

*Section de l'Ingénieur*

15 fév 1909

A. CHAPLET ET H. ROUSSET

LES SUCCÉDANÉS DE LA SOIE

LES SOIES ARTIFICIELLES

GAUTHIER-VILLARS

MASSON ET C<sup>ie</sup>

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

## Section de l'Ingénieur

MM.	MM.	MM.
Alheilig.	Guichard (P.).	Ouvrard.
Aliamet.	Guillaume (Ch.-Ed.).	Ozard (E.).
Ariès (Col.).	Guillet (L.).	Paraf (J.).
Arnous.	Halphen (G.).	Patrinos.
Astruc (J.).	Hatt.	Perelli.
Barillot.	Hébert.	Périsse (L.).
Baume-Pluvinel (de la).	Hennebert (Col.).	Périsse (R.).
Bay (L.).	Henriet.	Persoz (J.).
Bérard (A.).	Hinard.	Petit (Georges).
Berthelot (M.).	Jacquet (Louis).	Picou (R.-V.).
Bertin.	Jaubert.	Pittet (H.).
Billy (Ed. de).	Jean (Ferdinand).	Poncharra (F. de).
Bloch (Fr.).	Jeancard (P.).	Pozzi-Escot.
Blondel.	Labbé (H.).	Prud'homme
Bornecque.	Lambert (Ch.).	Pujol (Cap.).
Bourlet.	Launay (de).	Rabaté (E.).
Boursault (H.).	Laurent (H.).	Rateau.
Brunswick (E.).	Laurent (P.).	Renaud (Paul).
Candlot.	Léauté (H.).	Révillon (L.).
Caspari.	Le Chatelier (H.).	Rigaud.
Clerc (L.-P.).	Lecomte.	Rocques (X.).
Colomer (F.).	Lecornu.	Satie (Conrad).
Croneau.	Lefèvre (J.).	Sauvage.
Dariès.	Leloutre.	Seguela.
Defays (J.).	Letheule (P.).	Seilhac (L. de).
Dibos (M.).	Le Verrier.	Seyrig (T.).
Dudebout.	Lévylier.	Sidersky.
Dufour (A.).	Lindet (L.).	Sinigaglia.
Dugast.	Loppé.	Soliman (G.).
Dumont (G.).	Madamet (A.).	Sorel (E.).
Duquesnay.	Magnier de la Source.	Stroobant (P.).
Dwelshauvers-Dery.	Marchena (de).	Taveau (A.).
Equevilley (R. d').	Martignat (M.).	Thomas (V.).
Fabry.	Mathieu (L.).	Truchot (P.).
Fricker.	Meyer (Ernest).	Urbain.
Frilley (R.).	Minel (P.).	Vallier (Comm <sup>t</sup> ).
Gages (C').	Minet (Ad.).	Vanutberghe.
Gastine.	Miron.	Varenne.
Gautier (Henri).	Moëssard (C').	Verlitch (V. de).
Gay (A.).	Moissan.	Vermard.
Gérard-Lavergne.	Moreau (G.).	Viaris (de).
Gouilly.	Morel (A.).	Vigneron (Eug.).
Gouré de Villemontée.	Muller (P. Th.).	Vuilitch (de).
Granderye.	Naudin (Laurent).	Wallon (E.).
Grillet (L.).	Neyrac (d.).	Widmann.
Guenez.	Nicolardot (Cap.).	Witz (Aimé).
Guerreau.	Niewenglowski (G.).	



ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

CHAPEL et ROUSSET — Les Succédanés de la Soie, I I

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie  
Scientifique des Aide-Mémoire : L. ISLER, Secrétaire  
Général, 20, boulevard de Courcelles, Paris.*

N° 393 B.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

---

LES SUCCÉDANÉS DE LA SOIE

---

LES

SOIES ARTIFICIELLES

PAR

A. CHAPLET

Ancien Directeur d'usine

H. ROUSSET

Ingénieur-Chimiste

---

PARIS

GAUTHIER-VILLARS,

IMPRIMEUR-ÉDITEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON et C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

*OUVRAGES DES AUTEURS PARUS  
DANS LA COLLECTION DE L'ENCYCLOPÉDIE*

---

**Les Succédanés de la Soie :**

- I. Les Soies artificielles.**
- II. Le Mercerisage et les Machines à merceriser.**

## PRÉFACE

---

Les produits industriels succédanés des matières dites « naturelles » sont généralement accueillis par une sorte de prévention hostile. On prétend les couleurs d'aniline fugaces, les nouveaux aliments impurs et malsains, les soies artificielles fragiles ; on les accuse tous de favoriser la fraude.

Reproches évidemment immérités : la fraude n'est en rien qualité intégrante de la marchandise, mais dépend de l'étiquette sous laquelle on vend cette dernière. Quant à l'opinion sur leur valeur inférieure, elle résulte, le plus souvent, de préjugés. S'il existe maintenant un grand nombre de couleurs « faux teint », les teinturiers ont aussi à leur disposition beaucoup plus de matières colorantes « solides » qu'ils n'en avaient autrefois. Les produits alimentaires artificiels

sont, en général, plus purs, plus nutritifs, à beaucoup de points de vue, supérieurs aux aliments dits « naturels » (1). Enfin, quand bien même, ce qui est le cas pour les soies artificielles, le succédané serait de qualité médiocre, que l'on songe à son extrême nouveauté, aux progrès de la fabrication nouvelle, on jugera qu'il y a uniquement là quelques perfectionnements à réaliser.

On obtiendra puis on surpassera d'autant plus inévitablement les qualités des produits « naturels » que la substitution est dans l'ordre rationnel des choses. C'a été la gloire des Berthelot, des Böyer, des Würtz, d'avoir non seulement détruit, analysé; mais d'avoir créé ensuite, de toutes pièces, les corps les plus complexes, d'en avoir fait la *synthèse*. Or, les fabrications nouvelles ne sont que des applications pratiques d'un même principe; on est arrivé à créer artificiellement, quelquefois en employant à l'usine les mêmes méthodes qu'au laboratoire, des produits qui imitent, qui remplacent les matières naturelles; ce sont, en quelque sorte, des *synthèses industrielles*.

---

(1) Ainsi que l'un de nous l'a prouvé dans la *Revue Scientifique*, décembre 1907.

On remarquera que toutes ces méthodes s'appliquent exclusivement à des produits très chers : les couleurs d'aniline valent de 5 à 20 francs le kilogramme, la soie artificielle, 15 francs ; la vanilline, 60 francs. C'est que leur préparation demande des manipulations coûteuses et longues. Mais, qu'on le sache bien, la chimie permettrait de produire beaucoup d'autres matières si les circonstances économiques n'empêchaient de le faire. On a déjà fabriqué industriellement de l'alcool consommable avec de l'acide sulfurique et du carbure de baryum, mais il coûtait beaucoup plus que l'alcool de betterave ou de grains. C'est là encore, uniquement question de temps et de progrès et l'on peut, à ce propos, répéter la phrase célèbre : « Si c'est possible, cela est fait ; si c'est impossible, *cela se fera* ! »

Comme ses lointains ancêtres, l'homme se nourrit encore de viande, de plantes, s'habille avec des fils tissés ou des peaux de bêtes ; les moyens de production seuls ont changé, non les choses elles-mêmes. Elles changeront ; l'homme « fera lui-même sa besogne » ; il ne demande plus à la terre de lui donner la garance, il ne lui demandera plus son pain, et ni à une chenille de lui filer la soie. C'est pourquoi il est infiniment intéressant d'étudier la fabrication des

produits de synthèse industrielle, ce sont les produits de l'avenir. En ce qui concerne les soies artificielles, le sujet est très simple et ne se hérissé pas de formules compliquées. A vrai dire, ce n'est pas toujours de la chimie ni tout à fait de la synthèse. Mais c'est une industrie déjà puissante et prospère qui va chaque jour se perfectionnant et à qui l'avenir réserve un développement bien plus considérable encore.

Nous nous référerons presque uniquement à des textes de brevets. Peut-être objectera-t-on que ces documents-là ne sont pas toujours très sûrs, parce que délivrés sans contrôle, ce qui permet de breveter des choses impossibles ou ridicules. En outre, il peut y avoir, il y a certainement des brevets volontairement inexacts et incomplets à dessein. On sait parfaitement que les firmes allemandes de produits synthétiques, par exemple, dosent habilement, dans toutes leurs demandes de brevets, la part des choses vraies, des omissions et des indications tendancieuses, pour que le titre soit valable, sans que la concurrence puisse contrefaire le produit.

Remarquons cependant que, parmi les chimistes industriels, il en est maintenant qui

valent, à tous les points de vue, leurs collègues des Facultés; certains brevets sont comparables à telles études figurant aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. A vouloir trop apprécier la valeur des différents procédés, on ne pouvait manquer de se tromper. Nous avons cité le plus possible de travaux; mieux vaut en signaler de valeur douteuse qu'en omettre d'intéressants. Et d'ailleurs, tous le sont: il suffit souvent d'un détail pour qu'un procédé inutilisable soit transformé et reçoive des applications fécondes.

Nous nous sommes efforcés de classer avec méthode les différents modes de fabrication; c'est ainsi que les procédés mécaniques des différents brevets, ont été décrits dans un chapitre spécial. Il eût été impossible d'étudier de même les différents traitements chimiques: les procédés de coagulation, par exemple, ne conviennent, le plus souvent, qu'au liquide obtenu selon le mode de préparation spécial à l'inventeur. Notre classification est arbitraire; elle nous a permis d'apporter un peu de clarté dans le fouillis confus des nombreux procédés brevetés dans ces dernières années.

Enfin, nous avons fait précéder l'étude des procédés industriels de chapitres consacrés à la

soie naturelle, modèle imité non seulement par le produit obtenu, mais par la façon de l'obtenir, ainsi que d'une revue succincte des propriétés chimiques des matières premières de l'industrie nouvelle.

