosinduline et phénylrosinduline, 309. — Couleurs d'acridine, 309. — Flavéosine, 310. — Couleurs de quinoléine, 310. — Aurine, 310. — Acide rosolique, 310. — Combinaisons nitrées, 311. — Alizarine et dérivés, 312. — **Matières colorantes azoïques**, 314. — Bleu de méthylène, 325. — Violet de Lauth, 329. — Primuline, 330. — Canarine, 331. — Noir immédiat, 332.

**Autres matières colorantes organiques**, 335. — Galléine, 335. — Céruléine, 335. — Calloflavine, 335. — Styrogallol, 336. — Tartrazine, 336. — Rhodamine succinique, 337. — Noir de fumée, 337. — Essai des matières colorantes, 338.

## CHAPITRE VIII

FIBRES TEXTILES, TEINTURE ET IMPRESSION  
DES FILS ET DES TISSUS, FABRICATION DU PAPIER

(PAGES 340 A 508)

**Laine**, 340. — Origine et caractères de la laine, 340. — Désuintage, épauillage et ensimage de la laine, 343. — Laine artificielle, 345. — Statistique, 345.

**Soie**, 345. — Origine de la soie, 345. — Sériciculture, 346. — Composition chimique de la soie, 348. — Préparation de la soie, 348. — Titrage et conditionnement de la soie, 350. — Décreusage de la soie, 350. — Soie marine, 354. — Statistique, 354. — Caractères microscopiques de la soie, sa distinction d'avec les autres fibres, 354.

**Lin et chanvre**, 355. — Lin, 355. — Chanvre, 357.

**Coton**, 358. — Origine du coton, 358. — Caractères microscopiques, 359. — Statistique, 359.

**Autres fibres végétales**, 359. — Ortie, chinagrass, 359. — Jute, chanvre de Bombay, chanvre de Chine, 360. — Chanvre du Bengale, chanvre des Alléghanys, lin de la Nouvelle-Zélande, chanvre des Indiens, chanvre de Manille, chanvre d'ananas, pikaba, 361. — Gelsolino, kapok, alfa, coir, 362.

**Soie artificielle**, 362. — Procédé de Chardonnet, 362. — Procédé de Lehner, 367. — Procédé Langhans, 368. — Procédé Pauly-Fremery-Urban, 368. — Viscose, 371. — Soie vanduara, 371. — Propriétés de la soie artificielle, 371. — Teinture de la soie artificielle, 372.

**Blanchiment**, 373. — Blanchiment sur gazon, 373, — par l'ozone, 373, — par le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde de sodium, 374, — au chlore, 374, — par l'acide sulfureux, l'hydrosulfite de soude, 378, — le permanganate de potassium, 379. — Blanchiment du coton, 379. — Blanchiment du lin et du jute, 383. — Blanchiment de la soie, 383. — Blanchiment de la laine, 384.

**Merцерisage**, 384. — Procédé Thomas et Prévost, 385. — Procédé J. Kleinewefer, 389. — Appareil de Haubold, 390. — Procédé des fabriques Bayer, 392. — Crépage, 394.

**Mordants**, 394. — Chlorage de la laine, 395. — Laine soyeuse, 396. — Mordants alumineux, 397. — Mordants de fer, 398. — Mordants de chrome, 399. — Mordants d'étain, 401. — Mordants d'antimoine, 402. — Mordants tanniques, 402. — Huile pour rouge turc, 402. — Acide lactique et lactates, 404.

**Appareils pour la teinture et l'impression des tissus**, 405. — Appareils à teindre et à mordancer, 405. — Machines à imprimer, 414.

**Teinture**, 416. — Théorie de la teinture, 416. — Différents modes de teinture, 418. — Teinture au moyen des matières colorantes sulfurées, 420. — Teinture en indigo, 427. — Teinture de la laine, 432. — Teinture de la soie, 440. — Teinture du coton, 445.

**Impression des tissus**, 457. — Impression en indigo, 458. — Noir d'aniline, 465. — Couleurs glacées, 466. — Autres couleurs d'impression, 471. — Impression sur laine, 475. — Impression de la soie, 476. — Essais des tissus teints et imprimés, 477.

**Apprêt**, 479. — Gommage, 479. — Matières employées pour l'apprêt, 480.

**Fabrication du papier**, 483. — Historique, 483. — Matières premières de la fabrication du papier, 484. — Fabrication du papier blanc, 492. — Blanchiment de la demi-pâte, 494. — Préparation de la pâte ou raffiné, 496. — Confection des feuilles de papier par travail manuel, 497. — Fabrication du papier à la mécanique, 498. — Essai du papier, 501. — Papier à filtrer, 502. — Carton, 503. — Papier parchemin, 503. — Papiers colorés, 505. — Statistique de la production du papier, 507. — Encre, 507.

## CHAPITRE IX

### HYDRATES DE CARBONE, SUBSTANCES ALIMENTAIRES

(PAGES 509 A 600)

**Amidon et féculé**, 509. — Généralités, 509. — Féculé de pommes de terre, 510. — Amidon de froment, 512. — Amidon de riz, 514. — Amidon de maïs, 516. — Usages de l'amidon, 518. — Amidons de marrons d'Inde et de manioc, arrow-root, etc., 518.

**Dextrine**, 519. — Propriétés de la dextrine, 519. — Préparation de la dextrine, 520. — Usages de la dextrine, 521.

**Dextrose**, 521. — Préparation de la dextrose, 521. — Usages de la dextrose, 525. — Sucre interverti, 525.

**Maltose**, 525. — Préparation, 525.

**Sucre de betteraves**, 526. — Historique, 526. — Betterave à sucre, 527. — Fabrication du sucre avec les betteraves, 528. — Lavage des betteraves, 528. — Extraction du jus des betteraves, 529. — Épuration du jus, 536 (préparation de la chaux et de l'acide carbonique, 537; défécation, 539; première carbonatation, 540; deuxième carbonatation, 541; traitement du jus par la chaux sèche, 541; carbonatation continue, 543; emploi de la baryte, 544; traitement du jus par l'acide sulfureux, 544; filtration des jus troubles de première et de seconde carbonatation, 544; filtres-presses, 544; filtres mécaniques, 547; autres procédés d'épuration des jus, 549). — Évaporation du jus et filtration du sirop, 549. — Cuite du sirop filtré, 555. — Séparation du sucre et du sirop; travail des bas-produits, 559. — Raffinage du sucre, 563. — Utilisation des bas-produits du raffinage, 567. — Raffinage en fabrique, 568. — Sucre candi, 569. — Traitement des mélasses de betteraves, 570. — Statistique, 574.

**Sucre de cannes**, 575. — Historique, 575. — Canne à sucre, 576. — Fabrication du sucre de cannes brut, 576. — Statistique, 580

- Sucres d'érable, de palmier et de sorgho; sucre de lait, 581.**  
**Pain, 582.** — Préparation du pain, 583. — Succédanés du ferment pour la fermentation panaiire, 586. — Composition du pain, 587.  
**Lait, beurre et fromage, 588.** — Lait, 588. — Beurre, 590. — Fromage, 593.  
**Viande, 594.** — Extrait de viande, 594. — Conservation de la viande, 595.  
**Aliments concentrés, 597.**

## CHAPITRE X

## INDUSTRIES DES FERMENTATIONS

(PAGES 601 A 742)

**Fermentation et levure, 601.** — Différentes espèces de levures, 601. — Préparation de la levure pure, 601. — Levure pressée, 611.

**Préparation du vin, 613.** — La vigne et le raisin, 613. — Foulage des raisins, 614. — Fermentation du moût, 614. — Décuvage, pressurage et soutirage du vin, 617. — Composition du vin, 618. — Maladies du vin, 620. — Mutage des vins, 626. — Pasteurisation des vins, 626. — Collage et plâtrage du vin, 629. — Résidu de la préparation du vin, 630. — Fabrication des vins mousseux, 631. — Amélioration du moût et du vin, 635. — Statistique, 635. — Cidre, poiré et autres vins de fruits, 636.

**Fabrication de la bière, 638.** — Historique, 638. — Matières premières de la fabrication de la bière, 639. — Préparation du malt, 644. — Mouillage de l'orge, 645. — Germination de l'orge mouillée, 645. — Dessiccation ou touraillage de l'orge germée, 649. — Préparation du moût, 660. — Mouture ou concassage du malt, 660. — Démélage ou brassage, 660 (cuves-matières, 661; méthode par infusion, 662; méthode par décoction, 663; chauffage à la vapeur, 668). — Cuisson et houblonnage du malt, 670. — Refroidissement du moût, 673. — Fermentation du moût, 675. — Fermentation avec dépôt, 676. — Fermentation complémentaire, 680. — Conservation de la bière, 681. — Bières anglaises, 681. — Bière blanche de Berlin, 685. — Lambic, faro, bière de Mars, 687. — Bière de riz, 688. — Composition de la bière, 688. — Essai de la bière, 689. — Analyses de bières, 690. — Produits secondaires et déchets des brasseries, 692. — Statistique, 693.

**Fabrication de l'alcool, 693.** — Préparation du liquide vineux avec les matières amy-lacées, 694. — Travail des grains, 694. — Travail des pommes de terre, 700. — Travail des matières amy-lacées au moyen des moisissures; procédé Collette et Boidin, 704. — Préparation du liquide vineux avec les matières sucrées, 708 : — Betteraves, 708. — Topi-nambours, 710. — Résidu des sucreries, 710. — Liquide contenant de l'alcool tout formé (vin, lie de vin, cidre, etc.), 712. — Distillation du liquide vineux, 714. — Généralités, 714. — Appareils distillatoires, 715. — Appareils de Siemens, 716; de Pampe, 718; de Slavicek, 718; d'Ilgès, 718; d'Egrot, 720; de Savalle, 721; de Barbet, 728. — Purification ou raffinage de l'alcool brut, 728. — Rectification, 730; filtration sur le charbon, 736. — Composition du cognac, du rhum et autres eaux-de-vie, 739. — Résidus des distilleries, 740. — Statistique, 741.

## CHAPITRE XI

## INDUSTRIES DIVERSES

(PAGES 743 A 835)

**Tannage des peaux, 743.** — Généralités, 743. — Tannage au tan, 743. — Matières tan-nantes, 743. — Des peaux, 748. — Tannage, 749. — Corroyage des peaux tannées, 753. — Cuir de Russie, 756. — Maroquin, 756. — Cuir de Cordoue, cuir danois, 757. — Mégis-

serie, 757. — Mégisserie commune, 757. — Hongroyage, 758. — Cuir pour gants, 758. — Tannage au fer, 759. — Tannage au chrome, 759. — Chamoiserie, 759. — Fabrication du cuir chamoisé, 759. — Parchemin, 763. — Chagrin, 763.

**Fabrication de la colle**, 763. — Colle de peau, 764. — Colle d'os, 765. — Colle liquide, 766. — Colle de poisson, 766.

**Travail des os**, 766. — Dégraissage des os, 767. — Charbon d'os ou noir animal, 768.

**Matières grasses**, 768. — Matières grasses animales, 769. — Matières grasses végétales, 772. — Cires, 775. — Matières lubrifiantes, 776.

**Vernis**, 777. — Vernis d'huile, 777. — Vernis proprement dits, 780. — Couleurs de résinates, 782.

**Acide stéarique**, 783. — Saponification calcaire, 783. — Saponification sulfurique suivie de distillation, 787. — Saponification par la vapeur d'eau sous haute pression, 794. — Cristallisation et pressage des acides gras, 794. — Traitement de l'acide oléique, 797.

**Glycérine**, 800. — Extraction de la glycérine des résidus des stéarinerie, 801. — Extraction de la glycérine des lessives des savonneries, 802.

**Fabrication des savons**, 808. — Généralités, 808. — Savons mous, 809. — Savons durs à base de soude, 812. — Savon de Marseille, 812. — Savon de suif, 814. — Savons résineux, 815. — Savons d'acide oléique, 816. — Savons brassés, 817. — Fabrication des savons en vase clos avec extraction de la glycérine, 818. — Savons de toilette, 821. — Action des savons, 822.

**Tabac**, 822. — Fabrication du tabac, 822.

**Caoutchouc**, 825. — Préparation du caoutchouc, 825. — Composition et propriétés du caoutchouc, 827. — Travail du caoutchouc brut, 827.

**Gutta-percha et balata. Celluloïde**, 831. — Gutta-percha, 831. — Balata, 832. — Celluloïde, 832.

**Conservation du bois**, 833. — Généralités, 833. — Conservation du bois par imprégnation, 833.

## ADDITIONS

(PAGES 837 A 862)

**Combustibles gazeux**, 837. — Gaz à l'eau; procédé Dellwik-Fleischer, 837. — Gaz Riché, 839.

**Pétrole**, 843. — Procédé Ragosine pour la distillation du pétrole brut et des résidus de pétrole, 843.

**Éclairage électrique**, 845. — Lampe à incandescence de Nernst, 845.

**Fer**, 845. — Extraction du fer au moyen de l'électricité, 845. — Affinage de la fonte et fabrication de l'acier d'après le procédé Martin-Siemens, 847.

**Manganèse**, 851. — Préparation du ferro-manganèse au four électrique, 851.

**Silicium et ferro-silicium**, 851. — Silicium, 851. — Ferro-silicium, 852.

**Fabrication de l'acide sulfurique anhydre**, 852. — Procédé de la Badische Anilin und Soda Fabrik, 853. — Procédé de Wenmaekers, 856.

**Fabrication de l'acide azotique**, 858. — Appareil de Valentiner, 858. — Procédé de Uebel, 859.



## TABLE ALPHABÉTIQUE

Les chiffres romains indiquent le volume, les chiffres arabes la page.