---

## CHAPITRE PREMIER

---

### LA SOIE « NATURELLE »

1. C'est, paraît-il, trois mille ans avant l'ère chrétienne que les Chinois apprirent à utiliser la soie des cocons du *bombyx mori*. Après nous avoir été longtemps importée de l'Orient, la soie indigène fit son apparition en Italie d'où on s'efforça de l'introduire en France. De Louis XI à Henri IV, il fut rendu de nombreux édits encourageant la sériciculture naissante. Colbert réussit à l'implanter définitivement ; on introduisit ensuite sous Louis XV la variété à soie blanche. Très prospère, l'élevage des vers à soie ne produisait pas moins de 6 millions de kilogrammes en 1788. Après la tourmente révolutionnaire, il prit un essor considérable pour atteindre son apogée en 1830, où l'on récolta, en France, 26 000 tonnes d'une valeur de

130 000 000 de francs : le dixième de la consommation mondiale. La pébrine, terrible maladie des chenilles du bombyx, fit reculer cette quantité à 4 000 tonnes (1865). Elle est relevée actuellement à 8 000 000 de kilogrammes de cocons, atteignant la production mondiale à 50 000 000 de kilogrammes de soie.

**2. L'élevage du ver à soie.** — La « graine » constituant les œufs des vers à soie est conservée d'année à autre dans des conditions convenables de température et d'humidité. On les fait varier au moment de la pousse des premières feuilles de mûrier, pour amener l'éclosion des larves. Celles-ci ont 3 millimètres de long sur 0,5 millimètre de diamètre ; nourries exclusivement des indispensables feuilles, elles s'accroissent et se développent en subissant successivement quatre mues. La chenille, arrivée à sa taille maxima (8-9 centimètres de longueur, 4-5 grammes), cesse alors de manger, grimpe sur des branchages disposés *ad hoc* et commence à sécréter la soie en décrivant de la tête des huites qui se juxtaposent et se superposent jusqu'à formation d'un cocon.

On recueille les cocons terminés, on en trie un certain nombre pour les besoins de la reproduction et on traite les autres par un étuvage à 70-

80° C.. La chaleur tue la chrysalide, ce qui évite la percée du cocon par le papillon.

**3. Obtention de la soie.** — Les cocons, immergés dans l'eau chaude, sont *battus* à l'aide d'un balai de bruyère fine, les filaments emmêlés de l'extérieur se détachent et l'on peut prendre le *bon brin* de chaque cocon. On réunit, selon les cas, trois à quinze fils élémentaires et on les enroule sur un dévidoir ; quand l'un des cocons est épuisé <sup>(1)</sup>, on ajoute au faisceau le fil d'un cocon nouveau. Toutes ces manipulations sont très difficiles et demandent une grande habileté.

Le fil ainsi obtenu est ensuite *décreusé* dans un bain de savon bouillant où on le plonge et l'agite pendant dix ou vingt minutes. On tord à la cheville, puis on *cuit* une heure dans un bain de savon à 15 ‰. On peut également décreuser par traitement dans un bain bouillant de soude caustique à 12 ‰, mais on risque d'attaquer la soie.

**4. Composition de la soie.** — Les fibres soyeuses se composent de deux parties bien dis-

---

(1) Selon les variétés, les cocons contiennent de 200-500 mètres (races exotiques) à 600-800 mètres (races françaises et italiennes) de fil, d'un diamètre de 20-30 millièmes de millimètre (Villon).

tinctes : les brins élémentaires, et le vernis ou *grès* qui les recouvre ; la partie centrale essentielle est composée de *fibroïne* insoluble dans les dissolvants neutres et dans l'acide acétique, soluble dans les alcalis caustiques, les acides forts concentrés, le chlorure de zinc ; le réactif de Schweitzer qui dissout le coton et l'oxyde de nickel ammoniacal qui ne le dissout pas. La soie absorbe très facilement les sels métalliques en augmentant notablement de poids (jusque 1000 % !), propriété utilisée dans la charge des soies. Elle brûle avec une odeur de corne grillée.

Le grès se compose de principes azotés albuminoïdes, coagulables par la chaleur, de matières azotées solubles dans l'eau bouillante, de matières grasses et résineuses. On suppose le grès et la fibroïne analogues aux produits épidermiques, tels que la corne, les cheveux, la laine, dont la nature est voisine des albumines et de la gélatine, sans d'ailleurs être autrement fixé sur leur constitution. Ainsi que l'on en peut juger par le tableau de la p. 15, leurs compositions ne sont pas toujours identiques et leurs teneurs respectives varient selon la provenance des soies.

*Compositions moyennes de quelques variétés  
de soies*

Corps dosés	Par Mulder ( <i>Pog. Ann. 1837</i> )		Par Francezon ( <i>Notes pour servir à l'étude des soies</i> )	
	Dans la Soie jaune	Dans la Soie blanche	Cévenne jaune	Cévenne blanche
	0/0	0/0	0/0	0/0
Fibroïne . . . . .	53	54	75	76,5
Gomme de soie . . . . .	46	46	"	"
<hr/>				
Gélatine . . . . .	20	19	22,8	21,4
Albumine . . . . .	24	25	"	"
Cire . . . . .	1,4	1,1	1,44	1,5
Matière colorante . . . . .	0,05	0	"	"
Graisse et résine . . . . .	0,10	0,3	"	"
Sels . . . . .	"	"	0,56	0,55

**5. Fabrication de la soie naturelle.** —

Toutes les chenilles, les phryganes, d'autres insectes encore, produisent de la matière soyeuse en plus ou moins grande abondance; elle leur sert à s'attacher aux feuilles, à se construire une retraite, à se suspendre, enfin à se tisser un cocon. La soie est produite par certaines glandes salivaires modifiées et ne sécrétant plus un

liquide digestif, mais une substance tenace qui s'étire en fils se solidifiant au contact de l'air et de l'eau ; ce sont les *glandes séricigènes*. Elles se composent d'une paire de tubes terminés en cæcums et de longueur variable chez les différentes espèces ; chez les vers à soie, elles s'étendent sur toute la longueur, et, après la dernière mue, remplissent exclusivement les quatre-cinq premiers anneaux du corps. Les canaux déferents de chaque système se réunissent dans la tête et un conduit commun qui vient déboucher dans la lèvre inférieure par un tubercule mobile ou trompe formant une véritable *filière*.

Sur ce tube se trouve une paire de petites glandes sécrétant une matière visqueuse qui accole et réunit les deux fils à leur passage ; ils sont ainsi englobés d'un vernis protecteur qui les rend presque inaltérables : le *grès*.

**6. Soies naturelles et soies artificielles.** — Bien que cela puisse paraître en dehors du sujet, nous avons tenu à rappeler ainsi, au début de cet ouvrage, le mode d'obtention et de formation de la soie du bombyx : les procédés de fabrication des soies artificielles n'étant, en principe, que des décalques des phénomènes qui se passent dans la nature.

C'en sont aussi des perfectionnements. Il est évident que le haut prix de la soie résulte du nombre considérable de transformations subies par les feuilles du mûrier avant d'être converties en fibres textiles ; l'industrie a permis de simplifier le processus et de réduire, par conséquent, le coût de l'opération. Ajoutons qu'elle supprime l'influence d'une foule de facteurs qui, en sériciculture, influent sur le résultat final et que, souvent, l'on ne peut modifier : température moyenne de la saison, maladies des chenilles, qualité des feuilles de mûrier, race des vers à soie...

Ainsi, les nouveaux procédés sont plus rationnels ; nous dirions volontiers plus « naturels » en donnant au mot l'acceptation qu'il a le plus souvent dans le langage habituel : qualité de ce qui est très simple et conforme au bon sens.

**7. Les promoteurs de la fabrication industrielle des soies.** — D'ailleurs, la première idée de la fabrication des soies dites artificielles est née de l'observation que fit le savant naturaliste De Réaumur, sur l'appareil séricigène des vers à soie. Voici ce qu'après la description du bombyx, il écrivait, en 1734, dans son histoire des insectes :

« ... Une autre vuë... que la nature semble

nous donner ici, c'est que la soie n'étant qu'une gomme liquide qui se dessèche, ne pourrions-nous pas nous-mêmes faire de la soie avec nos gommés et nos résines ou avec leurs préparations ? Cette idée, qui pourroit d'abord parôtre chimérique, ne semblera pas telle lorsqu'on viendra à l'approfondir » (1).

Réaumur donnait, à l'appui de sa thèse, l'exemple des filaments obtenus en étirant le verre. Ils peuvent, en effet, être considérés comme premier type de soie artificielle réellement fabriquée.

Mais ce ne fut que par l'emploi de la cellulose, constituant essentiel de toutes les fibres végétales, et dont on connaît les propriétés textiles : ténacité, souplesse, que l'on obtint les véritables premières soies artificielles. En effet, l'aspect brillant de la soie ne tient pas à sa composition particulière, mais à la forme extérieure des brins élémentaires, beaucoup plus parfaitement ronds et lisses que ceux des autres textiles (*fig. 1*). Or, en dissolvant les fibres irrégulières de la cellulose naturelle, et les façonnant ensuite à travers des filières convenables, on peut obtenir

---

(1) DE RÉAUMUR. — *Mémoires pour servir à l'histoire des insectes*, Paris, 1734.

des fibres lisses et continues comme celle de la soie.

Restée longtemps dans l'oubli, l'idée de Réaumur fut reprise par Andermars, de Lausanne, qui, en 1855, prenait un brevet pour la production de la soie artificielle. Son procédé consistait à réduire en pâte de jeunes branches de mûrier, à purifier cette pâte, à la blanchir, à la transfor-

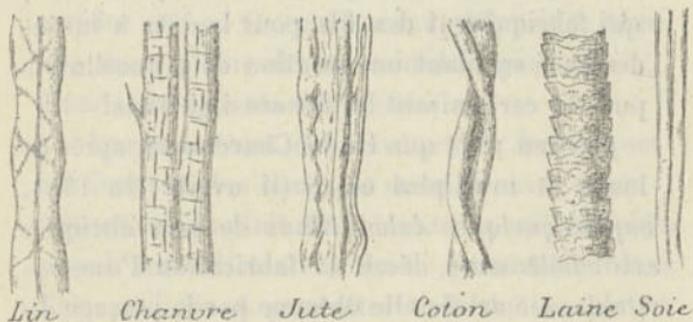


Fig. 1

mer en une substance explosible (nitro-cellulose probablement), à dissoudre cette substance dans un mélange d'alcool et d'éther, à ajouter à cette solution une solution étherée de caoutchouc, préalablement traitée par l'ammoniaque, et à transformer en fils la liqueur ainsi obtenue. Andermars se servait, pour cela, d'une simple pointe d'acier qui, trempée dans le mélange, puis

retirée, entraînait un fil visqueux se desséchant rapidement et qu'on enroulait autour d'une bobine.