A	Acide	Acier de fonte et fer ductile,
Abstrich, I, 365, 369, 371, 378.	— naphthylamine-sulfonique, II, 239.	— I, 286.
Acéscence des vins, II, 623.	— nitrotoluène-sulfonique, II, 239.	— de Glisenti, I, 286.
Acetanilide, II, 226.	— oleique, II, 797.	— au manganèse, I, 304.
Acétate d'aluminium, I, 861; II, 397.	— oxalique, II, 190.	— au molybdène, I, 305.
— de chaux, II, 166, 180.	— phénique, II, 219.	— naturel, I, 285.
— de cuivre, I, 880.	— phtalique, II, 141.	— au nickel, I, 304.
— de plomb, I, 888.	— picrique, I, 807; II, 234.	— puddle, I, 285.
— de sodium, II, 181.	— pyrologneux, II, 158.	— au silicium, I, 305.
Acétone, II, 187.	— — distillation, II, 168.	— soudage, I, 286.
Acétylène, I, 133.	— pyrosulfurique, I, 543.	— teneur en carbone, I, 287.
— dissous, I, 140.	— rosolique, II, 310.	— au tungstène, I, 305.
— liquide, I, 140.	— rubérythrique, II, 262.	— au vanadium, I, 305.
Acétylite, I, 137.	— salicylique, II, 235.	Acné chlorique, I, 746.
Acide acétique, II, 180.	— stéarique, II, 783.	Adambier, II, 668.
— — cristallisable, II, 181.	— sulfanilique, II, 320.	Affinage de la fonte, I, 263, 264, 269, 275, 276, 279; II, 847.
— anthranilique, II, 236, 241.	— sulfindigotique, II, 432.	Affinage de l'or, I, 407, 408, 409, 410.
— arsenieux, I, 439; II, 15.	— sulfureux, I, 532.	Aigue-marine, II, 54.
— arsenique, I, 438, 873.	— — liquide, I, 539.	Air liquide, I, 929.
— azotique, I, 775, 780; II, 858.	— sulfurique anhydre, I, 578; II, 583.	Alambics, II, 715.
— azotique concentré, I, 777, 779.	— sulfurique fumant, I, 542.	Albradium, I, 484.
— azotique fumant, I, 781.	— sulfurique ordinaire, I, 543.	Albumoses, II, 597, 599.
— benzoïque, II, 227.	— tannique, II, 195.	Alcalimétrie, I, 634.
— borique, I, 485; II, 537.	— tartrique, II, 191.	Alcalis, préparation électrolytique, I, 720.
— borylsulfurique, II, 396.	— trinitrobenzoïque, I, 807.	Alcaloïdes, II, 242.
— butyrique, II, 189.	— valérianique, II, 190.	Alcool, II, 170.
— carbonique, II, 220.	— vanadique, II, 858.	— de betteraves, II, 708.
— carbonique liquide, I, 924.	Acidité des vins, II, 623.	— de bois, II, 703.
— carminique, II, 256.	— de la bière, II, 689.	— de cerises, II, 712.
— chlorhydrique, I, 683.	Acier, I, 285.	— dénaturation, II, 171, 172.
— citrique, II, 194.	— d'affinage, I, 285; II, 847.	— éthylique, II, 170.
— diazosulfonique, I, 808.	— analyse; I, 251.	— fabrication, II, 693.
— fluorhydrique, II, 66.	— brut, I, 285.	— de figues, II, 712.
— formique, II, 184.	— de carburation, I, 285.	— filtration sur le charbon, II, 736.
— lactique, II, 191, 404.	— de cémentation, I, 285.	— de grains, II, 694, 697, 704.
— morintanique, II, 260.	— chromé, I, 305.	— isopropylique, II, 179.
— naphthaline-sulfonique, II, 239.	— à ciseaux, I, 286.	— de manioc, II, 703.
— naphthol-sulfonique, II, 239.	— composition, I, 299.	— de mélasses de betteraves, II, 711.
	— corroyé, I, 285.	— de mélasses de cannes, II, 710.
	— damassé, I, 299.	
	— fondu, I, 285, 286.	

- Alcool méthylique**, II, 168.  
 — de pommes de terre, II, 700.  
 — production, II, 744.  
 — de prunes, II, 742.  
 — préparation par les moisissures, II, 714.  
 — raffinage, II, 729.  
 — rectification, II, 730, 734.  
 — de topinambours, II, 710.  
 — de vin, II, 742.  
**Aldéhyde**, II, 179.  
 — anisique, II, 252.  
 — cinnamique, II, 250.  
 — cuminique, II, 250.  
 — formique, II, 186.  
 — salicylique, II, 250.  
**Ale**, II, 681.  
**Alfa**, II, 362.  
**Alfénide**, I, 349, 398.  
**Algarobillas**, II, 745.  
**Algues**, I, 705.  
**Aliments concentrés**, II, 597.  
**Alizarine**, II, 262, 311.  
**Alizarine-cyanine**, II, 313.  
**Alkanna**, II, 263.  
**Alliages de l'aluminium**, I, 481.  
 — de l'antimoine, I, 437.  
 — de l'argent, I, 397.  
 — du bismuth, I, 431.  
 — du cadmium, I, 465.  
 — pour clous de navires, I, 359.  
 — du cuivre, I, 345.  
 — de Darcey, I, 431.  
 — de l'étain, I, 428.  
 — du manganèse, I, 306.  
 — du mercure, I, 452.  
 — de Newton, I, 431.  
 — du nickel, I, 317.  
 — de For, I, 414.  
 — du plomb, I, 359.  
 — pour tuyaux d'orgues, I, 359.  
 — du zinc, I, 464.  
**Alumettes**, I, 829.  
 — bougies, I, 834.  
 — au phosphore amorphe, I, 823.  
 — au phosphore rouge, I, 832.  
 — sans phosphore, I, 834.  
 — au sesquisulfure de phosphore, I, 832.  
**Alpaka**, I, 349.  
**Alquiifoux**, II, 120.  
**Aludelles**, I, 451.  
**Aluminate de sodium**, I, 861.  
**Alumine**, I, 802.  
**Aluminium**, I, 471.  
 — alliages, I, 481.  
 — argenture, I, 481.  
 — cuivrage, I, 481.  
 — dorure, I, 481.  
 — galvanostégie, I, 480.  
 — influence sur la fonte, I, 259.  
 — production, I, 488.  
 — propriétés, I, 476.  
**Alun**, I, 853.  
 — d'ammonium, I, 858.  
 — de chrome, I, 906.  
**Alun concentré**, I, 857.  
 — cubique, I, 854, 858.  
 — en farine, I, 856.  
 — neutre, I, 858.  
 — de plume, I, 853.  
 — de potassium, I, 852, 857.  
 — de Rome, I, 854.  
 — de sodium, I, 858.  
**Alunite**, I, 853, 854.  
**Amalgamation**, I, 385.  
 — américaine, I, 385.  
 — européenne, I, 385.  
 — humide, I, 385.  
 — par le procédé du cazo, I, 387.  
 — par le procédé de Kronicke, I, 384.  
 — par le procédé du patio, I, 385, 387.  
 — par le procédé de Washoc, I, 387.  
 — à la Tina, 386.  
**Amalgames**, I, 452.  
 — de cuivre, I, 349.  
**Ambérite**, I, 806, 808.  
**Amertume des vins**, II, 624.  
**Amethyste**, II, 54.  
**Amidoazobenzène**, II, 321.  
**Amidoazonaphtaline**, II, 328.  
**Amidophénol**, II, 235.  
**Amidin**, II, 519.  
**Amidon**, II.  
 — de froment, II, 512.  
 — grillé, II, 520.  
 — de maïs, II, 516.  
 — de manioc, II, 518.  
 — de marrons d'Inde, II, 518.  
 — de riz, II, 514.  
 — soluble, II, 519.  
**Ammoniaque**, I, 583.  
 — des betteraves, I, 597.  
 — de l'eau du gaz, I, 583.  
 — de la houille, I, 38, 595.  
 — liquide, I, 583.  
 — des os, I, 587.  
 — poids spécifiques des solutions, I, 584.  
 — de la tourbe, I, 595.  
 — de l'urine, I, 596.  
**Ammonite**, I, 816.  
**Amvis**, I, 816.  
**Anhydrite**, I, 620; II, 134.  
 — de zinc, I, 884.  
**Aniline**, II, 226, 264.  
 — fulminante, I, 821.  
 — pour rouge, II, 265.  
 — pour safranine, II, 265.  
**Annaline**, II, 136.  
**Anthracène**, II, 223.  
**Anthracite**, I, 29.  
**Antrapurpurine**, II, 312.  
**Anthraquinone**, II, 242.  
**Antifébrine**, II, 244.  
**Antifricton-metal**, I, 359.  
**Antigrisou**, I, 817.  
**Antimoine**, I, 431.  
 — alliages, I, 437.  
 — cru, I, 433, 871.  
 — extraction, I, 432, 435.  
 — minerais, I, 431.  
 — production, I, 438.  
 — propriétés, I, 437.  
 — sulfuré, I, 432.  
**Antimoniate de bismuth**, I, 872.  
**Antinonnine**, II, 243.  
**Antipyrine**, II, 244.  
**Apatite**, I, 824.  
**Aposfranine**, II, 308.  
**Appareils de chauffage**, I, 65.  
 — à cuire dans le vide, II, 356.  
 — distillatoires, II, 715.  
 — à évaporer dans le vide, II, 549.  
 — à teindre, II, 405.  
**Apprêt**, II, 479.  
 — du velours, II, 480.  
**Argent**, I, 360.  
 — alliages, I, 397.  
 — d'amalgamation, I, 385.  
 — antimonio-sulfuré, I, 360.  
 — arsénio-sulfuré, I, 360.  
 — d'assiette, I, 385.  
 — battu, I, 428.  
 — blanc, I, 360.  
 — brut, I, 371.  
 — raffinage, I, 362, 369, 394.  
 — de Chine, I, 344, 398.  
 — chloruré, I, 360.  
 — coloration en noir, I, 399.  
 — corné, I, 360.  
 — d'éclair, I, 362, 368.  
 — extraction, I, 360, 361, 385, 388, 389, 390.  
 — en feuilles faux, I, 428.  
 — fin, I, 394.  
 — minerais, I, 360.  
 — du Pérou, I, 349.  
 — production, I, 395.  
 — propriétés, I, 395.  
 — rochage, I, 394.  
 — rouge, I, 360.  
 — sulfuré, I, 360.  
**Argentan**, I, 348.  
**Argenture**, I, 398.  
**Argile**, II, 71.  
 — à briques, II, 73.  
 — à cazettes, II, 72.  
 — coloration au feu, II, 76.  
 — figuline, II, 73.  
 — formation, II, 71.  
 — limoneuse, II, 73.  
 — plastique, II, 72.  
 — à porcelaine, II, 72.  
 — propriétés, II, 71, 74.  
 — réfractaire, II, 72.  
 — résistance au feu, II, 78.  
 — salée, I, 601.  
 — smectique, II, 73.  
**Arrac**, II, 700, 710.  
**Arracka**, II, 590.  
**Arragonite**, II, 137.  
**Arséniate de sodium**, I, 440.  
**Arsenic**, I, 438.  
 — blanc, I, 439.  
 — jaune, I, 440.  
 — noir, I, 438.  
 — rouge, I, 440.

- Arsénio-sulfure de cobalt, I, 306.  
 Artoline, II, 587.  
 Astatki, I, 150.  
 Astrakanite, I, 610, 635.  
 Astralite, II, 56.  
 Atakamite, I, 318.  
 Auramine, II, 300.  
 Aurine, II, 310.  
 Austénite, I, 294.  
 Avanturine, II, 10, 56.  
 — de chrome, II, 12, 56.  
 Avélanèdes, II, 745.  
 Awamori, II, 700.  
 Axonge, II, 770.  
 Azale, II, 263.  
 Azaléine, II, 265.  
 Azocarmine, II, 309.  
 Azofuchsine, II, 323.  
 Azoïques (couleurs), II, 314.  
 Azotate d'ammonium, I, 600, 814.  
 — d'argent, I, 876.  
 — d'étain, I, 871.  
 — de potassium, I, 773.  
 — de sodium, I, 779.  
 Azotites alcalins, I, 772.  
 — de sodium, I, 773.  
 Azaline, II, 310.  
 Azurine, II, 310.  
 Azurite, I, 318, 879.
- B**
- Babeurre, II, 593.  
 Bauxite, I, 853, 857, 861.  
 Bactéries acétigènes, II, 183.  
 Bagasse, II, 577.  
 Baguettes de verre, II, 48.  
 Balata, II, 832.  
 Baldaques, II, 120.  
 Ballistite, I, 805, 808, 811.  
 Ballons de verre, II, 48.  
 Bamboo, II, 106.  
 Bacille, I, 639.  
 — de cuivre, I, 318.  
 Barwood, II, 260.  
 Baryte, I, 910.  
 — de zinc, I, 884.  
 Basalte, II, 106.  
 Bâtardes, II, 567.  
 Bâtes, I, 400.  
 Bâtements de graduation, I, 614.  
 Bec d'Argand, I, 196.  
 — Auer, I, 198.  
 — de Billwiller, I, 203.  
 — bougie, I, 195.  
 — de Bray, I, 203.  
 — de Bullier, I, 203.  
 — callophane, I, 194.  
 — Dumas, I, 196.  
 — de Fahncljém, I, 201.  
 — à fente, I, 195.  
 — géminé, I, 195.  
 — intensif, I, 196.  
 — de Luce, I, 203.  
 — Manchester, I, 195.  
 — papillon, I, 195.  
 — à régénérateur, I, 196.  
 — renversé, I, 197.
- Bec soleil, I, 196.  
 — à un trou, I, 195.  
 — Viard, I, 202.  
 — Wenham, I, 198.  
 Bellite, I, 814, 816.  
 Belmontine, I, 164.  
 Benzaldéhyde, II, 226, 250.  
 Benzène, II, 219.  
 — dérivés, prép. par électrolyse, II, 230.  
 Benzidame, II, 265.  
 Benzidine, II, 226.  
 — prép. par électrolyse, II, 233.  
 Benzine, I, 163, 164, 171.  
 Benzoflavine, II, 310.  
 Benzol, II, 219.  
 Benzopurpurine, II, 325.  
 Béraudine, I, 27.  
 Béryl, II, 54, 61.  
 Béton, II, 151.  
 Betterave à sucre, II, 527.  
 Beurre, II, 590.  
 — artificiel, II, 992.  
 — de coco, II, 773.  
 — de cocum, II, 773.  
 — économique, II, 592.  
 — de Galam, II, 773.  
 — de schi, II, 773.  
 Bicarbonate de sodium, I, 682.  
 Bichlorure d'étain, I, 871.  
 — de mercure, I, 876.  
 Bichromate de potassium, I, 879; II, 399.  
 — de sodium, I, 896; I, 399.  
 Bière, II, 638.  
 — anglaises, II, 681.  
 — belge, II, 687.  
 — blanche de Berlin, II, 685.  
 — composition, II, 688, 696.  
 — conservation, II, 681.  
 — au détail, II, 680.  
 — essai, II, 689.  
 — de garde, II, 680.  
 — de maïs, II, 688.  
 — de mars, II, 685, 687.  
 — de riz, II, 688.  
 — verte, II, 680.  
 Biltongue, II, 596.  
 Bioxyde de manganèse, I, 304.  
 — de mercure, I, 876.  
 Bischoffite, I, 620.  
 Biscuit, II, 106.  
 Bismuth, I, 429.  
 — alliages, I, 431.  
 — brut, I, 430.  
 — raffinage, I, 430.  
 — extraction, I, 429.  
 — hydrocarbonaté, I, 429.  
 — minerais, I, 429.  
 — natif, I, 429.  
 — oxydé, I, 429.  
 — production, I, 431.  
 — propriétés, I, 431.  
 — raffiné, I, 430.  
 — sulfuré, I, 429.  
 Bisulfite de sodium, I, 541.  
 Bisulfure d'arsenic, I, 440.  
 — d'étain, I, 870.  
 Bitartrate de potassium, II, 191.
- Blackband, I, 224.  
 Blanc de Hambourg, I, 895.  
 — de Hollande, I, 895.  
 — de plomb, I, 888, 892, 890.  
 — de Venise, I, 895.  
 — de zinc, I, 881.  
 Blanchiment, II, 373.  
 — à l'acide sulfureux, II, 378.  
 — au chlore, II, 374.  
 — du coton, II, 379.  
 — sur gazon, II, 373.  
 — du jute, II, 383.  
 — de la laine, II, 384.  
 — du lin, II, 383.  
 — liquides de —, prép. par électrolyse, I, 746.  
 — par l'ozone, II, 373.  
 — de la pâte à papier, II, 494.  
 — au peroxyde d'hydrogène, II, 374.  
 — au peroxyde de sodium, II, 374.  
 — de la soie, II, 383.  
 Blanquette, I, 639.  
 Blende, I, 453.  
 Bleu alcalin, II, 273.  
 — d'alizarine, II, 313.  
 — d'aniline, II, 272, 278.  
 — d'anthracène, II, 314.  
 — d'azodiphényle, II, 306.  
 — d'azur, I, 307.  
 — de Bavière, II, 273.  
 — de bois, II, 437.  
 — de Brème, I, 878.  
 — Capri, II, 305.  
 — à la chaux, I, 879.  
 — de Chine, II, 272.  
 — de chrome, I, 707.  
 — de cobalt, I, 307.  
 — de coton, II, 281, 305.  
 — de diphenylamine, II, 273.  
 — à l'eau, II, 273.  
 — égyptien, I, 880.  
 — de gentiane, II, 272.  
 — Guinet, I, 862.  
 — Horace Vernet, I, 879.  
 — à l'huile, I, 879.  
 — indigo d'alizarine, II, 313.  
 — indigo liquide, II, 281.  
 — lumière, II, 272.  
 — marine, II, 273, 281.  
 — de méthylène, II, 325.  
 — minéral, I, 879.  
 — de montagne, I, 879.  
 — de naphthol, II, 305.  
 — de naphthyle, II, 308.  
 — de naphtylène, II, 305.  
 — de Neuwied, I, 879.  
 — de Nicholson, II, 273.  
 — de Nil, II, 305.  
 — nouveau, II, 305.  
 — opale, II, 272.  
 — de Prusse, II, 205.  
 — de résorcine, II, 298.  
 — rosolique, II, 310.  
 — de Saxe, II, 432.  
 — de Turnbull, II, 205.