Comme on le voit, le procédé n'était guère pratique et ne put recevoir d'application sérieuse. L'idée de Réaumur retomba encore une fois dans l'oubli. Elle en fut tirée d'abord par Crookes, Weston (E. P. 1882), Swan (D. R. P. 1884), Swinburne (E. P. 1884), Wynne et Powel (E. P. 1884) qui fabriquèrent des fils pour lampes à incandescence en filant une solution de nitrocellulose puis en carbonisant les fils ainsi obtenus.

C'est en 1884 que H. de Chardonnet, après de longs et multiples essais (il avait, dès 1878, exposé quelques échantillons de soie fabriquée artificiellement), décrit la fabrication d'une véritable soie artificielle obtenue par le passage du collodion dans un tube capillaire, puis évaporation à l'air du liquide éthéro-alcoolique ; nous reproduisons *in extenso* la note qui fut déposée à cette époque à l'Académie des Sciences :

**8. « Sur une matière textile artificielle ressemblant à la soie ».** (Pli cacheté déposé par M. de Chardonnet le 12 mai 1884). — « On fait une dissolution de 3 grammes de cellulose nitrée dans 100-150 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther. On ajoute 2<sup>cc</sup>,5

d'une solution alcoolique filtrée au 1/10 de protochlorure de fer sec du commerce, ou de protochlorure d'étain. Le tout est filtré dans un appareil fermé, à l'abri de toute évaporation.

« La liqueur est placée dans un réservoir vertical portant au bas un bec de chalumeau horizontal. Cette tuyère, en verre étiré ou en platine, forme un cône aigu : l'ouverture doit être de 0<sup>mm</sup>,1, 0<sup>mm</sup>,2 ; l'épaisseur du bord ne doit pas excéder 0<sup>mm</sup>,1. Ce chalumeau débouche dans une cuve pleine d'eau acidulée par 0,5 % d'acide nitrique monohydraté.

« Le niveau étant, dans le réservoir, de quelques centimètres plus haut que dans la cuve, l'écoulement se produit facilement. La veine fluide prend immédiatement de la consistance dans l'eau acidulée et peut être tirée dehors par un mouvement uniforme. Le fil ainsi formé doit être séché rapidement durant son trajet à travers un espace où circule un courant d'air sec non chauffé et peut être enroulé dès qu'il est sec. Le fil ainsi obtenu est gris ou noir. On peut introduire un grand nombre de substances colorantes solubles dans la solution étherée et obtenir des fils de toutes couleurs.

« Le nouveau fil est transparent, souple, cylindrique ou aplati ; l'aspect, le toucher sont

soyeux ; le diamètre est de 12-20. La charge de rupture est de 20-25-30 kilogrammes par millimètre carré. Il brûle sans que le feu se propage ; chauffé en vase clos ; il se décompose lentement. Il est inattaquable par les acides et les alcalis de moyenne concentration, par l'eau froide ou chaude. Insoluble dans l'alcool, l'éther, il se dissout dans l'alcool éthéré et l'éther acétique.

« On peut rapprocher plusieurs de ces filières, tirer un fil multiple et obtenir des *trames* et des *organsins* immédiatement utilisables. Les brins, réunis au sortir des becs, adhèrent assez fortement pour cela ; d'ailleurs, on peut ajouter, dans le liquide de la cuve, tel adhésif ou tel apprêt qu'on voudra. Le groupement de plusieurs fils offre aussi l'avantage de remédier aux accidents de filage ».

La période d'essais fut suivie d'une véritable fabrication industrielle. A l'Exposition de 1889, les échantillons de Chardonnet furent très remarquables. Et après une réserve justifiée par la solidité médiocre des premiers produits, le tissage employa la nouvelle fibre. Actuellement, on fabrique annuellement plusieurs millions de kilogrammes de soies artificielles.

---

## CHAPITRE II

---

### MATIÈRES PREMIÈRES DE LA FABRICATION DES SOIES ARTIFICIELLES

#### I. LA CELLULOSE ET SES COMPOSÉS

9. Les parois des cellules et fibres qui constituent le squelette de tous les organismes végétaux, sont composées en grande partie de cellulose ; matière que l'on retrouve aussi dans l'enveloppe et les muscles de certains animaux inférieurs. La consistance et l'état d'agrégation en sont très variables : de la cellulose des gemmules à celle des noyaux de fruits, il y a toute une série de produits cellulosiques d'apparences diverses. On trouve à l'état naturel des celluloses presque pures (coton, moelle de sureau, etc.).

La cellulose pure est blanche, inodore, insipide. Sa densité est de 1,525. Elle se compose

de 44,2 % de carbone, de 6,3 % d'hydrogène, de 49,5 % d'oxygène, ce qui correspond à la formule  $C^6H^{10}O^5$  analogue à celle de la fécule, c'est un hydrate de carbone. Cross et Bevan distinguent parmi les celluloses naturelles, et entre plusieurs autres variétés de composés, des *ligno-celluloses* formées par la combinaison avec un dérivé hexène : elles constituent les fibres du bois, du jute et diffèrent de la cellulose proprement dite. Le jute, par exemple, se compose de : C = 47 %, H = 6 %, O = 47 %, ce qui correspond à la formule  $C^{12}H^{18}O^9$ .

**10. Préparation de la cellulose.** — On obtient des celluloses pures par précipitation de leurs solvants. Industriellement, on emploie comme matière première les déchets de coton (fibres trop courtes éliminées par les peigneuses et machines de préparation des filatures). On peut également employer les vieux chiffons de coton ou de toile, si bien purifiés par les lavages qu'ils peuvent être considérés comme de la cellulose pure. On peut enfin utiliser les ligno-celluloses de la paille, des différents bois, en les soumettant aux procédés spéciaux d'épuration usités dans la fabrication des pâtes à papier.

**11. Action des alcalis.** — Les lessives de soude ou de potasse caustique forment avec les fibres des *alcalis celluloses* hydratés  $C^{12}H^{20}O^{10} \cdot 2Na^2O + nH^2O$  avec dégagement de chaleur (mercerisage), la fibre est fortement rétractée, ce qui en change l'aspect ; un lavage ultérieur ramène la combinaison alcaline à l'état d'hydrocellulose.

La cellulose est extrêmement résistante à l'action des lessives alcalines ; on emploie dans le blanchiment du coton des solutions à 2-3° B<sup>é</sup>, agissant à chaud sous pression de 3-4 atmosphères sans que la fibre soit altérée. A concentration et température suffisantes, la cellulose est cependant attaquée et convertie en dérivés solubles. Du coton traité successivement trois fois par des lessives contenant 8 % de NaOH et sous une pression de 10 atmosphères perd 59 % de son poids (H. Tauss) (1).

**12. Dissolution de la cellulose.** — Tous les dissolvants neutres sont sans action sur la cellulose. Seuls, certains réactifs métalliques la dissolvent en formant des hydrates cellulosiques

---

(2) Pour l'étude complète de l'action des lessives alcalines caustiques sur les fibres de la cellulose, voir notre ouvrage : *Le mercerisage et les machines à merceriser*.

gélatineux où la proportion d'eau atteint 80 % du poids du composé.

Le plus simple de ces dissolvants est le *chlorure de zinc* en solution concentrée aqueuse (40 %  $\text{ZnCl}_2$ ) D. R. P. 1878). On fait digérer le coton à dissoudre à 60-80° C. puis on chauffe au bain-marie à 100° C. en agitant et en remplaçant l'eau évaporée ; on obtient finalement un sirop homogène.

L'action de l'*oxyde de cuivre ammoniacal* a été signalée par Schweitzer ; comme précédemment il y a gonflement des fibres, formation d'hydrates gélatineux devenant peu à peu solubles. Le réactif de Schweitzer se prépare en traitant la tournure de cuivre par l'ammoniaque concentrée, le liquide baignant le cuivre et le tout est brassé par une arrivée inférieure de bulles d'air pour faciliter la dissolution.

La cellulose s'y dissout à l'état d'oxycellulose, jusqu'à 5 à 10 % du poids de la solution ; la digestion se fait à froid (1 partie de coton par 10-20 de solvant). On l'en précipite par l'addition d'acides, ou d'agents neutres déshydratants (alcool, chlorure de sodium, etc.)

**13. Action des acides : nitro-celluloses.**  
— L'*acide sulfurique*, l'*acide phosphorique* concentré, agissant quelques instants seulement,

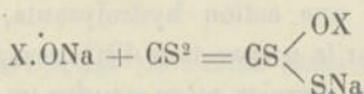
transforment le papier ordinaire en papier translucide plus résistant (parchemin végétal); Thomas et Prévost en ont proposé l'emploi pour obtenir de façon analogue le mercerisage du coton. Il se forme une hydrocellulose; mais le moindre excès de temps ou de température amène une désagrégation complète des fibres.

L'acide nitrique produit aussi, dans les mêmes conditions, une action hydrolysante, utilisée surtout pour la préparation d'éthers acides de la cellulose. Le premier *coton-poudre* ou *pyroxylyle* fut découvert en 1846 (Schönbein); on le prépare en traitant les fibres dégraissées et lavées par des mélanges d'acides sulfurique et nitrique concentrés. On ajoute le coton peu à peu et on laisse digérer à froid pendant 24 heures. Selon les conditions de préparation, on peut obtenir un grand nombre de celluloses; nous reproduisons, d'après Vielle, Cross, Bevan, et de Charbonnet, un tableau donnant la composition et les propriétés des principales de ces combinaisons (p. 29).

Les nitro-celluloses usuelles se dissolvent dans un mélange d'alcool et d'éther, dans l'acétone et dans l'acétate d'amyle; on peut associer à la dissolution, pour faire varier la plasticité, l'élasticité du produit après évaporation, soit des huiles

végétales (collodion riciné), soit du camphre (celluloïd). Examinés au microscope polarisant, les pyroxyles ont un aspect caractéristique variant avec leur degré de nitration.

**14. Sulfo-carbonates de cellulose.** — Les alcalis-celluloses, traités à la température ordinaire par le sulfure de carbone, forment une sorte de xanthate de cellulose et d'alcali :



masse gélatineuse et transparente donnant, avec l'eau, des solutions extrêmement visqueuses (Cross et Bevan).

En pratique, le coton blanchi est traité par un excès de lessive sodique (15 % NaOH); on presse ou on essore les fibres jusqu'à ce qu'elles ne retiennent plus que 3 fois leurs poids de solution, puis on les traite dans un récipient clos par du sulfure de carbone (50 CS<sup>2</sup> % de coton). Après 3 heures de contact, on ajoute de l'eau pour baigner toute la masse et on laisse toute une nuit, on obtient un sirop homogène de couleur jaune. Il précipite par l'alcool ou une solution de chlorure de sodium.

Les xanthates de celluloses se décomposent spontanément, leur solution aqueuse forme une

Acide mis en œuvre		Composition du pyroxylyle		Propriétés du pyroxylyle	Propriétés optiques (À l'examen au microscope polarisant)
Densité	Formule approximative	Nombre de cc. contenus dans 1 gr. de produit	Formule approximative		
1,450 à 1,463	$\text{AzO}^3\text{H}, \text{H}^2\text{O}$	168,9 à 128,6	$\text{C}^{24}\text{H}^{30} (\text{AzO}^3\text{H})^5 \text{O}^{15}$ et $\text{C}^{24}\text{H}^{32} (\text{AzO}^3\text{H})^4 \text{O}^{16}$	Pulvérisable insoluble, dans les dissolvants alcooliques.	Fibres grises mélan- gées à des fibres irisées.
1,469 à 1,476	$\text{AzO}^3\text{H} \frac{3}{4} \text{H}^2\text{O}$	139,7 à 140,5	$\text{C}^{24}\text{H}^{28} (\text{AzO}^3\text{H})^6 \text{O}^{11}$	Soluble dans le liquide éthéro-alcoolique en solu- tion visqueuse précipitable par addition d'eau.	Fibres grises mélan- gées à des fibres iri- sées en plus forte proportion.
1,483 à 1,488	$\text{AzO}^3\text{H} \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$	164,6 à 165,7	$\text{C}^{24}\text{H}^{26} (\text{AzO}^3\text{H})^7 \text{O}^{13}$	La fibre n'est pas altérée, elle se dissout dans le mé- lange alcool-éther en solu- tion très visqueuse.	Toutes les fibres apparaissent grises, puis jaune paille vi- rant au rouge orangé.
1,490 à 1,496	$\text{AzO}^3\text{H} \frac{1}{3} \text{H}^2\text{O}$	183,7 à 194,4	$\text{C}^{24}\text{H}^{20} (\text{AzO}^3\text{H})^9 \text{O}^{11}$ et $\text{C}^{24}\text{H}^{24} (\text{AzO}^3\text{H})^8 \text{O}^{12}$	L'aspect du coton ne change pas, le produit est soluble dans l'éther-alcool, solution moins visqueuse.	Les fibres apparais- sent incolores, puis violette, bleu foncé, le bleu occupant tout le champ avec les pro- duits plus nitrés.
1,497 à 1,502	$\text{AzO}^3\text{H} \frac{1}{4} \text{H}^2\text{O}$	127,9 à 202,1	$\text{C}^{24}\text{H}^{20} (\text{AzO}^3\text{H})^{10} \text{O}^{10}$	Structure de la fibre con- servée. Soluble dans l'éther acétique. Insoluble dans le mélange éthéro-alcoolique.	

gelée qui se contracte de plus en plus (au bout de 35 jours, la différence de volume est de 50 %); elle est coagulable à 70-90° C. et peut donner des pellicules fermes, transparentes et élastiques.

**15. Acétates de cellulose.** — Chauffée à 180° avec l'anhydride acétique, la cellulose se convertit en acétates : tri-acétate avec 6 fois son poids de réactif, acétates inférieurs insolubles dans l'acide acétique glacial avec deux fois son poids d'anhydride (Schutzenberger).

Le tri-acétate s'y dissout en solution très visqueuse fluidifiable par addition de chloroforme ou de benzine ; les acétates sont solubles dans le nitrobenzène. On peut préparer un tétracétate de cellulose en traitant la cellulose précipitée de ses solutions xantiques par l'acétate de zinc ou de magnésium, à poids moléculaires égaux. Le mélange est desséché, puis déshydraté à 105° C. Il est ensuite humecté d'anhydride acétique et mélangé de chlorure d'acétyle (2 molécules  $C^2H^3OCl$ ). Le tétracétate de cellulose est soluble dans le chloroforme et l'acide acétique, il forme par évaporation des pellicules transparentes et cohérentes qui, traitées par une solution alcoolique de soude caustique, donnent de l'acétate de sodium soluble et de la cellulose insoluble.

Les acétates de cellulose peuvent remplacer

les pyroxyles dans tous les emplois où leurs propriétés explosives et leur inflammabilité sont superflues et nuisibles.

La molécule de cellulose, contenant plusieurs fois le groupe OH, peut former avec les différents acides nombre d'*éthers* dont plusieurs furent utilisés dans la fabrication des soies artificielles. Citons les benzoates, les formiates de cellulose.

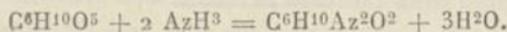
## II. MATIÈRES D'ORIGINE ANIMALE

**16. Gélatine.** — Quoique la nature exacte de la gélatine ne soit pas encore bien connue, sa composition,  $C^6H^{10}Az^2O^2$ , ainsi que plusieurs de ses propriétés <sup>(1)</sup> se rapprochent assez des constituants de la soie naturelle pour qu'on ait songé à l'employer dans la fabrication des fils artificiels. Comme la séricine, la gélatine est soluble dans l'eau chaude et se prend en gelée par refroidissement ; ses solutions sont précipitées par l'acide tannique et l'alcool.

Les agents insolubilisants employés pour la

---

(1) HUNT, GERHARDT la considèrent comme pouvant être dérivée de la cellulose :



coagulation des solutions de gélatine sont l'alun, le chlorure et l'acétate d'aluminium, le bichromate de potassium, les sels ferriques, le formol, le tannin et l'alcool.

**17. Caséine.** — On emploie exclusivement, dans la fabrication de la soie, la caséine précipitée du lait par des agents coagulants, après l'extraction du beurre. Comme tous les albuminoïdes, sa composition est assez mal connue ; elle est insoluble ou presque dans l'eau et peut s'unir aux acides et aux bases. Les solutions alcalines précipitent, par l'addition de solution de sels métalliques, de petites quantités d'acides et se redissolvent dans un excès de réactif.

**18. Albumine.** — On désigne sous ce nom les substances azotées, solubles et coagulables par la chaleur, contenues dans le blanc d'œuf, le sérum du sang et un grand nombre de matières animales et même végétales. Soluble en toute proportion dans l'eau, l'albumine donne des solutions d'autant plus visqueuses qu'elles sont plus concentrées, elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. La plupart des réactifs agissent différemment selon l'origine de l'albumine soumise à leur action.

---

### CHAPITRE III

---

#### PROCÉDÉS DE CHARDONNET ET LEHNER

**19. Premier brevet H. de Chardonnet** (B. F. 165 349). — La cellulose purifiée, provenant des pâtes chimiques de bois ou de paille, du coton, des chiffons, des rognures de papier à filtrer, est traitée par les procédés habituels, pour la transformer en dérivés nitrés solubles dans le mélange alcool-éther. On fait dissoudre 3 grammes de pyroxyle dans 80 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. D'autre part, on prépare une solution dans 20 centimètres cubes d'alcool, de 3 décigrammes d'un protochlorure réducteur de fer, de chrome, de manganèse; de quelques milligrammes d'une base organique oxydable, de la quantité convenable de matière colorante (couleurs d'aniline, non acides et solubles dans l'éther et l'alcool). Toutes proportions variant selon les

pyroxyles traités, l'élasticité du produit à obtenir. On mélange les deux solutions et on laisse reposer, on obtient ainsi la *solution mère* de la soie artificielle.

Cette solution est filée dans une pression de plusieurs atmosphères dans des tubes capillaires débouchant dans l'eau, au contact de laquelle les fils se solidifient. Le fil, formé d'une colonne liquide entourée d'une gaine solide, est séché dans un courant d'air où il se déroule de façon continue. On règle la pression intérieure et la vitesse d'enroulement de façon à obtenir un fil du diamètre de la fibre naturelle de coton.

Le séchage a lieu dans un appareil consistant en deux chambres verticales closes, et communiquant à leurs deux extrémités, l'une chauffée dans laquelle circulent les fils, l'autre refroidie par un courant d'eau ou le liquide d'une machine frigorifique. L'air chaud monte dans la première en séchant les fils, passe dans la seconde où les vapeurs éthéro-alcooliques se condensent et sont enlevées, puis repasse par le bas dans la caisse de séchage. La circulation à circuit fermé permet de remplacer l'air par un gaz inerte au cas où l'on emploierait un dissolvant trop oxydable : le méthylène, par exemple.

PERFECTIONNEMENTS  
DU PROCÉDÉ CHARDONNET

Depuis, de Chardonnet prit un grand nombre de brevets et certificats d'addition visant des perfectionnements de son procédé. Quoique certains ne soient plus appliqués actuellement, nous les étudierons tous en suivant l'ordre logique de fabrication et nous référant, selon le cas, aux uns ou aux autres.