- Bleu Zambéze, II, 454.  
 Blue billy, I, 223.  
 Boghead, I, 31, 143.  
 Bois, I, 17.  
 — bleu, II, 259.  
 — de Brésil, II, 259.  
 — de Brésillet, II, 259.  
 — de Cuba, II, 260.  
 — de Caliatour, II, 260.  
 — de Campêche, II, 259.  
 — conservation, II, 383.  
 — distillation, II, 159.  
 — de Fernambouc, II, 259.  
 — jaune, II, 260.  
 — de Lima, II, 259.  
 — de Nicaragua, II, 259.  
 — de quebracho, II, 260.  
 — de santal, II, 260.  
 — de sapan, II, 256.  
 — de teinture, II, 259.  
 Boracite, I, 260, 845.  
 Borate de calcium, I, 845.  
 — de magnésium, I, 845.  
 — de sodium, I, 845, 848.  
 Borax, I, 845, 848.  
 — de Nevada, I, 848.  
 — octaédrique, I, 852.  
 — ordinaire, I, 849.  
 — prismatique, I, 849.  
 — raffinage, I, 849.  
 Bordeaux d'alizarine, II, 313.  
 Boronatrocalcite, I, 845, 846, 850.  
 Boue de malt, II, 604.  
 Bougies de blanc de baleine, I, 186.  
 — de cire, I, 186.  
 — diaphanes, I, 186.  
 — filées, I, 186.  
 — filtrantes, I, 302.  
 — noires, 186.  
 — de paraffine, I, 186.  
 — stéariques, I, 181.  
 Boulée, II, 770.  
 Bournonite, I, 349.  
 Bousage, II, 398.  
 Bouteilles, II, 44.  
 Braga, II, 688.  
 Brassage par décoction, II, 663.  
 — par infusion, II, 662.  
 — à la vapeur, II, 668.  
 Braunité, I, 304.  
 Brésiléine, II, 260.  
 Briques, II, 121.  
 — de campagne, II, 128.  
 — creuses, 130.  
 — de Dina, II, 131.  
 — hollandaises, II, 128.  
 — de quartz, II, 131.  
 — réfractaires, II, 130, 132.  
 — résistance à la gelée, II, 126.  
 Briqueteries de campagne, II, 128.  
 Briquets chimiques, I, 829.  
 — à la Congrève, I, 829.  
 Briquettes de houille, I, 36.  
 — de lignite, I, 34.  
 Britanniametal, I, 428, 438.  
 British-gum, II, 437.  
 Brome, I, 759.  
 — état naturel, I, 759.  
 Brome, extraction, I, 759, 761, 762.  
 — propriétés et usages, I, 793.  
 Bromure de fer, I, 761, 763.  
 — de potassium, I, 763.  
 Brongniartine, I, 605.  
 Bronze, I, 345.  
 — d'aluminium, I, 484.  
 — antique, I, 340.  
 — artistique, I, 346.  
 — de cobalt, I, 307.  
 — des médailles, I, 347.  
 — monétaire, I, 346.  
 — phosphoreux, I, 347.  
 — en poudre, I, 348.  
 — de silicium, I, 347.  
 — statuaire, I, 346.  
 Bronzine, I, 348.  
 Brûleurs à gaz. Voy. Bocs.  
 Brun Bismark, II, 322.  
 — cannelle, II, 270.  
 — de cuir, II, 322.  
 — de phénylène, II, 322.
- C**
- Cachou, II, 260, 745.  
 — Lavat, II, 331.  
 Cadmium, I, 463.  
 Caféine, II, 242.  
 Cailloutage, II, 111.  
 Calain, I, 359.  
 Calamine, I, 453.  
 Calcaire lithographique, II, 137.  
 Caliche, I, 765, 769, 770.  
 Calorimètre de Fischer, I, 5, 12.  
 — de Malher, I, 15.  
 Camphène, II, 250.  
 Camphine, I, 188.  
 Camwood, II, 260.  
 Canadol, I, 163, 164.  
 Canaigre, II, 745.  
 Canarine, II, 331.  
 Canaris, II, 120.  
 Canne à sucre, II, 576.  
 — du verrier, II, 37.  
 Cannel-coal, I, 31, 143.  
 Cannonite, I, 804.  
 Capsules, I, 823.  
 Caput mortuum vitrioli, I, 542.  
 Carbodynmité, I, 796.  
 Carbonatation, II, 540.  
 — centrifuge, II, 549.  
 — continue, II, 543.  
 Carbonate d'ammonium, I, 600.  
 — de calcium, II, 137.  
 — de plomb, I, 888.  
 — de potassium, I, 623, 625, 633.  
 — de sodium. Voy. Soude.  
 Carbone, état dans le fer, 288.  
 Carbonileum, II, 834.  
 Carbonisation du bois, I, 49, 20.  
 — de la houille, I, 37, 38, 39.  
 — de la laine, II, 343.  
 — de la tourbe, I, 27.  
 Carbonite, I, 817, 818, 819, 820.  
 Carborundum, I, 911.  
 Caoutchouc, II, 825.  
 — durci, II, 829.  
 Caoutchouc, succédané, II, 830.  
 — vulcanisé, II, 828.  
 Carburés, I, 910, 911.  
 — de calcium, I, 914.  
 — de fer, I, 47.  
 — de silicium, I, 911.  
 Carmin, II, 258.  
 — d'alizarine, II, 313.  
 — d'indigo, II, 304.  
 Carnallite, I, 620.  
 Carrara, I, 104.  
 Carthame, I, 260.  
 Carthamine, I, 263.  
 Carton, II, 503.  
 — bitumé, II, 502.  
 — pour toiture, II, 503.  
 Carvone, II, 251.  
 Caryophyllène, II, 250.  
 Caséone, II, 596.  
 Cassitérite, I, 422.  
 Castine, I, 226.  
 Cathéchine, II, 260.  
 Caucasia, II, 776.  
 Gazettes, II, 74.  
 Ceolpa, I, 638.  
 Celluloïde, II, 832.  
 Cellulose, II, 845.  
 Cémentation, I, 338.  
 — affinage de l'or par —, I, 408.  
 Cementite, I, 292.  
 Cendres bleues, I, 879.  
 — de cuivre, I, 344.  
 — de pyrite, I, 225, 331.  
 — de varechs, I, 630.  
 Céramique, II, 71.  
 Cérésine, I, 165.  
 Cérium, II, 16.  
 Céruléine, II, 335.  
 Céruse, I, 888, 892, 895.  
 — de Pattinson, I, 895.  
 Chagrin, II, 760.  
 Chalkopyrite nickelifère, I, 308.  
 Châmbres de plomb, I, 544, 557.  
 Chamoiserie, II, 760.  
 Chandelles, I, 187.  
 Chanvre, II, 357.  
 — des Alléghanys, II, 361.  
 — d'ananas, II, 361.  
 — du Bengale, II, 361.  
 — de Bombay, II, 360.  
 — de Chine, II, 360.  
 — indien, II, 361.  
 — de Manille, II, 361.  
 Charbon de Boghead, I, 31.  
 — de bois, I, 18.  
 — comprimé, I, 36.  
 — de Paris, I, 36.  
 — de tourbe, I, 27.  
 — de varechs, I, 630.  
 — de vinasses, I, 625.  
 Charrées de soude, I, 650.  
 Chaudières à vapeur, I, 74.  
 Chauffage par l'air chaud, I, 85.  
 — les calorifères, I, 85.  
 — des chaudières à vapeur, I, 74.  
 — par les cheminées, I, 81.  
 — l'eau chaude, I, 85.  
 — le gaz d'éclairage, I, 87.

- Chauffage par les gaz de générateurs, I, 87, 88, 89, 90.  
 — — les gaz des hauts fourneaux, I, 79.  
 — au goudron, I, 108.  
 — des habitations, I, 80.  
 — par les poêles, I, 82.  
 — — la vapeur, I, 85.  
 — des vins, II, 626.  
 — du vent des hauts fourneaux, I, 227.  
**Chaux**, II, 137.  
 — d'argent, I, 409.  
 — carbonatée, II, 137.  
 — caustique, II, 127.  
 — grasse, II, 141.  
 — hydraulique, II, 143, 144.  
 — maigre, II, 131.  
 — préparation, II, 137, 537.  
 — du vent des hauts fourneaux, I, 227.  
 — de Teil, II, 146.  
**Chemines**, I, 74.  
**Chiffons**, II, 484.  
 — succédanés, II, 484, 491.  
**Chinaclay**, II, 87, 103.  
**Chinagrass**, II, 359.  
**Chlorage de la laine**, II, 395.  
**Chloralum**, I, 862.  
**Chlorate de baryum**, I, 745.  
 — de potassium, I, 709, 749.  
 — de sodium, I, 712, 749.  
**Chlore électrolytique**, I, 720, 723.  
 — liquide, I, 701.  
 — préparation, I, 688, 689, 692, 695, 698, 720, 723.  
 — usages, I, 701.  
**Chlorhydrate d'ammoniaque**, I, 598.  
**Chloroforme**, II, 172.  
**Chlorométrie**, I, 708.  
**Chlororubine**, II, 260.  
**Chlorure d'alumine**, I, 709.  
 — d'aluminium, I, 862.  
 — d'aluminium et de sodium, I, 471.  
 — d'ammonium, I, 598.  
 — d'azote, I, 791.  
 — de baryum, I, 910.  
 — de benzoïle, II, 225.  
 — de benzyle, II, 225.  
 — de chaux, I, 702.  
 — de chrome, I, 906.  
 — de magnésie, I, 709.  
 — de méthyle, II, 178.  
 — d'or et de sodium, I, 876.  
 — de plomb basique, I, 895.  
 — de potasse, I, 708.  
 — de potassium, I, 609, 620, 622.  
 — de sodium, I, 601, 602, 610.  
 — de soude, I, 708.  
 — de zinc, I, 885.  
**Cholaïne**, II, 772.  
**Cholécérine**, II, 772.  
**Cholépalmine**, II, 772.  
**Chromates alcalins**, I, 898.  
 — de fer, I, 907.  
 — plomb, I, 904.  
 — de zinc, I, 905.  
**Chromite**, I, 895.  
**Chrome**, I, 307, 486.  
**Chromotrope**, II, 323.  
**Chrysaniline**, II, 269.  
**Chrysoïdine**, II, 322.  
**Chrysorhamine**, II, 264.  
**Chrysophénine**, II, 324.  
**Chrysoprase**, II, 61.  
**Cidre**, II, 636.  
**Cierges**, I, 186.  
**Cigares**, II, 826.  
**Cigarettes**, II, 826.  
**Ciments**, II, 142.  
 — classification, II, 142.  
 — durcissement, II, 151.  
 — essai, II, 154.  
 — de magnésie, II, 136.  
 — mixtes, II, 158.  
 — de Paros, II, 136.  
 — de Portland, II, 147.  
 — de pouzzolane, I, 248; II, 157.  
 — romain, II, 146.  
**Cinabre**, I, 444, 877.  
 — d'antimoine, I, 872.  
 — de Saturne, I, 887.  
**Cinéal**, II, 251.  
**Cire**, II, 775.  
 — d'abeilles, II, 775.  
 — d'Amérique, II, 776.  
 — des Andaquies, II, 776.  
 — de carnauba, II, 776.  
 — de Chine, II, 775.  
 — à dorer, I, 417.  
 — du Japon, II, 776.  
 — minérale, I, 164.  
 — de myrica, II, 776.  
 — d'Ocuba, II, 776.  
 — de palmier, II, 776.  
**Citral**, II, 250, 253.  
**Citronellal**, II, 250.  
**Citronellol**, II, 251.  
**Clayband**, II, 224.  
**Cobalt**, I, 396.  
 — arsénical, I, 306.  
 — couleurs de —, I, 307.  
 — extraction, I, 306.  
 — minerais, I, 306.  
 — à mouches, I, 438.  
 — propriétés, I, 307.  
**Cobaltine**, I, 306.  
**Cochenille**, II, 257.  
**Cœruleum**, I, 307.  
**Cognac**, II, 712, 739.  
**Coir**, II, 362.  
**Coke**, I, 36.  
**Colcothar**, I, 542.  
**Collage des vins**, II, 629.  
**Colle**, II, 763.  
 — liquide, II, 766.  
 — d'os, II, 765.  
 — de peau, II, 764.  
 — de poisson, II, 766.  
 — de savon, II, 814.  
**Collodion**, I, 801.  
**Colorine**, II, 263.  
**Combustibles**, I, 1.  
 — agglomérés, I, 34.  
 — gazeux, I, 46; II, 837.  
 — liquides, I, 79.  
**Combustion**, I, 65.  
**Compositions d'artifice**, I, 793.  
 — pour feux colorés, I, 793.  
**Compositions pour signaux**, I, 793.  
**Concrete**, II, 151.  
**Conterfey**, I, 453.  
**Convertisseur Bessemer**, I, 276.  
 — pour cuivre, I, 328.  
**Copal blanc**, II, 772.  
**Cooppal**, I, 805.  
**Coprolithes**, I, 834.  
**Coralline**, II, 310.  
**Cordite**, I, 805, 808, 812.  
**Corduan**, II, 757.  
**Corindon artificiel**, I, 487.  
**Cornues de verre**, II, 48.  
**Cornish stone**, II, 87, 103, 106.  
**Corroyage des peaux**, II, 755.  
**Corubis**, I, 487.  
**Cossettes épuisées**, II, 535.  
**Coton**, II, 358.  
**Coton-poudre**, I, 796.  
 — soluble, I, 805.  
**Couleurs d'acridine**, II, 309.  
 — d'aniline, II, 264.  
 — de bronze, I, 348.  
 — de cadmium, I, 885.  
 — catigènes, II, 334.  
 — de fluorescéine, II, 285.  
 — frittées, II, 99.  
 — glacées, II, 452, 466.  
 — de grand feu, II, 98.  
 — de manganèse, I, 908.  
 — de moule, II, 98.  
 — d'œillet, II, 117.  
 — de quinoleine, II, 310.  
 — de recuit, I, 297.  
 — de résinates, II, 782.  
 — de sucre, II, 525.  
 — sulfurées, II, 325.  
 — — brunes, II, 323.  
 — — vertes, II, 322.  
 — vitrifiables, II, 99.  
**Coumarine**, II, 253.  
**Coumpellation**, I, 361, 365.  
**Couperose blanche**, I, 884.  
 — bleue, I, 877.  
 — verte, I, 909.  
**Craie**, II, 137.  
**Crasses d'étain**, I, 428.  
**Créoline**, II, 243.  
**Créosol**, II, 220, 243.  
**Créosote**, II, 243.  
**Crépage**, II, 394.  
**Crème de tartre**, II, 191.  
**Crésylite**, I, 813.  
**Creusets**, II, 133.  
 — de chaux, II, 133.  
 — de ciment, II, 133.  
 — de craie, II, 133.  
 — de graphite, II, 133.  
 — de Grossalmerode, II, 133.  
 — d'Ips, II, 133.  
 — de Hesse, II, 133.  
 — de magnésie, II, 133.  
 — de Passau, II, 133.  
 — de verrerie, II, 16.  
**Cristal**, II, 51.  
**Cristaux d'alambics**, II, 191.  
 — de soude, I, 649.  
 — de tartre, II, 191.  
**Crocéine**, II, 324.  
**Crocoïte**, I, 349.