**20. Préparation du coton.** — « Si on blanchit la cellulose au chlore ou aux alcalis avant la nitration, on l'altère et on a des pyroxyles sans ténacité », remarque M. de Chardonnet. « Il convient donc de ne blanchir qu'après nitration. La cellulose, parfaitement dégraissée et lavée, doit être séchée à haute température ; portée à 130° C., la cellulose est deux ou trois fois plus soluble que si elle avait été séchée à plus basse température. A 140° C., elle subit une nouvelle transformation qui altère le pyroxyle. Il faut donc maintenir la cellulose, pendant plusieurs heures, à 130-140° C. ; elle brunit, on la trempe encore tiède dans le mélange des acides » (2° C. A. du B. F. 201 740).

De Chardonnet avait auparavant breveté « la

préparation préalable des celluloses destinées à la nitration par chauffage à 150-170° C., 4 à 8 heures, dans un courant d'air sec », il était possible d'obtenir ainsi des collodions à 20-25 % de pyroxyline ; nous avons vu que c'était aux dépens des propriétés textiles de la cellulose (B. F. 216 564).

**21. Préparation du pyroxyle.** — On fabriquait depuis longtemps déjà les nitro-celluloses dont on connaît les nombreuses applications dans les industries des explosifs, du celluloid, des produits photographiques ; mais le nouvel emploi exigeait un produit tout différent, il fallait respecter suffisamment la molécule du cellulose pour qu'une précipitation ultérieure donne un produit consistant et tenace.

De Chardonnet (B. F. 201 740) trempe la cellulose dans un bain d'acides sulfurique et nitrique (12 litres  $\text{AzOH}^3$  de densité 1,37 et 20 litres  $\text{SO}^4\text{H}^2$  de densité 1,83), puis il essore. On recueille ainsi les  $\frac{3}{4}$  du bain que l'on réutilise pour l'opération suivante en y ajoutant une quantité suffisante de mélange neuf). On peut également revivifier les vieux bains par distillation,  $\text{AzO}^3\text{H}$  distille avant 200° C. et  $\text{SO}^4\text{H}^2$  se concentre ensuite. On essore et on lave successivement le pyroxyle de 12 à 15 fois à l'eau pure et froide ; puis on le traite par

1/10 de son poids de chlorure de chaux dissous dans une grande quantité d'eau par addition de la quantité juste suffisante d' $\text{AzO}^3\text{H}$ . Contrairement à ce qui a lieu dans le blanchiment avant nitration, le chlore ainsi employé ne nuit pas à la ténacité des soies fabriquées. On lave, on essore et on sèche.

On peut encore (2° C. A. du B. F. 231 230) traiter le coton de 12 à 24 heures dans un mélange de 9 litres  $\text{AzO}^3\text{H}$  ( $d = 1,3$ ) et 15 litres  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ( $d = 1,835$ ) à une température de 28-30° C. On presse et on récupère ainsi le liquide qui est régénéré par l'addition de 15 % de bain frais (3 volumes  $\text{AzO}^3$  ( $d = 1,48$ ) + 4 volumes  $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ). On lave ensuite à grande eau pendant 8 à 12 heures dans des *piles* à défibrer les pâtes à papier ; pendant le lavage, on blanchit comme ci-dessus par le chlorure de chaux dissous dans un minimum d'acide ( $\text{AzO}^3\text{H}$  ou  $\text{HCl}$ ).

Le pyroxyle doit ensuite être blanchi, on le place, pour cela, dans une grande quantité d'eau avec un dixième de son poids de chlorure de chaux. On ajoute de l'eau acidulée par de l'acide nitrique jusqu'à dissolution du chlorure de chaux. On lave, on essore et on sèche.

22. Séchage. — On peut sécher, avant l'emploi, la nitrocellulose obtenue, mais il est

préférable (2° C. A. du B. F. 231 230) de l'essorer simplement jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus que de 25 à 30 % d'humidité; elle forme ainsi un hydrate particulier beaucoup plus soluble que le pyroxyle sec.

On lave la matière avec 4 fois son poids (calculé à l'état sec) d'alcool à 85-90°, puis, après brassage et essorage, avec une nouvelle quantité égale, « le pyroxyle peut alors être employé à tous les usages comme s'il avait été séché ». On le dissout dans un mélange de volumes égaux d'éther et d'alcool auquel on ajoute ensuite 25 % d'alcool.

**23. Préparation du collodion.** — On peut augmenter de beaucoup la solubilité des pyroxyles et la fluidité du collodion en ajoutant au mélange « quelques centièmes de la plupart des dérivés chlorés des alcools et éthers, ou de sulfure de carbone », (éthers méthyl-, éthylchlorhydrique, etc.). On peut aussi provoquer la formation de ces composés au sein du collodion par l'addition de chlorures métalliques.

Par exemple, on emploie pour dissoudre 20 à 25 kilogrammes de pyroxyle, 60 litres d'éther, 40 litres d'alcool et 3 à 5 litres d'éther chlorhydrique alcoolisé du commerce ou 1 à 3 kilogrammes de chlorure de méthyle ou de manganèse (B. F. 231 230).

L'acide sulfovinique, l'acide acétique, l'éther acétique, l'aldéhyde ont les mêmes propriétés ; on peut les former au sein du collodion par addition de quelques centièmes d'acide sulfurique, mélangé ou non d'autres acides (1<sup>er</sup> C. A. du B. F. 231 230).

Le collodion se prépare dans de grands malaxeurs ou tonneaux tournants (2<sup>e</sup> C. A. du B. F. 231 230) pour activer la dissolution ; il est ensuite filtré deux ou trois fois sous pression à travers des couches de coton cardé.

**24. Filature.** — Au lieu de filer sous l'eau comme dans le procédé primitif, de Chardonnet imagina de mouiller simplement le fil à sa sortie du bec de la filière (B. F. 231 230) ou même, en employant des collodions plus parfaits, de supprimer l'intervention de l'eau. Le collodion renfermant l'eau de combinaison du pyroxyle hydraté se raffermirait rapidement à l'air, les brins ne se collent pas entre eux, les fils multiples restent plus ouverts et plus souples.

Les fils doivent ensuite être parfaitement séchés et exempts d'alcool, d'éther et d'eau de constitution.

Dans les collodions autrefois employés par de Chardonnet, il fallait une pression de 40 à 45 atmosphères pour faire passer le collodion

des réservoirs aux filières placées de chaque côté d'un tuyau d'amenée. Sur celui-ci étaient vissés un certain nombre de robinets portant chacun, fixé à leur extrémité, un tube de verre capillaire, au travers duquel le collodion était forcé de passer grâce à la pression. Aussitôt qu'il arrivait au contact de l'air, le collodion se solidifiait, permettant à l'ouvrier de saisir le fil et de le diriger sur la bobine. Douze à vingt-quatre de ces filaments étaient enroulés ensemble sur la même bobine, suivant le diamètre du fil à obtenir. La soie ainsi formée séchait rapidement par suite de l'évaporation du dissolvant ; pour éviter cet inconvénient et faciliter le filage et la torsion, on la maintenait dans des draps mouillés pendant qu'on imprimait aux fils le nombre de tours selon la torsion voulue. On dévidait ensuite en écheveaux.

**25. Dénitrage.** — Peu de temps après la prise de son premier brevet (décembre 1884) et pour obvier à la grande inflammabilité de la soie artificielle (ce n'était qu'une variété de fulmicoton), de Chardonnet traita la soie filée ou tissée par un apprêt « hygrométrique » qui devait rendre la soie incombustible. Ce fut d'ailleurs insuffisant. Aussi l'inventeur imagina-t-il, en 1889 (B. F. 199 494), d'enlever une partie de son acide

nitrique et de traiter finalement par un ignifuge (phosphate d'ammoniaque).

Enfin, en 1890, de Chardonnet innove la dénitration totale des pyroxyles (B. F. 203 202) par l'emploi de bains à base de sulfures, polysulfures, sulfo-carbonates alcalins, alcalino-terreux ou terreux. La cellulose nitrée en fils ou en lames est mise à digérer pendant 12 à 24 heures (temp. : 40-50° C.) dans une solution saturée de sulfo-carbonate du commerce, par exemple; elle perd tout son acide nitrique en conservant sensiblement son aspect extérieur et ses qualités physiques.

On peut également employer le *sulphydrate d'ammoniaque* (1<sup>er</sup> C.A. du B. F. 203 202). « Un pyroxyde renfermant 12 % d'azote, mis en digestion 12 à 15 heures (temp. : 30-34° C.) dans le sulphydrate d'ammoniaque ordinaire du commerce, perd graduellement son acide azotique. Il est possible de réduire la durée de la réaction en l'imprégnant préalablement d'un acide, puis en le plongeant à froid dans le bain. Ainsi un pyroxyde renfermant environ 12 % d'azote, trempé dans l'acide acétique dilué jusqu'à ce que la masse soit pénétrée (10 à 30 minutes), puis essoré et plongé immédiatement dans le sulphydrate d'ammoniaque, se dénitre totalement en 5-10 minutes.

De Chardonnet préconise ensuite l'emploi du *monosulfure de calcium* (3° C.A. du B.F. 231230) préparé par calcination dans des cornues à gaz d'un mélange broyé de 100 kilogrammes de plâtre et 400 kilogrammes de charbon. « Dans un hectolitre d'eau, on introduit 8 kilogrammes de monosulfure de calcium et 4 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque du commerce. On agite et on laisse réagir pendant 1 ou 2 heures. Puis on sépare le précipité alcalin par essorage et l'on se sert du bain clair pour dénitrer les écheveaux. A cet effet, on porte le bain à 25-28° C., puis on y plonge et on lisse les écheveaux pendant une heure à raison de 2 kilogrammes de soie par hectolitre de bain ».

On peut également l'employer dans un bain composé ainsi (B. F. 221 488) :

Eau . . . . .	100 <sup>kg</sup>
Sulfate d'ammoniaque ordinaire . . . . .	12
Monosulfure de calcium brut en poudre . . . . .	8-10
Ammoniaque . . . . .	4

Les écheveaux complètement immergés y restent 3/4 d'heure pendant lesquels on donne de fréquents lissages.