Cryolithe, I, 675, 857.  
 Cubilot, I, 234.  
 Cadhear, II, 258.  
 Cuir, II, 742.  
 — de Cordoue, II, 757.  
 — danois, II, 757.  
 — pour gants, II, 758.  
 — de Russie, II, 756.  
 — de Turquie, II, 756.  
 Cuiret, II, 749.  
 Cuivre, I, 318.  
 — alliages, I, 343.  
 — ampoulé, I, 327, 326.  
 — blanc, I, 348.  
 — de Suhl, I, 349.  
 — brut, I, 319, 322.  
 — de ciment, I, 331.  
 — chloruré, I, 319.  
 — chrome, I, 486.  
 — composition, I, 344.  
 — électrolytique (production), I, 343.  
 — extraction, I, 319, 322, 324, 326, 328, 331, 334.  
 — gris, I, 318.  
 — natif, I, 318.  
 — raffinage, I, 328.  
 — noir, I, 319, 321, 326.  
 — oxydulé, I, 318.  
 — panaché, I, 318.  
 — poli, I, 348.  
 — production, I, 344.  
 — propriétés, I, 346.  
 — pyriteux, I, 318.  
 — raffinage, I, 321, 322, 328.  
 — raffiné, I, 319, 322.  
 — rosette, I, 319, 322.  
 — rouge, I, 319.  
 — sulfuré, I, 318.  
 — usages, 344.  
 Curcuma, II, 263.  
 Cuve-matière, II, 661.  
 — guilloire, II, 676.  
 — reverdoire, II, 661.  
 — d'indigo, II, 428.  
 Cuvettes à verre, II, 17.  
 Cyanine, II, 310.  
 Cyanosine, II, 297.  
 Cyanure de potassium, II, 202.  
 Cymogène, I, 163.

## D

Dahlia, II, 273.  
 Dahménite, I, 816, 817, 819, 820.  
 Défécation du jus de betteraves, II, 539.  
 Défécation du jus de cannes, II, 578.  
 Dégras, II, 761.  
 Déjections humaines, I, 314.  
 Demi-porcelaine, II, 410.  
 Dépeleur, II, 696.  
 Désargement du plomb d'œuvre, I, 361, 362, 371, 331.  
 Désuintage de la laine, II, 343.  
 Dextrine, II, 519.  
 — blanche, II, 520.  
 — Heuzé, II, 520.

Dextrose, II, 521.  
 Diaphragmes, I, 725.  
 Diastase, I, 656.  
 Diazobrun, II, 454.  
 Diazonoir, II, 454.  
 Diazurine, II, 454.  
 Dichloranthracène, II, 241.  
 Diméthylaniline, II, 227.  
 Dinitrobenzène, II, 225.  
 Dinitrobromofluorescéine, II, 295.  
 Dinitroéthane, I, 813.  
 Dinitrophénylamine, I, 807.  
 Diorexyne, I, 792.  
 Diphénylamine, II, 227.  
 Dividivi, II, 745.  
 Dorure, I, 416.  
 — du verre, II, 44.  
 Doublé, I, 418.  
 Douglasite, I, 620.  
 Dreches, II, 692, 741.  
 Dualine, I, 796.  
 Dulcine, II, 245.  
 Dynamite, I, 796.  
 — gélatinée, I, 800.  
 — à grisou, I, 815, 817.  
 — de sûreté, I, 817.

## E

Eau, I, 428.  
 — africaine, I, 876.  
 — d'alimentation des chaudières, I, 494.  
 — ammoniacale, I, 114.  
 — pour le blanchiment, I, 497.  
 — pour les brasseries, I, 495.  
 — de cimentation, I, 877.  
 — de Chine, I, 876.  
 — composition, I, 452.  
 — contamination par les fabriques, I, 59.  
 — contamination par l'industrie, I, 59.  
 — distillation, I, 507.  
 — pour les distilleries, I, 496.  
 — d'égout, I, 513, 517.  
 — d'Égypte, I, 876.  
 — état naturel, I, 491.  
 — pour les fabriques d'amidon, I, 496.  
 — pour les fabriques de colle, I, 497.  
 — filtration, I, 601.  
 — de Javel, I, 708.  
 — de Labarraque, I, 708.  
 — ménagères, I, 512.  
 — de mer, composition, I, 494.  
 — de mer, distillation, I, 508.  
 — minérales artificielles, I, 513.  
 — oxygénée, I, 932.  
 — pour les papeteries, I, 497.  
 — de Perse, I, 856.  
 — potable, I, 494.

Eau, précipitation chimique, I, 506.  
 — de puits, I, 493.  
 — purification, I, 501.  
 — résiduelles, I, 514.  
 — de source, I, 493.  
 — pour les sucreries, I, 496.  
 — pour les tanneries, I, 497.  
 — pour la teinture, I, 497.  
 — pour les usages domestiques, I, 499.  
 — vanne, I, 596.  
 Eau-de-vie, II, 712.  
 — d'Armagnac, II, 712.  
 — de bière, II, 712.  
 — de cidre, II, 712.  
 — de Cognac, II, 712.  
 — de lie de vin, II, 712.  
 — de marc, II, 713.  
 — de Marmande, II, 712.  
 — de Montpellier, II, 713.  
 — de poire, II, 712.  
 — de vin, 712, 730.  
 Ebonite, II, 829.  
 Ecarlate de Bieberich, II, 324.  
 — brillant double, II, 324.  
 — de crocène, II, 324.  
 Echel, I, 307.  
 Eclairage, I, 176.  
 — à l'acétylène, I, 202.  
 — à l'alcool, I, 192.  
 — à l'aide des bougies, I, 181.  
 — à l'aide des chandelles, I, 187.  
 — électrique, I, 205; II, 845.  
 — au gaz, I, 195.  
 — à l'aide des lampes, I, 187.  
 — par incandescence au moyen de l'alcool, I, 192.  
 — par incandescence au moyen du gaz, I, 198.  
 — par incandescence au moyen du pétrole, I, 192.  
 Ecorce d'acacia, II, 744.  
 — de chêne, II, 744.  
 — de coyoba, II, 744.  
 — d'hehnlock, II, 744.  
 — de hêtre, II, 744.  
 — de mimosa, II, 744.  
 — d'orme, II, 744.  
 — de pin, II, 744.  
 Ecumes de carbonatation, II, 546.  
 — de zinc, I, 371, 376.  
 — distillation, I, 378.  
 — de zinc, électrolyse, I, 359.  
 — de zinc pauvre, I, 376.  
 — riche, I, 375.  
 Egalisol, II, 396.  
 Egyptian, II, 106.  
 Electrodes, I, 723.  
 Electrotonite, I, 816.  
 Electrolyse, I, 719.  
 Electrolytiques, unités, I, 719.

- Electro-verre, II, 20.  
 Electrum, I, 415.  
 Email, II, 60.  
 — ombrant, II, 101.  
 — de Rubelles, II, 101.  
 Emailage du fer, II, 68.  
 Émeraude, II, 54, 61.  
 Enargite, I, 318.  
 Encre, II, 507.  
 — d'imprimerie, II, 790.  
 Enflourage, II, 248.  
 Engrais artificiels, I, 835.  
 Ensimage de la laine, II, 343.  
 Eosine, II, 287, 289.  
 — orangée, II, 290, 292.  
 Epailage chimique, I, 862; II, 343.  
 Éponge de platine, I, 420.  
 Erbium, II, 16.  
 Erbues, I, 224.  
 Erythrine, II, 297.  
 Erythrosine, I, 297.  
 Escarboucle, II, 54.  
 Esprit d'urine, I, 506.  
 Essences, II, 247.  
 — d'amandes amères, II, 225.  
 — d'ananas, II, 256.  
 — composition, II, 250.  
 — de fraises, II, 256.  
 — de framboises, II, 256.  
 — de fruits, II, 256.  
 — de jasmin, II, 252.  
 — de mandarine, II, 253.  
 — de menthe poivrée, II, 252.  
 — de mirbane, II, 225.  
 — de Niobée, II, 252.  
 — de pêches, II, 256.  
 — de roses, II, 249, 250.  
 — de vinaigre, II, 183.  
 — de Wintergreen, II, 252.  
 Estragol, II, 250.  
 Étain, I, 422.  
 — alliages, I, 428.  
 — de bois, I, 422.  
 — extraction, I, 423, 424.  
 — — des déchets de fer-blanc, I, 427.  
 — minerais, I, 422.  
 — production, I, 427.  
 — propriétés, I, 417.  
 — pyriteux, I, 422.  
 — raffinage, I, 425.  
 Etamage, I, 428.  
 Etangs salés, I, 602.  
 Étentes, II, 413.  
 Ether acétique, II, 177.  
 — butyrique, II, 190.  
 — chlorhydrique, II, 177.  
 — méthylchlorhydrique, II, 178.  
 — ordinaire, II, 174.  
 — de pentanitrophenol, I, 817.  
 — de pétrole, I, 163, 164.  
 Ethyléosine, II, 292.  
 Ethylorosinduline, II, 309.  
 Eucalyptol, II, 251.  
 Eugénol, II, 253.  
 Eukasine, II, 599.  
 Eurhodine, II, 300.  
 Exalgine, II, 244.  
 Explosifs nitrés, essai, I, 901.  
 — de sûreté, I, 813, 815.  
 Extrait de bois de Brésil, II, 259.  
 — — de Campeche, II, 259.  
 — — jaune, II, 259.  
 — de bouillon, II, 594.  
 — de quercitron, II, 259.  
 — de viande, II, 594.  
 F  
 Factis, II, 831.  
 Faïence, II, 110.  
 — caillouteuse, II, 111.  
 — calcarifère, II, 111.  
 — commune, II, 112.  
 — cuisson, II, 112.  
 — décoration, II, 113.  
 — dure, II, 111.  
 — engobe, II, 118.  
 — feldspathique, II, 111.  
 — fine, II, 110, 111.  
 — glaçure, II, 113, 116, 117.  
 — impression, II, 118.  
 Farine, II, 567.  
 — d'arsenic, I, 438.  
 — lactée, II, 590.  
 Faro, II, 687.  
 Féculé gommeuse, II, 520.  
 — hexanitrée, I, 806.  
 — nitrée, I, 806.  
 — pentanitrée, I, 806.  
 — de pommes de terre, II, 510.  
 — soluble, II, 520.  
 — tétranitrée, I, 806.  
 — torréfiée, II, 520.  
 Fénène, II, 250.  
 Fénoue, II, 251.  
 Fer, I, 223.  
 — analyse, I, 250.  
 — argileux, I, 224.  
 — arsenical, I, 438.  
 — blanc, I, 429.  
 — brut, I, 225, 248.  
 — carbonate lithoide, I, 224.  
 — doux, I, 260.  
 — ductile, I, 26, 266.  
 — — constitution, I, 289.  
 — ductile, extraction directe, I, 260.  
 — ductile, extraction par affinage de la fonte, I, 262.  
 — ductile, propriétés, I, 266.  
 — émailage, II, 68.  
 — extraction par l'électricité, II, 845.  
 — extraction au haut fourneau, I, 226.  
 — fondu, I, 260, 266.  
 — galvanisé, I, 464.  
 — hydroxydé, I, 224.  
 — des bouillères, I, 224.  
 — minerais, I, 223.  
 — oligiste, I, 224.  
 Fer oolithique, I, 224.  
 — jaune, I, 224.  
 — oxyde magnétique, I, 223.  
 — oxydulé, I, 223.  
 — pisiforme, I, 224.  
 — soudé, I, 260, 266.  
 — spatique, I, 224.  
 — structure microscopique, I, 290.  
 Fermentation, II, 601.  
 — alcoolique, II, 601, 697.  
 — complémentaire, II, 676, 680.  
 — avec dépôt, II, 676.  
 — insensible, II, 676.  
 — nitreuse, II, 711.  
 — principale, II, 676.  
 — spontanée, II, 676, 687.  
 — superficielle, II, 676.  
 — tranquille, II, 676.  
 Ferricyanure de potassium, II, 197.  
 Ferrifactor, I, 816.  
 Ferrite, I, 291.  
 Ferro-bore, I, 486.  
 Ferro-chrome, I, 306.  
 Ferricyanure de potassium, I, 196.  
 Ferrohémol, II, 246.  
 Ferromanganèse, I, 304; II, 851.  
 Ferro-nickel, I, 306.  
 Ferro-silicium, II, 857.  
 Ferro-titane, I, 486.  
 Ferro-tungstène, I, 306.  
 Feu fenian, I, 521.  
 — indien, I, 438, 439.  
 — liquide, I, 531.  
 Feux blancs, I, 439.  
 Feuilles d'étain, I, 428.  
 Fève du Queensland, II, 264.  
 Fibres textiles, II, 340.  
 Fibroïne, II, 348.  
 Fiel de verre, II, 29.  
 Filite, I, 808.  
 Fils de verre, II, 29.  
 Fixine, I, 498.  
 Filtration des eaux, I, 501.  
 — des jus sucrés, II, 544.  
 Filtes André, I, 502.  
 — Glover, I, 501.  
 — Howatson, I, 502.  
 — Mallié, I, 502.  
 — mécaniques, II, 547.  
 — à noir en grains, II, 565.  
 — Pasteur, I, 507.  
 — presses, II, 544.  
 — en sable, I, 502.  
 — Taylor, II, 564.  
 Flacons de Bologne, II, 14.  
 Flamme, libre développement, I, 94.  
 — structure, I, 177.  
 Flammivore, I, 816.  
 Flavaurine, II, 311.  
 Flavéosine, II, 316.  
 Flavine, II, 260.  
 Flavopurpurine, II, 312.  
 Flegmes, II, 715.  
 Fleurs d'arsenic, I, 438.  
 — de soufre, I, 521.

- Flintz, I, 224.  
 Floss à fleurs, I, 249.  
 — miroitant, I, 427.  
 Flowing colours, II, 94.  
 Fluorescéine, II, 286.  
 — dibromée, II, 285, 290.  
 — diodée, II, 285, 297.  
 — tétraiodée, II, 285, 297.  
 Fluorure d'antimoine, I, 892.  
 — de chrome, I, 907.  
 Flux, I, 217.  
 Fondants, I 217.  
 Fonte, I, 225, 248.  
 — d'acier, I, 260.  
 — acieruse, I, 249.  
 — affinage. Voy. Affinage.  
 — d'affinage, I, 249.  
 — analyse, I, 250.  
 — blanche, I, 248.  
 — composition, I, 251, 252, 253.  
 — émaillée, I, 260.  
 — grise, I, 249.  
 — malléable, I, 249.  
 — miroitante, I, 249.  
 — moulage, I, 254.  
 — poreuse, I, 249.  
 — production, I, 303.  
 — truitée, I, 249.  
 — vitrifiée, I, 260.  
 Forcite antigrisouteuse, I, 817.  
 Formaldéhyde, II, 186.  
 Formaline, II, 186.  
 Formol, II, 186.  
 Foudéen, II, 745.  
 Fours de boulanger, II, 383.  
 — à briques, II, 121.  
 — de campagne, II, 121.  
 — à chaux, II, 137, 537.  
 — à ciment, II, 147, 149.  
 — à coke, I, 37, 38, 39.  
 — continus, II, 114, 121.  
 — de coupellation, I, 388.  
 — électriques, I, 914.  
 — à flammes renversées, II, 113.  
 — à grès, II, 108.  
 — à mouffes, II, 99.  
 — oscillants, II, 849.  
 — à plâtre, II, 134.  
 — à porcelaine, II, 96.  
 — de Stetefeldt, I, 388.  
 — tunnel, II, 114.  
 — à verre, II, 17.  
 — — à bassin, II, 19, 25.  
 — — de Boëtius, II, 23.  
 — à verre électrique, II, 29.  
 — — de Richter, II, 28.  
 Fousel, II, 714.  
 Fractorite, I, 816.  
 Franklandite, I, 845, 850.  
 Franklinite, I, 225, 453.  
 Fromages, II, 593.  
 Fuchsine, II, 263, 308.  
 — acide, II, 272.  
 — brute, II, 269.  
 Fulminate de mercure, I, 822.  
 Fumacchi, II, 846.  
 Fumaroles, I, 846.  
 Fumée, I, 65.  
 Fumée, combustion de la, I, 66.  
 — élimination, I, 67.  
 — formation, I, 66.  
 — des fours à plomb, I, 357.  
 — gaz de la —, I, 67.  
 — — —, analyse, I, 67.  
 Fustet, II, 260.  
 Fustine, II, 260.
- G**
- Gahnite, I, 453.  
 Galène, I, 453.  
 Galléine, II, 335.  
 Galles de Chine, II, 745.  
 Gallocyanine, II, 305.  
 Galloflavine, II, 335.  
 Gallons, II, 745.  
 Galvanoplastie, I, 343.  
 Galvanostégie, I, 343.  
 Gambir, II, 745.  
 Garance, II, 262.  
 Garancine, II, 263.  
 Gargoulettes, II, 120.  
 Garnierite, I, 308, 311.  
 Gaude, II, 260.  
 Gaz d'air, I, 131.  
 — de bois, I, 127.  
 — détonant, I, 822.  
 — dissociation, I, 93.  
 — à l'eau, I, 58; II, 837.  
 — carbure, I, 125.  
 — d'éclairage, I, 96, 103.  
 — — carburation, I, 122.  
 — d'éclairage, essai, I, 120.  
 — — puissance calorifique, I, 101, 121.  
 — d'éclairage, purification, I, 113, 114.  
 — des foyers, analyse, I, 67.  
 — de générateurs, I, 146.  
 — de gueulard, I, 227.  
 — des hauts fourneaux, I, 227, 243, 244, 246.  
 — d'huile, I, 127.  
 — — puissance calorifique, I, 130.  
 — de houille, I, 96, 103.  
 — mixte, I, 54.  
 — naturel, I, 64.  
 — portatif, I, 124.  
 — Riché, II, 839.  
 — de résine, I, 127.  
 — de tourbe, I, 127.  
 Gazogènes, I, 46.  
 — de Belzinger, I, 48.  
 — de Boëtius, I, 48.  
 — de Dinz, I, 50.  
 — de Lürmann, I, 46.  
 — d'Odeltjerna, I, 48.  
 — de Perret, I, 50.  
 — de Siemens, I, 48, 51.  
 Gazoline, I, 163, 164.  
 Gélatine, II, 763.  
 — explosive, I, 802.  
 Gélignite, I, 817.  
 Gelsolino, II, 362.  
 Générateurs à gaz. Voy. Gazogènes.  
 Genièvre, II, 713.  
 Genthite, I, 308.  
 Géraniol, II, 251.  
 Giroflé, II, 308.  
 Glace, I, 517.  
 Glaces argentées, II, 43.  
 — étamées, II, 42.  
 — platinées, II, 44.  
 Glaçures, II, 91, 111, 115, 116, 117.  
 — défaut des, II, 91.  
 — plombique, II, 120.  
 Glaubérite, I, 620, 635.  
 Globin, I, 599.  
 Glucinium, alliages de, I, 487.  
 Glucose, II, 541.  
 Gluten granulé, II, 513.  
 Glycérine, II, 800.  
 — à dynamite, II, 807.  
 Gobelets de verre, II, 48.  
 Gommage, II, 479.  
 Gomme d'Alsace, II, 519.  
 — plastique, II, 831.  
 — de Sumatra, II, 831.  
 Gommeline, II, 519.  
 Goudron de bois, I, 21; II, 166.  
 — de houille, I, 38, 141; II, 206.  
 — de houille, distillation, II, 206.  
 — de houille, gazéification, I, 108.  
 — de lignite, distillation, I, 166, 169.  
 Graines d'Avignon, II, 264.  
 — jaunes, II, 264.  
 Graisses, II, 768.  
 — de laine, II, 771.  
 — d'oie, II, 771.  
 — de porc, II, 770.  
 — rancissement, II, 769.  
 — de sardines, II, 771.  
 — de suint, II, 771.  
 Gravure sur verre, II, 65, 67.  
 Graphite, I, 33.  
 — dans le fer, I, 288.  
 Grenat syrien, II, 54.  
 Grès cérames, II, 106.  
 Grillage des blendes, I, 534.  
 — des minerais d'argent, I, 388.  
 — des pyrites, I, 532.  
 — gaz de, composition, I, 538.  
 Grilles, I, 71.  
 — à gradins, I, 72.  
 — mécaniques, I, 74.  
 Grisoutite, I, 817.  
 Groisil, II, 16.  
 Guano, I, 835.  
 Guildive, II, 740.  
 Gulbes, II, 120.  
 Gutta-percha, I, 831.  
 Gypse, II, 134.
- H**
- Haloclastite, I, 791.  
 Harmaline, II, 265.  
 Haussmannite, I, 304.  
 Haut fourneau, I, 223.



Haut fourneau, chaleur consommée, I, 236.  
 — chauffage du vent, I, 227.  
 — combustible consommé, I, 238.  
 — conduite, I, 231.  
 — frais d'établissement, I, 235.  
 Hélianthine, II, 321.  
 Hélogène, I, 201.  
 Hélotropine, II, 250.  
 Hellboffite, I, 821.  
 Hématine, II, 259.  
 Hématinone, II, 10, 56.  
 Hématite rouge, I, 224.  
 Hématoxylène, II, 256.  
 Hémoglobine, II, 246.  
 Henné, II, 745.  
 Hexanitrate de cellulose, I, 800, 801.  
 Houblon, II, 641.  
 — succédanés, 643.  
 Houille, I, 29.  
 — carbonisation, I, 37.  
 — classification, I, 31.  
 — composition, I, 31.  
 — gisements, I, 29.  
 — production, I, 32.  
 — produits de distillation, I, 97.  
 Hongroyage, II, 758.  
 Huile d'acétone, II, 189.  
 — à acide carbonique, II, 219.  
 — d'alligator, II, 771.  
 — d'aniline, II, 265, 267.  
 — d'arachide, II, 774.  
 — de bassia, II, 772.  
 — de bois de Chine, II, 775.  
 — de chènevis, II, 775.  
 — de coco, II, 773.  
 — de colza, I, 188; II, 774.  
 — de coton, II, 775.  
 — de crocodile, II, 771.  
 — créosotée, I, 171.  
 — de curcas, II, 774.  
 — à dégraisser, I, 171, 173.  
 — d'éclairage, I, 188.  
 — d'émeraude, I, 776.  
 — d'enter, II, 774.  
 — essentielles, II, 247.  
 — de l'étoile, II, 776.  
 — de faine, II, 774.  
 — de fousel, II, 744.  
 — à gaz, I, 171, 173.  
 — de globe, II, 776.  
 — grasses, I, 188.  
 — de graissage, I, 161.  
 — d'illipe, II, 772.  
 — de l'amentia, II, 775.  
 — lampante, II, 774.  
 — légère, II, 215.  
 — de lin, II, 775.  
 — de macassar, II, 773.  
 — de maïs, II, 774.  
 — minérales, I, 164.  
 — de modool, II, 772.  
 — de navette, II, 188; II, 774.  
 — de noix, II, 775.

Huile d'oaillette, II, 775.  
 — d'olives, I, 188; II, 773.  
 — d'opale, II, 776.  
 — de palme, II, 772.  
 — de palmiste, II, 752.  
 — paraffineuse, I, 173.  
 — de pavots, I, 188.  
 — pétrosolaire, I, 190.  
 — de poisson, I, 188; II, 776.  
 — de purguère, II, 774.  
 — de requin, II, 771.  
 — pour rouge ture, II, 402.  
 — de rubis, II, 776.  
 — de sésame, II, 774.  
 — siccatives, II, 775.  
 — solaire, I, 171, 173, 188, 190.  
 — de topaze, II, 776.  
 — tournante, II, 774.  
 — vierge, II, 774.  
 — de vitriol, I, 542.  
 — — solide, I, 540.  
 — de Vulcain, II, 776.  
 Hyalithe, II, 58.  
 Hydrate de chloral, II, 174.  
 Hydroboracite, I, 845.  
 Hydrocérames, II, 120.  
 Hypochlorite d'aluminium, I, 709, 801.  
 — de magnésium, I, 709.  
 — de potassium, I, 708.  
 — de sodium, I, 708.  
 — de zinc, I, 709.  
 Hyposulfite d'aluminium, I, 861.  
 — de sodium, I, 541.

## I

Ichthyocolle, II, 766.  
 Imperméabilisation des tissus, II, 842.  
 Impression sur coton, II, 458.  
 — par enlèvement, II, 456.  
 — en indigo, II, 458.  
 — sur laine, II, 475.  
 — en noir d'aniline, II, 465.  
 — par réservage, II, 457.  
 — de la soie, II, 476.  
 — des tissus, II, 456.  
 Indamine, II, 304.  
 Indazine, II, 305.  
 Indigo, II, 260.  
 — artificiel, II, 302.  
 — blanc, II, 262.  
 — brun, II, 262.  
 — rouge, II, 258, 262.  
 Indirubine, II, 262.  
 Indoïne, II, 308.  
 Indophénol, II, 305.  
 Induline, II, 306.  
 Indurite, I, 808.  
 Inquartation, I, 409.  
 Iode, I, 764, 771.  
 — état naturel, I, 764, 765, 766.  
 — production, I, 768.  
 — propriétés et usages, I, 768.  
 Iodoforme, II, 174.  
 Iodure d'azote, I, 791.

Iodure de cuivre, I, 767.  
 — de potassium, I, 768.  
 Ionone, II, 251, 254.  
 Iridium, I, 424.  
 Iridosmine, I, 471.  
 Iron stone, II, 103.  
 Irone, II, 251.  
 Isopurpurine, II, 312.

## J

Jacinthe, II, 252, 253.  
 Jais, I, 28.  
 Jaune acide, II, 311, 321.  
 — d'acridine, II, 209.  
 — d'alizarine, II, 323.  
 — d'anthracène, II, 323.  
 — d'antimoine, I, 872.  
 — brillant, I, 464; II, 311, 324.  
 — de Cassel, I, 895.  
 — de chrome, I, 901.  
 — de cobalt, I, 307.  
 — de Gahnal, II, 311.  
 — de Hesse, II, 321.  
 — impérial, II, 311.  
 — indien, II, 258.  
 — de Manchester, II, 311.  
 — de Martius, II, 311.  
 — minéral, I, 872.  
 — naphthol, II, 311.  
 — de Naples, I, 872.  
 — nouveau, II, 311.  
 — de quinoléine, II, 310.  
 — royal, I, 440.  
 — de sidérine, I, 907.  
 — solide, II, 321.  
 — de Turner, I, 895.  
 — Victoria, II, 311.  
 — de zinc, I, 905.

Jaspe, II, 106.  
 Javel, II, 343.  
 Jayet, I, 28.  
 Jetoline, II, 275.  
 Jigger, II, 413.  
 Jong-Koutong, II, 260.  
 Jute, I, 360.

## K

Kadid, II, 596.  
 Kainite, I, 620, 622.  
 Kaolin, II, 71, 86, 87, 104.  
 Kapok, II, 362.  
 Kefyr, II, 590.  
 Kéla, II, 596.  
 Kelp, I, 620, 629, 765.  
 Kérosine, I, 153, 160, 190.  
 Kérosolène, I, 164.  
 Kiesérite, I, 620, 622.  
 Kino, II, 745.  
 Kirsch, II, 713.  
 Knoppers, II, 745.  
 Kobaltglanz, I, 306.  
 Kolles, II, 220.  
 Koji, II, 688.  
 Kroumys, II, 590.  
 Krugite, I, 620.  
 Kwas, II, 688.  
 Kyanol, II, 265.  
 Kynite, I, 817.