Les bains sont réutilisés après addition convenable de la proportion de réactif manquant. On

peut remplacer le sulfure de sodium par une quantité de sulfhydrate saturant le même poids de sulfate d'ammoniaque ou par de la charrée de soude. Au sulfate d'ammoniaque peuvent être substitués l'azotate, le chlorhydrate, capables également de décomposer le monosulfure.

Pour compenser la perte de poids considérable qu'éprouve la soie soumise à ces procédés de dénitration, de Chardonnet a substitué aux sulfures le *protochlorure de fer* (5° C.A.). On traite les écheveaux dans un bain composé de 200 parties d'eau, 32 d'alcool, 24 de protochlorure, et on chauffe à 80-90° C., jusqu'à ce qu'ils prennent une teinte rougeâtre ; on lave et on sèche, puis on décolore en enlevant le fer par un acide. Le traitement augmente la résistance du produit ; il a été perfectionné en 1897 (6° C. A.). « On plonge, les écheveaux de pyroxyle filée dans un mélange de 75 % d'alcool additionné ou non de méthylène, pendant 30 minutes environ, à la température de 40-50° C., on fait égoutter et l'on plonge dans un bain contenant, pour 1 kilogramme de pyroxyle, 400 à 500 grammes de protochlorure de fer (75° C.). On ajoute successivement 5 à 6 kilogrammes de protochlorure jusqu'à dénitration complète de la soie ».

## PROCÉDÉS LEHNER

On doit au D<sup>r</sup> Lehner, qui dirigea l'usine suisse concessionnaire des brevets de Chardonnet, un grand nombre de perfectionnements qui, s'ils s'appliquent en principe au procédé de Chardonnet, ne constituent pas moins une méthode industrielle nouvelle.

26. Préparation du pyroxyle. — Remarquons que l'introduction en plusieurs fois de la cellulose dans un même bain acide dont la force va s'affaiblissant donne un mélange de différentes nitro-celluloses, Lehner (B. F. 243 677) introduit peu à peu le coton ou le bois dans le bain en le chauffant de plus en plus. On emploie un mélange de 3 volumes d'acide sulfurique (66° B.) et 2 volumes d'acide azotique ( $d = 1,31-1,32$ ), on ajoute peu à peu la cellulose parfaitement sèche et on chauffe pour s'élever finalement à 40° C. On essore, on immerge dans un bain d'acide sulfurique ( $d = 1,35$ ), puis on essore à nouveau. Ces manipulations ont pour but d'éviter la formation de nitro-celluloses peu stables : dinitro, pentanitro, hexanitro-celluloses se dénitrosant ensuite spontanément, ce qui nuit à la qualité de la soie fabriquée. On n'obtiendrait ainsi,

d'après Lehner, que des trinitro-celluloses :  $C^{12}H^{17}(AzO^3)^3O^7$  et tétranitro-celluloses  $C^{12}H^{16}(AzO^3)^4O^6$  plus stables. On lave incomplètement à l'eau. Il importe, en effet, que le pyroxyle contiennent une certaine quantité, très faible d'ailleurs, d'acide libre (B. F. 243 612).

**27. Préparation du collodion.** — En 1892 (B. F. 224 660), Lehner, remarquant la viscosité du collodion ordinaire (à 10 % de cellulose, il exige, pour la filtration, des pressions de plusieurs atmosphères), imagine d'y ajouter de l'acide sulfurique à 66° B. Il y a dégagement de chaleur et formation d'un dépôt qui se dissout par agitation. La solution devient claire, limpide et beaucoup moins visqueuse, ce qui en facilite la filtration et la filature. On emploie 5 à 10 d'acide p. % de nitro-cellulose dissoute, ou des quantités plus fortes de HCl,  $AzO^3H$ .

On peut alors préparer, soit des collodions à concentration habituelle, qui se filent alors avec la plus grande facilité (B. F. 243 677), soit des collodions à haute teneur en pyroxyle (30 %).

De plus, Lehner incorpore au collodion des huiles siccatives vulcanisées dans le but d'empêcher la décomposition spontanée de certaines nitrocelluloses, puis de réagir contre la désa-

grégation du fil en formant par oxydation une sorte de vernis souple et tenace.

Le pyroxyle essoré est mélangé immédiatement d'huile siccatrice quelconque (lin, pavot, chanvre, coton, sésame, ricin, etc.), additionnée de la moitié de son poids d'éther sulfurique pour éviter une trop vive réaction. On ajoute alors, en remuant constamment, 12 à 20 % de chlorure de soufre, selon la qualité de l'huile et la fluidité désirée ; on laisse reposer, puis on décante. Les proportions relatives sont de 100 parties de pyroxyle pour 10 de liquide. On dissout ensuite le tout dans une quantité quintuple d'alcool méthylique, d'acétone ou d'alcool éthéré.

**28. Filature.** — Il est possible de filer les collodions ainsi préparés sans autre pression qu'une faible différence de niveaux, on fait arriver le liquide dans des tubes larges terminés de filière de 25 à 50 centièmes de millimètre de diamètre, on règle le titre des soies en augmentant ou diminuant la vitesse d'étirage.

Dans son premier brevet (B. F. 221 901), Lehner faisait écouler le liquide dans un bain d'huiles de térébenthine, de pétrole, d'aniline ; ou d'autres matières coagulantes : benzine, chloroforme, sulfure de carbone, il s'agissait là

d'ailleurs de collodion ordinaire. En employant les collodions additionnés d'huile siccative, il suffit de faire couler à air libre : les fils se forment immédiatement, on les chauffe dans un bain *ad hoc* pour enlever les acides libres, le dissolvant, et hâter l'oxydation de l'huile (B. F. 243 677).

**29. Dénitrage.** — La nitrocellulose est dénitrée par les sulfures; mais on évite l'emploi des bains alcalins qui pourraient altérer les fils. On dilue le sulphydrate d'ammoniaque du commerce pour l'amener à une teneur de 10  $\%$ , on dissout dans le liquide ainsi obtenu 10  $\%$  d'un sel neutre de magnésium, et l'on immerge les écheveaux dans le bain chauffé à 30° C. (B. F. 243 677).

L'addition du sel de magnésium fait disparaître l'alcalinité du sulfure d'ammonium par formation de magnésie dont l'action sur les fibres est absolument nulle : elle est engagée dans des combinaisons ammoniaco-magnésiennes. La décomposition de l'hydrogène sulfuré et du radical nitré produit du soufre qui se dissout et cristallise ensuite par refroidissement ; on le récupère.

---

## CHAPITRE IV

---

### PERFECTIONNEMENTS A LA FABRICATION DES SOIES DE COLLODION

**30. Matières premières.** — A la suite des découvertes de Chardonnet et de Lehner, on voit apparaître de nombreux perfectionnements ou tentatives de perfectionnement. C'est ainsi que, en ce qui concerne les matières premières et quoique de Chardonnet employât déjà toutes sortes de celluloses, Steward (U. S. P. 845 378) fit breveter l'emploi de la cellulose extraite des liges de maïs. Horteloup (B. F. 347 353) utilise les fibres extraites de l'ajonc après épuration telle qu'elle est pratiquée en papeterie. Dans le but d'obtenir ainsi naturellement des soies colorées en rouge, Van den Bosch (B. F. 366 126) emploie certaines celluloses souillées d'impuretés, telles que les balles des semences de coton.

Un grand nombre de fabricants transforment la cellulose en hydrocellulose par l'action d'une lessive caustique ; on a également employé, soit d'autres agents hydrolysants <sup>(1)</sup>, soit la transformation préalable de la cellulose en un autre dérivé : orthocellulose, alcali-cellulose.

La composition chimique de la matière première n'est pas le seul facteur à considérer, l'état physique des fibres influence la qualité des soies artificielles. Sans attribuer, comme Beltzer, cette propriété à une conservation de la structure primitive, ce qu'il paraît bien difficile d'imaginer, on doit s'associer à la conclusion du même auteur : « Chaque fois que l'on exigera de la ténacité, de l'élasticité et de la finesse dans les fils de soies artificielles, on devra effectuer les solutions cellulosiques avec des fibres de coton plutôt qu'avec de la pâte de bois ».

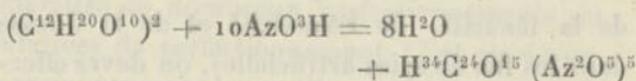
**31. Brevet Bergier** (B. F. 349 134). — La cellulose dégraissée par un bain de soude (2 0/0) agissant à chaud est soumise ensuite à l'action de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique (2 0/0) portée à l'ébullition. Il y aurait transfor-

---

(1) A. CHAPLET et H. ROUSSET. — *Le mercerisage et les machines à merceriser*. Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire de M. Léauté. Gauthier-Villars et Masson, éditeurs.

mation de la métacellulose en *orthocellulose*. On blanchit au chlore, on lave et on fait sécher à 120-130° C., ce qui favorise la nitration. On immerge le coton ainsi préparé dans un mélange de 30 litres d'acide azotique à 40° B. et 50 litres d'acide sulfurique à 66° B. à la température ordinaire. On lave ensuite à l'eau puis à l'alcool. Le bain est renouvelé par addition à 3 parties de liquide usagé de 1 partie de bain neuf (préparé avec  $AzO^3H$  de densité 1,5).

Le rendement obtenu atteint 160 à 170<sup>gr</sup> de pyroxyde pour 200 grammes de cellulose, ce qui correspond à la réaction :



**32. Préparation des pyroxydes.** — La cellulose est toujours nitrée par l'action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique ; ce dernier n'ayant aucune action chimique, il sert à absorber l'eau formée dans la réaction, ce qui préserve l'acide azotique d'une dilution qui affaiblirait son action.

Car, selon la concentration de l'acide nitrique, ainsi que sa température et la durée de l'action, on obtient différentes nitrocelluloses (§ 13). Pour la fabrication des pyroxydes à

collodion, on doit chercher à obtenir des produits les moins nitrés possible (l'hexanitrocellulose constitue le coton-poudre explosif), mais naturellement assez pour qu'ils soient parfaitement solubles. Il est d'ailleurs impossible d'obtenir industriellement une seule nitrocellulose, elles sont toujours mélangées.

Nous donnons, d'après divers auteurs, les formules les plus usitées pour la préparation des nitrocelluloses pour collodion (p. 52).

**33. Humidité des pyroxyles.** — La teneur en eau des pyroxyles a une influence considérable sur les qualités du collodion obtenu. Lacroix (B. F. 351265) observe que l'emploi d'un fulmicoton *mouillé* (35-45 % H<sup>2</sup>O) permet la substitution économique d'un mélange à poids égaux d'éther et d'alcool à celui de 60 parties éther et 40 parties d'alcool. Dietl (B. F. 356323) emploie un pyroxyle à 33-38 % d'humidité dans le but d'obtenir des fils de gros diamètres ne collant pas sur les bobines. En effet, avec le collodion ordinaire, les fils très fins se solidifient instantanément dans l'air, mais non les plus gros.

La Kunstfäden Gesellschaft (D. R. P., 1905) a complètement étudié cette question ; aux teneurs de 6-10 % (Douge), 12-20 % (Stoerch),

FORMULES DE PRÉPARATION DES NITROCELLULOSES POUR COLLODION

AzO <sub>3</sub> H		SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>		Température du bain	Durée de l'immersion	Traitement ultérieur	Auteurs
Quantité	Densité	Quantité	Densité				
121	1,37	201	1,83	"	"	"	Chardonnet (1886)
9	1,3	15	1,835	28-30° C.	12-24 heures	Presser, laver à grande eau Laver à SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , essorer, mélanger	Chardonnet (1896) Lehner
2	1,31	3	66° B.	"	"	"	Schœring Böckmann
1kg	1,40	1kg	1,84	80° C.	30 minutes	"	Böckmann
7	1,43	9	1,84	50-55° C.	5-8 minutes	Presser, laver	Böckmann
7	1,42	8	1,83	15 à 20° C.	12 à 24 heures	Laver, presser	Böckmann
8	1,39	20	1,84				
93gr	1,40	115gr	monohydraté	"	quelques minutes	Laver	Sutton
500	1,367	1 000	concentré	"	24 heures	Laver, sécher	Maynard

25-30 % (H. de Chardonnet), 33-38 % (G. Dietl), elle préfère celle de 20-25 % obtenue en soumettant les fulmicotons mouillés à l'action de plusieurs essorages successifs. On obtiendrait des fils d'une résistance toute spéciale doués d'un éclat considérable.

**34. Concentration des collodions.** — La dépense de solvant étant d'autant moindre que l'on obtient des collodions plus concentrés et, d'autre part, les moyens puissants dont on dispose permettant de filer les masses les plus visqueuses, on s'est efforcé d'obtenir des solutions à haute teneur en cellulose. Dans ce but, la Société anonyme Lumière (B. F. 361 324) dissout le pyroxyle séché par un mélange de 4 parties d'éther et de 1 partie d'alcool méthylique et éthylique ; on obtient ainsi un collodion à 15 % facilement filtrable. On le distille après filtration dans un alambic chauffé au bain-marie et muni d'agitateur jusqu'à réduction de moitié, par exemple ; on récupère ainsi de l'éther pur, et l'on obtient un collodion très concentré, parfaitement homogène et absolument privé de bulles d'air.

Voici, à titre d'exemple, une formule donnée par les inventeurs :

Constituants	Quantités	
	avant distillation	après distillation
Alcool méthylique. . .	200	200
"  éthylque . . .	200	200
Éther sulfurique à 65°.	1 600	600
Pyroxyle sec . . . .	300	300

La Société de Tubize est également parvenue à préparer des collodions contenant 30 grammes et plus pour 100 centimètres cubes de dissolvant par l'action des acides sulfo-gras employés, soit avant nitration, soit après dissolution du pyroxyle. Il y a formation de combinaisons solubles et stables avec la nitro-cellulose (B. F. 361690).

**35. Composition des collodions.** — Soit pour diminuer la viscosité et rendre ainsi la filature plus facile, soit pour augmenter la solubilité du pyroxyle, la solidité, l'élasticité des fils, soit pour les rendre incombustibles, on ajouta aux collodions un grand nombre de substances diverses.

Bonnaud (B. F. 315 052) préconise l'addition d'une solution de résine copal dans l'huile de ricin ; Sénéchal de la Grange (B. Suisse, 22 680) emploie, pour dissoudre 100 parties de pyroxyle,

un mélange de 500 litres d'éther sulfurique, 15 litres d'une solution de caoutchouc à 25 % et 7 kilogrammes de chlorure stanneux. Strehleuert (E. P. 22 540), pour obtenir une soie moins hygroscopique, ajoute au collodion 15 % du poids du peroxyde de benzaldéhyde, de formaldéhyde ou de paraldéhyde.

**36. Coagulation et dénitrage.** — La formation des fils par évaporation du collodion est critiquée par MM. Lumière (B. F. 361 960) qui reprochent très justement à ce procédé, non seulement l'insalubrité et le danger d'inflammabilité causé par le dégagement des vapeurs éthéro-alcooliques, mais de nécessiter, pour la réussite du travail, la constance de la température et de l'état hygrométrique ambiant.

Ils coagulent le fil par l'action d'un bain composé d'un *dissolvant* du pyroxyle « amené à un degré de concentration auquel il cesse juste de dissoudre le coton nitré » (1). Par exemple, un collodion à l'alcool méthylique est entièrement

---

(1) Constatons en passant qu'il y a là une très intéressante application de la nouvelle science : la physico-chimie. Une autre semblable a été innovée par Worms et Flament pour la lixiviation des caoutchoucs résineux par un *solvant à limite de précipitation*. Les nouvelles théories auront certainement les conséquences les plus fécondes en chimie industrielle.

précipité par ce même alcool méthylique contenant 5-8 % d'eau sans qu'il y ait altération de la section du fil, ni de la composition du collo-dion.

Un grand nombre de procédés ont été préconisés pour le dénitration; outre les sulfures et sulfhydrates alcalins, on peut employer quantité de réducteurs: nitrite de soude, hydrosulfites, phosphate, bicarbonate d'ammoniaque, tungstate de soude et d'ammoniaque, etc.

Diamanti, Loisir et Champin (B. F. 378 143) opèrent le dénitration sur bobines avec un appareil du genre de ceux employés pour la teinture en canettes; on peut soumettre le récipient à l'action du vide et renouveler le bain par circulation méthodique. Ils remarquent justement que le dénitration est d'autant plus facile que le fil est plus frais filé.

Citons enfin le procédé Bouillier (D. R. P. 161 262); les fils non dénitrés subissent l'action d'un bain à base d'acides formique, acétique, azotique qui ouvrirait (?) les fils sans les dissoudre, ce qui permettrait de leur faire absorber des sels convenables pour rendre la soie *phosphorescente*.

**37. Essais de non-dénitration.** — Entre autres inconvénients, le dénitration diminue un

peu la longueur des fibres, rend la cellulose beaucoup plus fragile et fait perdre environ 30 % du poids des soies traitées (Valette); on a cherché de plusieurs façons à éviter tous ces inconvénients.

Serret (B. F. 369 170) ne *dénitrate pas complètement* et traite par une solution de chlorure d'aluminium qui amène peu à peu la destruction des éléments azotés du fil en se transformant en alumine. Le fil obtenu par le procédé Serret serait, d'après l'auteur, ininflammable et conserverait mieux sa ténacité à l'état mouillé.

Plaissetty (E. P. 9087) emploie également une solution concentrée de sel d'alumine <sup>(1)</sup> pour rendre la nitrocellulose inexplosible; il remarque la solubilité du produit dans l'éther acétique, ce que semble infirmer l'explication de Serret, mais justifie la valeur du procédé.

A. Petit reproche surtout au dénitration de diminuer la solidité; il prétend rendre l'opération inutile en employant un mélange de nitrocellulose, de caoutchouc et de chlorure de zinc dans la benzine. On file comme à l'ordinaire mais on ne dénitrate pas (E. P. 15 343). Vallette

---

(1) Suivie, pour empêcher la déliquescence, d'un passage (1 à 2 minutes) dans un bain d'ammoniaque concentrée (B. F. 294 020).

(B. F. 344 660) additionne également la masse plastique (dont le solvant est à base d'acétone) d'un produit permettant la suppression du dénitration : le nitrite d'ammonium. Le fil serait ininflammable. Il y a là, croyons-nous, un effet analogue à celui produit par les sels ammoniacaux des préparations ignifuges, le dégagement d'ammoniaque provoqué par la combustion arrête cette dernière. Un procédé analogue fut breveté en 1905 (B. F. Germain, 360 396) ; il consiste à soumettre les fils à l'action d'un bain contenant du phosphate d'ammoniaque, de bicarbonate de magnésie, d'ammoniaque et autres sels employés dans les recettes de compositions ignifuges.

Enfin, C. Döw (D. R. P., 153 671), pour éviter la casse des fils de soie après dénitration, ne leur fait subir ce dernier traitement qu'après retordage ou même tissage. On obvie aux dangers d'inflammabilité que présenteraient les manipulations de tels fils en les traitant par l'aldéhyde formique.

---

## CHAPITRE V

### SOIES DE COLLODIONS DIVERS

#### I. DISSOLUTION DU PYROXYLE DANS L'ACÉTONE

**38. Procédé Cazeneuve.** — Le premier brevet Cazeneuve (B. F. 346 693, 1904) revendique l'emploi de l'acétone pour dissoudre le fulmicoton à l'exclusion de tout autre mélange. On utilise l'acétone ordinaire pure ou légèrement impure bouillant à 56° C. (diméthylacétone) <sup>(1)</sup>. Dans le second brevet (350 723), l'inventeur constate que l'acétone du commerce donne de médiocres résultats, à cause des impuretés qu'elle contient, la présence d'eau étant surtout nui-

---

(1) L'acétone ( $C^3H^6O$ ) est un liquide incolore, très mobile, à l'odeur agréable, et de saveur brûlante. Elle est le type d'une classe de composés analogues aux aldéhydes, qui dérivent des alcools secondaires par perte d'hydrogène, comme les aldéhydes dérivent des alcools primaires.

sible. Pour purifier le produit, on ajoute quelques grammes par litre de permanganate de potassium et on laisse en contact pendant 24 heures à froid, puis on distille.