- L**
- Laben, II, 590.  
 Lac-dye, II, 258.  
 Lacs salés, I, 602.  
 Lactiones, II, 494.  
 Lactolines, II, 404.  
 Lagoni, I, 846.  
 Laine, II, 340.  
 — d'alpaga, II, 341.  
 — artificielle, II, 345.  
 — de Cachemire, II, 340.  
 — carbonisation, II, 343.  
 — chlorage, II, 395.  
 — désuintage, II, 343.  
 — ensimage, II, 343.  
 — épauillage, II, 343.  
 — de mouton, II, 340.  
 — de scorie, I, 245.  
 — soyeuse, II, 396.  
 — de verre, II, 19.  
 — de vigogne, II, 340.  
 Lait, II, 588.  
 — condensé, II, 589.  
 Laitiers, I, 226, 246.  
 — composition, I, 241, 242, 245, 251, 252, 253.  
 — fusants, I, 246.  
 — mortier de —, I, 248.  
 — utilisation, I, 247.  
 Laiton, I, 347.  
 — d'aluminium, I, 484.  
 — malléable, I, 347.  
 — poli, I, 348.  
 — rouge, I, 348.  
 Laitonnage, I, 404.  
 Lakmoïde, II, 298.  
 Lambic, II, 687.  
 Lampes, I, 188.  
 — à acétylène, I, 204.  
 — à alcool, I, 192.  
 — antique, I, 189.  
 — à arc, I, 205.  
 — à aspiration, I, 189.  
 — Carcel, I, 190.  
 — en couronne, I, 189.  
 — électrique, I, 205; II, 845.  
 — d'étude, I, 189.  
 — à incandescence, I, 192, 207.  
 — de Létang et Serpollet, I, 204.  
 — modérateur, I, 190.  
 — de Nernst, I, 207; II, 845.  
 — à pétrole, I, 190.  
 — à pression, I, 190.  
 — à triangle, I, 189.  
 — de Trouvé, I, 204.  
 Lanoline, II, 771.  
 Lapachol, II, 264.  
 Lapis-lazuli, I, 802.  
 Laques, II, 760.  
 Larmes bataviques, II, 14.  
 Lazulite, I, 862.  
 Lehm, II, 73.  
 Leiocomme, I, 519.  
 Lenzine, II, 136.  
 Lepidokrokite, I, 224.  
 Leucogène, I, 341.  
 Levain, II, 584.  
 Levre, II, 601.  
 — apiculée, II, 676.  
 — basse, II, 676.  
 — de dépôt, II, 676.  
 — Froberg, II, 676.  
 — haute, II, 676.  
 — Logos, II, 676.  
 — Pombe, II, 676.  
 — pressée, II, 611.  
 — pure, II, 603.  
 — Saaz, II, 676.  
 — superficielle, II, 676.  
 Libidibi, II, 745.  
 Lies de vin, II, 191, 630.  
 Lignite, I, 27.  
 — commun, I, 28.  
 — distillation, I, 163.  
 — fibreux, I, 28.  
 — goudron de, I, 166, 169.  
 — ferreux, I, 28.  
 Lignoïne, I, 164.  
 Limite d'élasticité, I, 222.  
 Limonène, II, 250.  
 Limonite, I, 224.  
 Lin, II, 355.  
 — de la Nouvelle-Zélande, I, 361.  
 Linalol, II, 251.  
 Liqueur de cailloux, II, 31.  
 — décolorante de Wilson, I, 709, 861.  
 Liquides de blanchiment, préparé par électrolyse, I, 746.  
 — décolorant de Grouvelle, I, 709.  
 — de Ramsay, I, 709.  
 Lit de pains, I, 217.  
 Litharge, I, 362, 884.  
 — d'Allemagne, I, 886.  
 — anglaise, I, 886.  
 — d'argent, I, 886.  
 — claire, I, 369.  
 — de France, I, 886.  
 — de Hambourg, I, 886.  
 — jaune, I, 886.  
 — noire, I, 369.  
 — d'or, I, 886.  
 — pauvre, I, 369.  
 — riche, I, 369.  
 — rouge, I, 369, 886.  
 — verte, I, 369.  
 Lithium, I, 470.  
 Lithocérame, II, 111.  
 Lithofacteur, I, 796.  
 Lithophanies, II, 101.  
 Lithopone, I, 884.  
 Lithoponies, II, 101.  
 Lokandi, II, 260.  
 Löss, II, 73.  
 Lumière de chaux, I, 202.  
 — de Drummond, I, 202.  
 — électrique, I, 205; II, 845.  
 — de magnésium, I, 202.  
 — au gaz oxyhydrique, I, 202.  
 — sidérale, I, 202.  
 Lumps, II, 567.  
 Lupuline, II, 641.  
 Lustres, II, 95, 118.  
 — d'argent, II, 119.  
 — de Burgos, II, 119.  
 Lustres cantharide, II, 119.  
 — de cuivre, II, 119.  
 — jaune, II, 117.  
 — d'or, II, 118.  
 — de platine, II, 118.  
 Lyddite, I, 813.  
 Lysol, II, 243.
- M**
- Machines à imprimer, II, 415.  
 — à mordancer, II, 411.  
 — à papier, II, 498.  
 Maclurine, II, 260.  
 Magenta, II, 265.  
 Magnalium, I, 484.  
 Magnésium, I, 489.  
 Maillechort, I, 348.  
 Maismon, II, 59.  
 Maispouder, II, 517.  
 Maïzena, II, 517.  
 Malachite, I, 318.  
 Malt, II, 644.  
 Maltage, II, 644.  
 — pneumatique, II, 647.  
 Maltose, II, 525.  
 Manchons, à incandescence, I, 198.  
 Manganèse, I, 304, 486.  
 — carbonate, I, 304.  
 — dans la fonte, I, 258.  
 — oxydé, I, 304.  
 Manganite, I, 304.  
 Mang-koudou, II, 260.  
 Marais salants, I, 602, 603, 610.  
 Marbre, II, 137.  
 Mares de raisins, II, 630.  
 — de soude, I, 650.  
 Margarine, II, 592.  
 Marne, II, 74.  
 — argileuse, II, 74.  
 — calcaire, II, 74.  
 Martensite, I, 293.  
 Massud, I, 150.  
 Mastic métallique, I, 349.  
 Matières colorantes organiques, II, 257, 264, 335.  
 — éclairantes, I, 96.  
 — grasses, II, 768.  
 — lubrifiantes, II, 776.  
 — tannantes, II, 742.  
 Matte de cuivre, I, 319, 323, 327, 329.  
 — nickelifère, I, 309, 312, 315.  
 — plombreuse, I, 356.  
 Mauvaniline, II, 269.  
 Maximite, I, 805.  
 Mégisserie, II, 757.  
 Mélange de Laming, I, 117.  
 — des minerais, I, 217.  
 — pyrotechniques, I, 792.  
 — réfrigérants, I, 517.  
 Mélangeur de fontes, I, 280.  
 Mélasse, I, 625; II, 561, 570, 579, 710.  
 — extraction du sucre des —, II, 570.  
 — nitrée, I, 806.  
 Mélinite, I, 843.  
 Mellinite, I, 821.

- Menthol, II, 251.  
 Menthone, II, 251.  
 Mercerisage, II, 384.  
 Mercure, I, 441.  
 — extraction, I, 441.  
 — fulminant, I, 822.  
 — production, I, 452.  
 — propriétés, I, 452.  
 — sulfuré bitumineux, I, 441.  
 Métal anglais, I, 428, 438.  
 — argent, I, 317.  
 — argent, I, 438.  
 — d'Asberry, I, 438.  
 — à canons, I, 346.  
 — des caractères, I, 438.  
 — de Christophe, I, 349, 398.  
 — des cloches, I, 268.  
 — de composition, I, 428.  
 — pour coussinets, I, 359.  
 — delta, I, 348.  
 — jaune, I, 347.  
 — des miroirs, I, 347.  
 — mitis, I, 267.  
 — de Muntz, I, 348.  
 — du prince Robert, I, 348.  
 — rouge, I, 348.  
 Métallurgie chimique, I, 213.  
 Métaux, chaleur de combustion, I, 215.  
 — — de fusion, I, 215.  
 — — réduction, I, 215.  
 — — spécifique, I, 215.  
 — conductibilité calorifique, I, 220.  
 — ductilité, I, 223.  
 — dureté, I, 221.  
 — état naturel, I, 213.  
 — extraction, I, 214.  
 — — par l'électricité, I, 219.  
 — malléabilité, I, 222.  
 — résistance à la pression, I, 222.  
 — — à la rupture, I, 222.  
 — — à l'usure, I, 211.  
 Méthylamylcétone, II, 251.  
 Méthylononylcétone, II, 251.  
 Miargyrite, I, 360.  
 Mimésite, I, 344.  
 Millefiori, II, 63.  
 Mine d'acier, I, 224.  
 — des lacs, I, 224.  
 — des marais, I, 224.  
 — orange, I, 887.  
 — des prairies, I, 224.  
 Minerais d'antimoine, I, 431.  
 — d'argent, I, 360.  
 — d'arsenic, I, 438.  
 — de bismuth, I, 429.  
 — de cobalt, I, 306.  
 — de cuivre, II, 318.  
 — d'étain, I, 422.  
 — de fer, I, 223.  
 — mélange des —, I, 217.  
 — de mercure, I, 441.  
 — de nickel, I, 308.  
 — d'or, I, 399.  
 — préparation préliminaire, I, 216.  
 — de platine, I, 418.  
 — de zinc, I, 450.  
 Minette, I, 224.  
 Minghite, II, 260.  
 Minium, I, 886.  
 — de fer, I, 909.  
 Mispickel, I, 438.  
 Moellon, II, 761.  
 Mofetti, I, 846.  
 Mohair, II, 341.  
 Moiré métallique, I, 429.  
 Moisissures, préparation de l'alcool avec les —, II, 704.  
 Monazite, I, 969.  
 Mondamine, II, 517.  
 Monnaies d'argent, I, 397.  
 — de bronze, I, 346.  
 — de nickel, I, 317.  
 — d'or, I, 415.  
 Mordants, II, 395.  
 — d'aluminium, II, 397.  
 — d'antimoine, II, 402.  
 — de chrome, II, 399.  
 — de cuivre, II, 401.  
 — d'étain, II, 401.  
 — de fer, II, 398.  
 — de manganèse, II, 401.  
 — de nickel, II, 398.  
 — de plomb, II, 401.  
 — rouge, I, 888.  
 — tanniques, II, 402.  
 — d'uranium, II, 401.  
 Morin, II, 260.  
 Morindon, II, 260.  
 Mort aux mouches, I, 438.  
 Mortiers aériens, II, 143.  
 — classification, II, 142.  
 — durcissement, II, 143.  
 — hydrauliques, II, 144.  
 — séléniteux, II, 136.  
 Mosaïque de perles, II, 65.  
 — de verre, II, 68.  
 Mouffles, II, 99.  
 Moulage en argile, I, 259.  
 — en coquille, I, 259.  
 — de la fonte, I, 254.  
 — en sable, I, 257.  
 Moût de bière, cuisson, II, 660.  
 — — houblonnage, II, 670.  
 — de bière, préparation, II, 660.  
 Mucédinées. Voy. Moisissures.  
 Mumme, II, 688.  
 Munjistine, II, 263.  
 Musc artificiel, II, 255.  
 Muscarine, II, 305.  
 Mutage des vins, II, 226.  
 Myrobolans, II, 745.
- N**
- Naphtaline, II, 220.  
 Naphte, I, 163, 164.  
 Naphtol, II, 239.  
 Naphtylamine, II, 237.  
 Natron, I, 638.  
 Nefl-gil, I, 164.  
 Néodymium, I, 164.  
 Néogène, I, 317.  
 Néroline, II, 255.  
 Nickel, I, 308.  
 — allages, I, 316.  
 Nickel antimoné, I, 308.  
 — — sulfuré, I, 308.  
 — arsenical, I, 308.  
 — — blanc, I, 308.  
 — carbonyle, I, 313.  
 — cubique, I, 310.  
 — extraction, I, 309, 313, 315.  
 — minerais, I, 308.  
 — production, I, 311.  
 — propriétés, I, 316.  
 — raffinage, I, 316.  
 — sulfuré, I, 308.  
 — usages, I, 316.  
 Nickelage, I, 317.  
 Nickeline, I, 317.  
 Nitraniline, II, 226.  
 Nitrate d'ammonium, I, 600.  
 — de glycocole, I, 815.  
 — de guanidine, I, 807.  
 — de potassium, I, 773.  
 — de sodium, I, 769.  
 Nitre, I, 773.  
 — cubique, I, 769.  
 Nitrite d'ammonium, I, 601.  
 Nitrobenzaldehyde, II, 227.  
 Nitrobenzène, II, 225.  
 Nitrobutyltoluène, II, 226.  
 Nitrocatéchine, I, 821.  
 Nitrocellulose de bois, I, 809.  
 — gélatinisée, I, 800.  
 — soluble, I, 809.  
 Nitrocrésol, I, 807.  
 Nitroéosine, II, 296.  
 Nitroferriite, I, 816.  
 Nitroguanidine, I, 807.  
 Nitroglycérine, I, 794.  
 Nitromannite, I, 806.  
 Nitronaphtaline, I, 808; II, 236.  
 Nitronaphtol, I, 807.  
 Nitropentaérythrite, I, 806.  
 Nitrophénol, I, 807; II, 234.  
 Nitrotoluène, II, 225.  
 Noir d'aniline, II, 275, 450, 452, 465.  
 — animal, I, 839; II, 768.  
 — revivification, II, 565.  
 — de campêche, II, 437, 445.  
 — charbon, II, 440.  
 — chargé, II, 443.  
 — de fer, I, 427; II, 437.  
 — de fumée, II, 337.  
 — immédiat, II, 332, 421, 422, 423.  
 — de laine, II, 325.  
 — de Laval, II, 331.  
 — Nyanza, II, 434.  
 — de platine, I, 420.  
 — de Tabora, II, 454.  
 Noix de galle, II, 745.  
 Nouméite, I, 308.  
 Nutrol, II, 600.  
 Nutrose, II, 599.
- O**
- Obus calorimétrique, I, 15.  
 Ocre, I, 909.  
 OEnoglucine, II, 523.  
 Oléomargarine, II, 592.

- Oléonaphte, I, 796.  
 Ollite, II, 132.  
 Ombre de Cologne, I, 28.  
 Omeire, II, 590.  
 Or, I, 399.  
 — affinage, I, 407.  
 — alliages, I, 414.  
 — en chiffons, I, 417.  
 — en coquilles, I, 417.  
 — essai, I, 416.  
 — extraction, I, 400, 403, 404.  
 — en feuilles, I, 348, 416.  
 — jaune, I, 415.  
 — de lavage, I, 399.  
 — de Mannheim, I, 348.  
 — minerais, I, 399.  
 — mise en couleur, I, 416.  
 — de montagne, I, 399.  
 — massif, I, 871.  
 — natif, I, 399.  
 — pâle, I, 415.  
 — production, I, 410.  
 — propriétés, I, 413.  
 — séparation des alliages, I, 407.  
 — vert, I, 415.  
 Orange d'acridine, II, 309.  
 — d'alizarine, II, 313.  
 — d'aniline, II, 311.  
 — de chrome, I, 903.  
 — minéral, I, 887.  
 — Victoria, II, 311.  
 Orcéine, II, 258.  
 Orcine, II, 258.  
 Ordures ménagères, I, 514.  
 Ore process, I, 271.  
 Oreïde, I, 348.  
 Orge, composition, II, 639.  
 — germination, II, 645.  
 — mouillage, II, 645.  
 Orpiment, I, 640.  
 Orseille, II, 258.  
 Ortie, II, 369.  
 Os, dégraissage, II, 767.  
 Osmiure d'iridium, I, 421.  
 Ouate de verre, II, 29.  
 Oung-Koudou, II, 260.  
 Outremer, I, 802.  
 — bleu, I, 865.  
 — constitution, I, 868.  
 — propriétés, I, 869.  
 — rouge, I, 867.  
 — à la silice, I, 864.  
 — à la soude, I, 865.  
 — au sulfate, I, 864.  
 — usages, I, 869.  
 — vert, I, 865.  
 — violet, I, 867.  
 Oxalate de potassium, II, 191.  
 — — et d'antimoine, II, 191.  
 Oxazimes, II, 305.  
 Oxazonnes, II, 305.  
 Oxychlorure de plomb, I, 895.  
 — de zinc, I, 885.  
 Oxyde d'antimoine, I, 872.  
 — de chrome, I, 905.  
 — de plomb, I, 886.  
 — thorium, I, 909.  
 — de zinc, I, 881.  
 Oxygène, I, 927.  
 Oxygène liquide, I, 821, 930.\*  
 Oxy sulfure d'antimoine, I, 872.  
 Ozone, I, 931.
- P**
- Packfong, I, 348.  
 Paille de cuivre, I, 344.  
 Pain, II, 582.  
 — composition, II, 587.  
 — de crétons, II, 770.  
 — préparation, II, 583.  
 Panclastite, I, 821.  
 Pan, I, 400.  
 Pardermite, I, 845.  
 Panain, II, 517.  
 Papier, II, 483.  
 — colore, II, 505.  
 — essai, II, 501.  
 — fabrication, II, 492.  
 — à filtres, II, 502.  
 — parchemin, II, 503.  
 — production, II, 507.  
 Papilli-chakka, II, 260.  
 Papuchas, I, 332.  
 Paraffine, I, 165, 173, 175.  
 — extraction, I, 159, 164, 173.  
 Parafuchsine, II, 272.  
 Parchemin, II, 762.  
 Parfums artificiels, II, 252.  
 Parian, II, 104.  
 Partinium, I, 485.  
 Pastel, II, 562.  
 Pasteurisation des vins, II, 626.  
 Pâte de bois chimique, II, 485.  
 — mécanique, II, 485.  
 Patine, I, 346.  
 Pattinsonage, I, 362.  
 Peaux, II, 748.  
 Peinture sur verre, II, 58.  
 — sur porcelaine, II, 98.  
 Pembrite, I, 816.  
 Pemmikan, II, 595.  
 Pentanitrocellulose, I, 800, 802.  
 Pentasulfure d'antimoine, I, 87.  
 Péonine, II, 310.  
 Peptones, I, II, 598.  
 Péras, I, 36.  
 Percarbonates alcalins, prép. électrolytique, I, 755.  
 Perchlorate d'ammonium, I, 600.  
 Perchlorates alcalins, prép. électrolytiques, I, 755.  
 Périidot, II, 54.  
 Perles creuses, II, 64.  
 — massives, II, 64.  
 — soufflées, II, 64.  
 — de Venise, II, 64.  
 — de verre, II, 64.  
 Perlite, I, 292.  
 Permanganate de potassium, I, 907.  
 Peroxydes alcalins, I, 680.  
 — d'hydrogène, I, 932.  
 — de manganèse, I, 304, 907.  
 — de plomb, I, 887; II, 284.  
 Persio, II, 258.  
 Persulfates alcalins, prép. par électrolyse, I, 757.  
 Persulfocyanogène, II, 331.  
 Petite bière, II, 660, 661.  
 Pétrarigite, I, 806.  
 Pétrins mécaniques, II, 585.  
 Pétroclastite, I, 791.  
 Pétrole, I, 141, 190; II, 843.  
 — composition, I, 145.  
 — désulfuration, I, 159.  
 — distillation, I, 147, 148, 157, 158; II, 843.  
 — état naturel, I, 143.  
 — essai, I, 162.  
 — extraction, I, 145.  
 — formation, I, 144.  
 — production, I, 145.  
 — raffinage, I, 147, 148, 157, 158; II, 843.  
 Phénacétine, II, 224.  
 Phénol, II, 219, 234.  
 Phénolsafranin, II, 308.  
 Phénylédiamine, II, 227.  
 Phénylrhodamine, II, 299.  
 Phényrosinduline, II, 309.  
 Phloxine, II, 297.  
 Phoenix, I, 817.  
 Phosphates, I, 835.  
 — de calcium précipité, I, 838.  
 — de chrome, I, 906.  
 Phosphore, I, 824.  
 — amorphe, I, 828.  
 — dans la fonte, I, 258.  
 — rouge, I, 828.  
 Phosphorites, I, 838.  
 Photométrie, I, 178.  
 — de l'arc voltaïque, I, 205.  
 Physique, I, 871.  
 Photogène, I, 188, 190.  
 Piassava, II, 361.  
 Pierres artificielles, II, 32.  
 — calcaire, II, 137.  
 — infernale, I, 876.  
 — ollaire, II, 132.  
 — à plâtre, II, 134.  
 — à pots, II, 132.  
 — précieuses artificielles, II, 54.  
 — de strass, II, 54.  
 Pikaba, II, 361.  
 Pile à cylindre, II, 492.  
 Pimelite, I, 308.  
 Pinacone, II, 179.  
 Pinchbeck, I, 348.  
 Pincoffine, II, 262.  
 Pinène, II, 250.  
 Pink-colour, II, 177.  
 Pinksalt, I, 871.  
 Pipéronak, II, 250.  
 Pipes de terre, II, 119.  
 Pitti, II, 260.  
 Plagma, I, 408.  
 Plasmonne, II, 599.  
 Plastoménite, I, 805, 809.  
 Platine, I, 418.  
 — état naturel, I, 418.  
 — extraction, I, 419.  
 — propriétés, I, 420.  
 Platinide, I, 317.  
 Plâtrage des vins, II, 630.  
 Plâtre, II, 134.

- Plâtre aluné, II, 134.  
— ciment, II, 136.  
— durcissement, II, 136.
- Plomb, I, 349.  
— aigre, I, 437.  
— alliages, I, 359.  
— antimoniifère, I, 357.  
— argentifère, I, 361.  
— arséniaté, I, 348.  
— blanc, I, 349.  
— carbonaté, I, 349.  
— de chasse, I, 359.  
— chromaté, I, 349.  
— dur, I, 357, 359.  
— extraction, I, 347, 357.  
— jaune, I, 347.  
— minerais, I, 349.  
— molybdaté, I, 349.  
— d'œuvre, I, 352, 355, 357, 360.  
— d'œuvre, désargenta-  
tion, 361, 362, 371,  
373, 376, 381.  
— phosphate, I, 349.  
— production, I, 359.  
— propriétés, I, 359.  
— raffinage, I, 357.  
— raffine, I, 357.  
— riche, I, 362.  
— — couppellation, I,  
365.  
— rouge, I, 349.  
— sulfaté, I, 349.  
— sulfuré, I, 349, 360.  
— usages, I, 359.  
— vert, I, 349.
- Plombagine, I, 33.  
Poiré, II, 638.  
Polybasite, I, 360.  
Polyhalithe, I, 620.  
Pomba, II, 688.  
Pompe à plomb, I, 372.  
Ponceau, II, 322.  
Porcelaine, II, 86.  
— argentine, II, 100.  
— classification, II, 84.  
— cuisson, II, 96.  
— défauts, II, 98.  
— dorure, II, 100.  
— dure, II, 86.  
— fabrication en Chine, II,  
opaque, II, 111.  
— peinture, II, 98.  
— platinage, II, 100.  
— tendre anglaise, II, 103.  
— — française, II, 101.  
— vraie, II, 86.
- Porpora, II, 10.  
Porporina, II, 10.  
Potasse caustique, I, 633.  
— des cendres des végé-  
taux, I, 625.  
— des eaux de la mer, I,  
625.  
— du feldspath, I, 625.  
— des sels de Stassfurt, I,  
618.  
— du suint, I, 630.  
— des varechs, I, 629.  
— des vinasses de bette-  
raves, I, 625.
- Potassium, I, 465.
- Potée d'étain, I, 428.  
Potentite, I, 821.  
Poterries communes, II, 120.  
— de Delft, II, 119.  
— fabrication, II, 82.  
— de grès, II, 106.  
— historique, II, 82.  
— de terre cuite, II, 121.  
— vernies, II, 109.
- Poudre de Bobœuf, I, 821.  
— à bronzer, I, 348.  
— de Désignolles, I, 821.  
— de Du Pont, I, 809.  
— sans fumée, I, 808, 813,  
810.  
— aux mouches, I, 438.  
— d'os, I, 836.  
— pyroxylée, I, 809.  
— à tirer, I, 784.  
— — essai, I, 792.  
— à tirer, produits de com-  
bustion, I, 780.  
— — propriétés, I, 785.
- Poudrette, I, 515, 835.  
Pounxa, I, 848.  
Pourpre antique, II, 257.  
— de Cassius, I, 875.  
— de Hesse, II, 324.
- Pousse des vins, II, 625.  
Poussières des fours à plomb,  
I, 357.  
Poussières des gaz des hauts  
fourneaux, I, 243, 246.
- Pouzzollane, II, 156.  
— ciment de, II, 157.  
— de Santorin, II, 157.
- Praséodymium, II, 16.  
Préparations explosives, I, 784.  
Presses à cossettes, II, 535.  
Primula, II, 273.  
Primuline, II, 330.  
Procédé Bessemer, I, 275, 276,  
279.  
— Martin-Siemens, I, 269,  
271; II, 847.  
— Thomas-Gilchrist, I, 277,  
284.
- Produits ferreux, classifica-  
tion, I, 302.  
Produits métallurgiques, I, 217.
- Progressite, I, 816.  
Prométhées, I, 773.  
Protochlorure d'étain, I, 870.  
Proustite, I, 370.  
Prussiates de potasse, II, 496.
- Pseudoionone, II, 251.  
Puddledage, I, 264.  
Pulégone, II, 251.  
Pulsomètre, I, 684.  
Purpurine, II, 312.  
Purpurogalline, II, 336.  
Pyralithe, I, 36.  
Pyrite arsénicale, I, 428.  
— capillaire, I, 308.  
— de fer, I, 532.
- Pyrodialite, I, 792.  
Pyrogène, I, 490.  
Pyroligneux, II, 159.  
Pyrolusite, I, 304, 907.  
Pyromètre calorimétrique, I, 7.  
— optique, I, 5.  
Pyropissite, I, 165.
- Pyrrhotite, I, 308.  
Pyrosidérite, I, 224.  
Pyrotechniques, mélanges, I,  
792.  
Proxyle, I, 796.  
Pyroxyline, I, 796.

## Q

- Quebracho, II, 260, 744, 746.  
Quercitron, II, 260.

## R

- Raffinage du cuivre, I, 321,  
— 328, 332, 336.  
— en fabrique, I, II, 568.  
— du nickel, I, 315.  
— du sucre, II, 565.
- Raffinose, II, 567.  
Raggi, II, 711.  
Raktapita, II, 260.  
Réalgar, I, 440.  
Recarbonation, I, 283.  
Régule d'antimoine, I, 433.  
Résine de houblon, II, 641.  
Résorcine, II, 227.  
Rétène, I, 186.  
Rewdanskite, I, 308.  
Rhénite, I, 817, 821.  
Rhigolène, I, 163, 164.  
Rhodamine, II, 298.  
— succinique, II, 337.  
Rhodaminol, II, 299.  
Rhodocite, I, 845.  
Rhodinol, II, 251.  
Rhum, II, 710, 730.  
Rhyolane, I, 163.  
Rifléite, I, 805, 809.  
Roborat, II, 600.  
Roberine, II, 598.  
Rorurite, I, 816, 818, 819, 820.  
Rocou, II, 263.  
Romite, I, 814.  
Rosamine, II, 299.  
Rosaniline, II, 265.  
Rose bengale, II, 298.  
Roseine, I, 317.  
Rosindone, II, 309.  
Rosinduline, II, 309.  
Rouge de china, II, 260.  
— de chrome, I, 901.  
— Congo, II, 325.  
— de cuivre, II, 105.  
— d'armala, II, 264.  
— de Magdala, II, 308.  
— de naptaline, II, 308.  
— neutre, II, 306.  
— de Paris, I, 542, 887.  
— de quinoléine, II, 310.  
— de toluylène, II, 306.  
— turc, II, 446.
- Rubis, II, 54.  
— d'arsenic, I, 440.  
— de cuivre, II, 10.  
Rubine acide, II, 277.  
Rusma, I, 441.

- S**
- Sable de cuivre, I, 318.
- Saccharose, II, 245.
- Saffran, II, 756.
- Safranine, II, 307.
- Safranol, II, 308.
- Safre, I, 307.
- Safrol, II, 253.
- Sagou, II, 519.
- Saindoux, II, 770.
- Saké, II, 688.
- Salicorne, I, 638.
- Salin de betteraves, I, 638.
- Salines, I, 602.
- Salins, I, 602.
- Salol, II, 243.
- Salophène, II, 144.
- Salpêtre, I, 771.
- du Chili, I, 769.
- de houssage, I, 772.
- du Pérou, I, 769.
- de potassium, I, 771.
- de sodium, I, 769.
- Sanatogène, II, 588.
- Sano, II, 600.
- Sanose, II, 599.
- Santaline, II, 260.
- Santorin, II, 157.
- Saphir, II, 54.
- Sapocarbol, II, 243.
- Saponification calcaire, II, 787.
- sulfurique, II, 787.
- par la vapeur d'eau, II, 794.
- Savons, II, 808.
- d'acide oléique, II, 816.
- brassés, II, 817.
- dijonnais, II, 818.
- d'Eschweg, II, 818.
- de Marseille, II, 812.
- mous, II, 808.
- résineux, II, 816.
- de suif, II, 815.
- de toilette, II, 821.
- Scaferlati, II, 823.
- Scalioglia, II, 136.
- Schappe, II, 352.
- Schiste alumineux, I, 853, 855.
- cuivreux, I, 318, 322.
- Schnap de gentiane, II, 703.
- Schönite, I, 620.
- Scories, I, 218.
- acides, I, 219.
- cristallines, I, 218.
- de cubitol, I, 258.
- de déphosphoration, I, 844.
- Thomas, I, 283, 844.
- vitreuses, I, 218.
- Scraps and ore process, I, 271.
- process, I, 271.
- Séchoirs, II, 413.
- Sécurite, I, 814.
- Sel ammoniac, I, 598.
- d'apprêt, I, 871.
- de cuisine, I, 601.
- décolorant de Varrentrapp, I, 709.
- d'étain, I, 870.
- gemme, I, 601, 613, 620.
- Sel de Glauber, I, 622.
- des landes, I.
- marin, I, 601, 616, 617.
- de nitre, I, 771.
- nutritif, II, 597.
- odorant, I, 600.
- d'oscille, II, 191.
- de rosage, I, 871.
- de Saturne, I, 888.
- de Schlippe, I, 871.
- de steppes, I, 602.
- de terre, I, 602.
- volatil, I, 600.
- Sélénium, II, 16.
- dans l'argent, I, 410.
- Sels ammoniacaux, I, 568.
- de déblai, I, 618.
- de potasse, I, 618. (Voy. potasse.)
- de Stassfurt, I, 618.
- Senarmonite, I, 432.
- Sériciculture, II, 346.
- Séricine, II, 348.
- Sérums thérapeutiques, II, 246.
- Sesquioxyde d'iridium, I, 422.
- Sesquisulfure de phosphore, I, 832.
- Siccatif, II, 770.
- Sidérolithe, II, 109.
- Sidérose, I, 224.
- Silicium, II, 851.
- dans la fonte, I, 257.
- Silicium-manganèse, I, 304.
- Silvérine, I, 317.
- Similor, I, 348.
- Sirop cristal, II, 623.
- Sitogène, II, 600.
- Suices, I, 400.
- Smalt, I, 307.
- Smaltine, I, 306.
- Sodium, I, 464, 468.
- Soffioni, I, 846.
- Soie, II, 345.
- d'araignées, II, 354.
- artificielle, II, 362.
- assouplissage, II, 351.
- brute, II, 349, 352.
- conditionnement, II, 350.
- composition chimique, II, 348.
- déchets, II, 352.
- décreusage, II, 350.
- dégommeage, II, 350, 352.
- ecrue, II, 352.
- grège, II, 349.
- marine, II, 354.
- moulinée, II, 349.
- préparation, II, 348.
- propriétés, II, 371.
- teinture, II, 372.
- tissage, II, 350.
- Solférino, II, 265.
- Somatose, II, 598.
- Sorbite, I, 293.
- Soson, I, 598.
- Soude, I, 638.
- d'Aigues-Mortes, I, 639.
- d'Alicante, I, 639.
- à l'ammoniaque, I, 633.
- de l'Araxe, I, 639.
- Soude brute, composit., I, 642.
- brute, formation, I, 641.
- — préparation, I, 640.
- calcinée, I, 646.
- des Canaries, I, 639.
- de Carthagène, I, 639.
- caustique, I, 776.
- de cryolithe, I, 675.
- Leblanc, I, 639.
- de Malaga, I, 639.
- de Narbonne, I, 639.
- naturelle, I, 638.
- raffinée, I, 642.
- résidus, I, 650.
- — composition, I, 651.
- — traitement, I, 652, 653, 664, 656, 557, 658, 662,
- de varechs, I, 630, 639, 764.
- Soudure des ferblantiers, I, 428.
- des plombiers, I, 428.
- tendre, I, 356.
- Soufre, I, 520.
- cabalin, I, 523.
- en canons, I, 521.
- extraction, I, 520, 523, 525.
- dans la fonte, I, 258.
- production, I, 526.
- propriétés, I, 521.
- raffinage, I, 521.
- Sparte, II, 362.
- Spectre du bec Auer, I, 200.
- de la lampe à arc, I, 200.
- Speiss, I, 308, 309.
- Speisscobalt, I, 306.
- Spelter, I, 453.
- Sphérosidérite, I, 224.
- Spiauter, I, 453.
- Spiegel, I, 429.
- Spiegeleisen, I, 429.
- Stannate de cuivre, I, 880.
- de sodium, I, 871.
- Stassfurt, dépôt salin de —, I, 618.
- Stellarite, I, 31.
- Sterrométal, I, 348.
- Stibine, I, 432.
- Stibnite, I, 432.
- Stilpnosidérite, I, 224.
- Stout, II, 684.
- Strass, II, 54.
- Stuc français, II, 136.
- Stupp, I, 440, 445.
- Styrogallol, II, 336.
- Sublimé, I, 876.
- Sucre de betteraves, II, 526.
- de Boerhaave, II, 570.
- candi, II, 569.
- de cannes, II, 573.
- d'érable, II, 581.
- extraction des mélasses, II, 570.
- de fécula, II, 54.
- interverti, II, 525.
- de lait, II, 581.
- massé, II, 523.
- en morceaux, II, 567.
- nitré, I, 806.
- en pains, II, 567.
- de palmier, II, 581.

- Sucre de plomb, I, 888.  
 — raffinage, II, 563, 568.  
 — de raisins, II, 524.  
 — de Saturne, I, 888.  
 — de sorgho, II, 581.  
 — statistique, II, 575, 580.  
 — en tablettes, II, 567.
- Sucreries, contrôle dans les —, II, 574.
- Sucrol, II, 245.
- Suif, II, 769.  
 — de mafurra, II, 773.  
 — de Malabar, II, 773.
- Suint, I, 630.
- Sulfate d'aluminium, I, 858; II, 397.  
 — d'ammonium, I, 599.  
 — de calcium, II, 134.  
 — de cuivre, I, 877.  
 — de fer, I, 908; II, 398.  
 — de magnésium, I, 622.  
 — de plomb, I, 895.  
 — de potassium, I, 622.  
 — de sodium, I, 635.  
 — de zinc, I, 352, 884.  
 — d'aluminium, I, 861.
- Sulfhydrate de calcium, I, 440.
- Sulfite de calcium, I, 540; II, 486.
- Sulfocétate d'aluminium, II, 397.
- Sulfocarbonates alcalins, I, 531.
- Sulfohone, I, 884.
- Sulfure d'antimoine, I, 871.  
 — d'arsenic, I, 440.  
 — de cadmium, I, 465.  
 — de carbone, I, 526, 528, 530, 531.  
 — de mercure, I, 877.  
 — de zinc phosphorescent, I, 884.
- Sumac, II, 744.
- Superphosphates, I, 838.
- Swaga, I, 848.
- Sylvestrène, II, 250.
- Sylvinite, I, 630.
- Székso, I, 638.
- T**
- Tabac, II, 822.  
 — à fumer, II, 823.  
 — à mâcher, II, 824.  
 — à priser, II, 824.  
 — de zone, II, 834.
- Tachydrate, I, 620.
- Tafia, II, 740.
- Tailings, I, 406.
- Tan, II, 744.
- Tanin, II, 495, 744.
- Tannage, II, 743.  
 — à l'alun, II, 757.  
 — au chrome, II, 759.  
 — au fer, II, 759.  
 — à l'huile, II, 759.  
 — rapide, 752.  
 — au tan, II, 743.
- Tartrate de calcium, II, 491.
- Tartrazine, II, 376.
- Tartre brut, II, 491.
- Tassajo, II, 593.
- Teinte de Fismes, II, 633.
- Teinture, II, 416.  
 — par les colorants sulfurés, II, 420.  
 — du coton, II, 444.  
 — du coton mercerisé, II, 456.  
 — en indigo, II, 427.  
 — de la laine, II, 432.  
 — modes de, II, 418.  
 — de la soie, II, 440.  
 — théorie, II, 416.
- Terpinène, II, 250.
- Terralithe, II, 109.
- Terre alumineuse, I, 855.  
 — anglaise, II, 111.  
 — à briques, II, 73.  
 — cuite, II, 121.  
 — à foulon, II, 73.  
 — glaise, II, 73.  
 — de pipe, II, 72, 111.  
 — à porcelaine, II, 74.  
 — à potier, II, 73.  
 — salée, I, 601.
- Tétranitrate de cellulose, I, 801.
- Tétranitrocresol, II, 813.
- Thénardite, I, 635.
- Théobromine, II, 242.
- Thermochimie, I, 715.
- Thermomètre à air, I, 4.  
 — électrique, I, 5.  
 — à mercure, I, 3.
- Thermomètres, I, 2.
- Thermophone, I, 5.
- Thioflavine, II, 331.
- Thionine, II, 329.
- Thymol, II, 253.
- Tiers-argent, I, 349.
- Tinkal, I, 845, 848.
- Tinkana, I, 848.
- Tissus imperméables, II, 827.
- Titane, I, 486.
- Tiza, I, 845, 850.
- Toluène, II, 219.
- Tombac, I, 348.
- Tonite, I, 821.
- Torbanite, I, 31.
- Tour de Gay-Lussac, I, 547.  
 — de Glover, I, 549.  
 — de Lunge et Rohrman, I, 549.
- Tourailage de l'orge germée, II, 646.  
 — à air chaud, II, 650.  
 — à fumée, II, 649.
- Tourillons, II, 692.
- Tourbe, I, 425.  
 — amorphe, I, 26.  
 — de bois, I, 26.  
 — fibreuse, I, 26.  
 — d'herbes, I, 26.  
 — des marais, I, 26.  
 — de mousses, I, 26.  
 — piciforme, I, 426.  
 — pressée, I, 26.  
 — de roseaux, I, 26.
- Tournesol, II, 258.
- Trempe en paquet, I, 287, 290.
- Trichlorure de benzyle, II, 225.
- Trinitroaniline, I, 807.
- Trinitrobenzol, I, 807.
- Trinitrocellulose, I, 801.
- Trinitrocresol, I, 813.
- Trinitrophénol, II, 234.
- Trinitrophénylate de peroxyde de sodium, I, 808.
- Trinitrorésorcine, I, 808.
- Trinitrotoluène, I, 807.
- Trisulfure d'arsenic, I, 440.
- Troostite, I, 294.
- Tropéoline, II, 321.
- Tropon, II, 597.
- Tubes de verre, II, 48.
- Tungstène, I, 317.
- Turbine, II, 599.
- Tuyaux d'argile, II, 430.  
 — de conduits pour l'eau, I, 512.  
 — de drainage, II, 430.
- Tuyone, II, 251.
- Tyraline, 265.
- U**
- Ulexite, I, 845, 850.
- Unités électrolytiques, I, 719.  
 — de lumière, I, 179, 180.
- Urao, I, 638.
- V**
- Valentinite, I, 432.
- Vanilline, II, 250, 255.
- Varech scié, I, 630.  
 — venant, I, 630.
- Vaseline, I, 464.
- Vases étrusques, I, 419.  
 — réfrigérants, 119.
- Ver à soie, II, 345.  
 — éducation, I, 346.
- Verdet, I, 880.  
 — cristallisé, I, 881.  
 — en grappes, I, 881.  
 — gris, I, 880.  
 — de Montpelier, I, 880.
- Vergeoises, II, 567.
- Vermillon, I, 877.  
 — d'Allemagne, I, 877.  
 — de Chine, I, 877.  
 — de France, I, 877.
- Vernis, II, 777, 780.  
 — à l'alcool, II, 780, 782.  
 — à l'essence, II, 780, 782.  
 — gras, II, 780, 781.  
 — à l'huile de lin, I, 778.  
 — d'or, II, 782.
- Verre, II, 1.  
 — agate, II, 62.  
 — d'albâtre, II, 60.  
 — aurore, II, 61.  
 — à bouteilles, II, 44.  
 — brun Bismark, II, 61.  
 — céladon, II, 61.  
 — céleste, II, 61.  
 — chaleur spécifique, II, 14.  
 — de chaux et d'alumine, II, 7.  
 — classification, II, 31.  
 — colores, II, 40, 55.  
 — composition, II, 2.  
 — conductibilité, II, 14.  
 — en couronne, II, 34.  
 — craquelé, II, 62.  
 — creux, II, 33, 44.

- Verre de cuivre, II, 55.  
 — de cryolithe, II, 61.  
 — défaits, II, 30, 52.  
 — dentelle, II, 62.  
 — devitrification, II, 9.  
 — double, II, 55.  
 — fabrication, II, 29.  
 — fligrané, II, 63.  
 — à glaces, II, 33, 40.  
 — gris nouveau, II, 61.  
 — hématin, II, 56.  
 — historique, II, 1.  
 — incrusté, II, 63.  
 — irisé, II, 63.  
 — isabelle, II, 61.  
 — jaune, II, 43.  
 — lune, II, 34.  
 — en manchons, II, 35.  
 — métallisé, II, 55.  
 — mixte, II, 50.  
 — moulé, II, 48.  
 — mousseline, II, 62.  
 — mosaïque, II, 43.  
 — nacré, II, 58.  
 — noir, II, 58.  
 — opale, II, 60.  
 — d'optique, II, 52.  
 — pâte de riz, II, 60.  
 — phosphoreux, II, 7.  
 — plaqué, II, 55.  
 — en plateaux, II, 34.  
 — plombeux, II, 51.  
 — de plomb et de baryte, II, 6.  
 — poids spécifique, II, 14.  
 — propriétés physiques, II, 14.  
 — pouvoir réfringent, II, 14.  
 — réticulé, II, 63.  
 — de rubis d'or, II, 41, 55.  
 — satin, II, 58.  
 — de sélénium, II, 13, 55.  
 — solubilité, II, 7.  
 — soluble, II, 31.  
 — — double, II, 31.  
 — — fixateur, II, 32.  
 — — de potassium, II, 31.  
 — soluble, desodium, II, 31.  
 — de soufre, II, 57.  
 — de Stas, II, 102.  
 — en tables, II, 33.  
 — de thallium, II, 7.  
 — pour thermomètres, II, 5.  
 — topaze, II, 43.  
 — trempé, II, 49.  
 — tulle, II, 62.  
 — d'uranium, II, 43.  
 — vert, II, 44, 57.  
 — à vitres, II, 33.
- Vésuvine, II, 322.  
 — acide, II, 282.
- Vert d'alizarine, II, 313.  
 — d'aniline, II, 274.  
 — d'Arnaudon, I, 905.  
 — de Bindschedler, II, 304.  
 — bleu d'alizarine, II, 313.  
 — de Brème, I, 878.  
 — brillant, II, 284.  
 — de Brunner, I, 878.  
 — de Caspary, I, 878.
- Vert de chrome, I, 905.  
 — de cobalt, I, 306.  
 — de Dingler, I, 906.  
 — émeraude, II, 281.  
 — d'essence d'amandes amères, II, 275.  
 — d'éthyle, II, 275.  
 — de Gentele, I, 380.  
 — de Guignet, I, 905.  
 — Helvetia, II, 281.  
 — impérial, I, 879.  
 — à l'iode, II, 274.  
 — de Kirchberger, I, 879.  
 — lumière, II, 274, 282.  
 — malachite, I, 879; II, 275.  
 — de Mathieu-Plessy, I, 905.  
 — de méthyle, II, 274.  
 — de Metternich, II, 274.  
 — minéral, I, 879.  
 — de Mitis, I, 879.  
 — de montagne, I, 878.  
 — de Neuwied, I, 879.  
 — nouveau, II, 281.  
 — de nuit, II, 274.  
 — de Paris, II, 274.  
 — de quinizarine, II, 314.  
 — de Rinmann, I, 306.  
 — de Saxe, I, 306.  
 — de Scheele, I, 879.  
 — de Schweinfurt, I, 879.  
 — de Schnitzer, I, 905.  
 — Suède, II, 281, 298.  
 — Victoria, II, 281, 282.  
 — de Vienne, I, 879.  
 — de zinc, I, 905.  
 — -de-gris, I, 880.  
 — basique, I, 880.  
 — bleu, I, 881.  
 — français, I, 881.
- Viande, II, 594.  
 — boucanage, II, 596.  
 — conservation, II, 595.  
 — dessiccation, II, 595.  
 — fumage, II, 596.  
 — salage, II, 595.
- Vin, II, 613.  
 — acide, II, 649.  
 — alcoolisé, II, 635.  
 — de baies, II, 638.  
 — bouquet, II, 623.  
 — de Champagne, II, 631.  
 — champagnise, II, 634.  
 — chaptalisage, II, 635.  
 — chauffage, II, 626.  
 — chauffé, II, 619.  
 — classification, II, 620.  
 — clair, II, 619.  
 — collage, II, 629.  
 — composition, II, 618.  
 — cuit, II, 619, 622.  
 — doux, II, 619.  
 — d'eau sucrée, II, 618.  
 — gallisage, II, 625.  
 — de liqueur, II, 619.  
 — maladies, II, 623.  
 — de malt, II, 688.  
 — mousseux, II, 631.  
 — mutage, II, 626.  
 — paille, II, 619.  
 — pasteurisation, II, 626.
- Vin pétioisage, II, 635.  
 — plâtrage, II, 617.  
 — de presse, II, 617.  
 — de raisins, II, 613.  
 — rouge, II, 619.  
 — sec, II, 617.  
 — vinage, II, 617.
- Vinaigre, II, 183.  
 — de bois brut, II, 164.  
 — de table, II, 281.
- Vinasse, II, 496, 745, 741.
- Violaniline, II, 269.
- Violet d'aniline, II, 473.  
 — de benzyle, II, 274.  
 — de cobalt, I, 306.  
 — cristallisé, II, 274.  
 — Hofmann, II, 273.  
 — à l'iode, II, 273.  
 — de Lauth, II, 329.  
 — de méthyle, II, 273.  
 — de naphthyle, 308.  
 — neutre, II, 306.  
 — de Paris, II, 273.  
 — de résorcine, II, 298.  
 — rouge, II, 273.
- Viscose, II, 371.
- Vitriol à l'aigle, I, 878.  
 — à deux aigles, I, 878.  
 — à trois aigles, I, 878.  
 — blanc, I, 884.  
 — bleu, I, 877.  
 — de Chypre, I, 878.  
 — double, I, 878.  
 — en grappes, I, 909.  
 — mixte, I, 878.  
 — noir, I, 909.  
 — de Salzbourg, I, 878.  
 — vert, I, 908.
- Vixorite, I, 806.
- W**
- Wedgwood, II, 406.  
 Westfalte, I, 816, 818, 819, 820.  
 Willemitte, I, 450.  
 Wootz, I, 299.
- X**
- Xanthorhamnine, II, 664.  
 Xylène, II, 219.
- Y**
- Yaru-yaru, II, 255.
- Z**
- Zinc, I, 453.  
 — carbonaté, I, 453.  
 — extraction, I, 453, 454, 455, 456, 457.  
 — oxyde rouge, I, 453.  
 — production, I, 464.  
 — propriétés, I, 460.  
 — silicaté, I, 450.
- Zingage, I, 370, 404.  
 Zinkolithe, I, 884.