On traite alors une partie de fulmicoton par deux à trois parties d'acétone purifiée et déshydratée ; après 24 heures de présence en vase clos muni d'agitateur, on obtient une pâte visqueuse translucide. On peut (C. A. 346 693), pour éviter l'emploi de bains spéciaux, incorporer à la masse des sulfhydrates ou sulfures habituellement employés pour le dénitration : « il semble se former, dans ces conditions, de véritables amidonitrocelluloses restant solubles au sein de l'acétone et se prêtant au filage ».

La masse est soumise à une pression de 50 à 60 kilogrammes par centimètre carré, dans un récipient portant des filières de 7 à 9 centièmes de millimètre de diamètre ; les fils formés sont reçus dans une atmosphère très humide (70 à 85° hygrométriques) à la température de 15-22° C. Il importe que ces conditions soient régulièrement observées. Les écheveaux sont ensuite placés dans une atmosphère de gaz ammoniac pendant quelques minutes (15-25° C.).

La dénitration faite, d'après le premier brevet, par des bains à base de nitrite de soude et de

formol ; se fait, selon le second, par le sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui augmenterait le brillant des soies acétoniques. On peut aussi, dans le but d'augmenter le brillant et la résistance du fil, faire, avant dénitration aqueux, un vaporisage au sulfhydrate d'ammoniaque (C. A. 4445).

**39. Procédé Germain.** — Pour obtenir une pâte très plastique, Germain ajoute à la solution acétonique de pyroxyle une dissolution de caoutchouc ou d'un succédané (B. F. 355 016), des déchets de celluloid, de la naphthaline (B. F. 360 395). On peut aussi incorporer par malaxage du sulfate de baryum, des déchets de soie.

Le fil obtenu par les procédés habituels est traité par l'acide sulfurique dilué qui absorbe l'acétone et fait durcir les filaments ; on neutralise ensuite par passage dans une solution de baryte.

Il est inutile de dénitrer la soie ainsi obtenue. D'après l'inventeur, elle serait très élastique (selon la quantité de caoutchouc employé), aurait un toucher soyeux et brûlerait très lentement.

**40. Procédé Vittenet.** — Les fils obtenus par les solutions acétoniques de pyroxyle sont, d'après Vittenet, opaques et cassants, ce qui devrait être attribué à la formation de combinaisons complexes entre l'acétone et le pyroxyle

(hydrate mixte d'acétone et de nitrocellulose?). On dissocierait le composé, soit en ajoutant des sulfites à la solution de pyroxyle, soit en filant la solution pure dans une atmosphère d'anhydride sulfureux (B. F. 350 383).

Vittenet imagina, dans ce but, un appareil spécial (§ 82); il fait dissoudre 1 kilogramme de pyroxyle dans 3 kilogrammes d'acétone qu'il importe d'employer très pure (les impuretés provoquant l'opacité du fil (C. A. 5 491).

Mentionnons également le procédé Valette (B. F. 344 660) caractérisé par la substitution au mélange éthero-alcoolique, employé comme dissolvant du pyroxyle, d'un mélange d'acétone et d'alcool méthylique ou éthylique additionné ou non d'acide acétique cristallisable. Pour obtenir sans dénitrage une « soie ininflammable et inexplorable », il ajoute à la masse du nitrite d'ammonium.

41. **Brevets Bouillier et Bouillot.** — Si les procédés de dissolution du pyroxyle dans l'acétone ou l'acétate d'éthyle ne donnent pas de fils résistants, c'est parce que les solvants s'évaporent trop lentement à la température ordinaire, remarque Bouillier (B. F. 368 190). En effet, les tensions de vapeur sont, à 20° C., pour l'éther-alcool, 405 millimètres de mercure, pour l'acétone,

180 millimètres et, pour l'éther acétique, 106. Le procédé Bouillier consiste à augmenter la volatilité du solvant, soit en employant les mélanges acétone-éther sulfurique (tension de vapeur à 20° C : 297 millimètres) ou éther acétique, éther sulfurique (tension : 282 millimètres), soit en filant la solution ordinaire à température plus élevée (30-40° C.)

Remarquant qu'il est très difficile de déshydrater parfaitement l'acétone, ce qui, ainsi que l'avait remarqué Cazeneuve (§ 38) amène la formation d'un hydrate blanc opaque, Bouillot (B. F. 373 947) emploie un dispositif consistant en un tambour métallique tournant et chauffé qui recueille le fil à sa sortie de la filière. « En recevant le fil sur une surface polie et chaude, cet hydrate ne se forme pas et le produit obtenu est translucide et brillant ».

## II. AUTRES DISSOLVANTS

Tous les dissolvants des nitrocelluloses susceptibles de donner des solutions assez visqueuses pour pouvoir être filées peuvent être utilisés. Outre l'alcool, l'éther et l'acétone, on emploie l'acide acétique, l'éther acétique et, d'après Huwart (B. F. 383 555), « les acétates de la série

grasse caractérisés par un radical aldéhydique soudé à deux résidus alcooliques », et leurs dérivés chlorés ou bromés. Tous ces solvants sont le plus souvent employés à l'état de mélange.

**42. Brevet Turgard.** — C'est ainsi que Turgard (B. F. 344 845) emploie, pour dissoudre 100 grammes de pyroxyle, un mélange de 2400 centimètres cubes d'alcool à 90-95° et de 600 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On incorpore à la masse, pour ajouter aux qualités des fibres produites, 7<sup>gr</sup>,5 d'huile de ricin et 3 grammes d'albumine. On malaxe, on tamise, on file et on coagule par une solution d'alun.

Schaumann et Larson (B. F. 333 246) emploient un mélange de 15 parties d'alcool méthylique, 9 d'alcool éthylique, 6 d'éther, dans 100 centimètres cubes, duquel ils dissolvent 16 parties de pyroxyle, un peu d'une solution de laque en écaille et 3 à 4 % d'huile de ricin. Crespin (B. F. 342 077) remplace l'alcool-éther par un « mélange composé d'alcool éthylique, d'alcool méthylique et d'éther sulfurique auquel on ajoute une certaine quantité d'huile de ricin, de palme ou de glycérine ». On obtient un collodion « très fluide et très clair ». Les fils sont coagulés dans l'eau qui dissout en même temps une partie des solvants que l'on peut ensuite récupérer.

**43. Procédé Bronnert.** — Enfin, Bronnert a signalé, en 1895, un nouveau procédé de préparation des collodions basé sur la solubilité de la tétranitrocellulose dans les solutions alcooliques de certains sels tels que le chlorure de calcium, l'acétate et le sulfocyanure d'ammonium (D. R. P., 93 009). L'explication de cette dernière réaction n'a point encore été trouvée de façon certaine. Il est permis toutefois de supposer que l'acétate d'ammonium produit un phénomène d'hydrolyse, le sulfocyanure d'ammonium, une dénitration partielle de la tétranitrocellulose qui pourrait être un dérivé éthoxylé. Les divers composés ainsi formés seraient solubles dans l'alcool (Bernard).

**44. Procédé Cadoret** <sup>(1)</sup>. — La cellulose est fournie exclusivement par les fibres du coton, les chiffons ou déchets employés sont lavés à la soude caustique, à l'eau, à l'acide, à l'eau, puis séchés. On les transforme en nitrocellulose par immersion dans un bain d'acides azotique et sulfurique. Comme de Chardonnet, Cadoret blanchit le coton après sa transformation en pyroxyle. Il recommande de ne pas employer de chlorure de chaux, mais un hypochlorite alcalin.

---

<sup>(1)</sup> *Revue de Chimie Industrielle.*

Le pyroxyle est alors réduit en poudre et soumis à l'action de la presse hydraulique jusqu'à ce qu'il soit dans le plus grand état de siccité possible. On prépare alors un mélange d'acide acétique cristallisable (800 grammes), d'éther (9<sup>kg</sup>,220), d'acétone (18<sup>kg</sup>,400), d'alcool à 95° (6<sup>kg</sup>,600) et de toluol (3 kilogrammes), dans lequel on fait dissoudre du camphre (2 kilogrammes) et de l'huile de ricin (10 kilogrammes). On ajoute le pyroxyle (50 kilogrammes), puis on laisse en contact pendant vingt-quatre heures dans un récipient hermétiquement fermé.

La masse est découpée, puis malaxée dans des cylindres chauffés à la vapeur, elle devient élastique, et il se dégage des produits volatils récupérables par condensation. On cesse alors de chauffer et on incorpore à la pâte, de la gélatine, de l'albumine ou de la protéine dissoute dans l'acide acétique cristallisable.

La matière plastique est introduite dans un appareil muni à sa base d'un grand nombre de filières (diamètre : 0,10 à 0,05 millimètre), les fils en sortent sous l'action de la pression ; ils sont recueillis et guidés sur la surface d'un cylindre tournant, puis subissent l'action d'un bain de tanin qui leur donne plus d'élasticité.

Un seul appareil produirait par jour 2 kilo-

grammes d'une soie dont le prix de revient serait d'environ 6 francs le kilogramme. Comme beaucoup d'autres, le procédé n'est pas appliqué industriellement.

**45. Brevet Plaissetty.** — « Avec l'éther, l'alcool, l'acide acétique cristallisable, il faut de grandes quantités de dissolvants pour dissoudre la nitro-cellulose. L'acétate d'éthyle ou *éther acétique*, employé seul ou mélangé en petites quantités à l'alcool, à l'éther ou à l'acide acétique cristallisable comme dissolvant de la nitro-cellulose, donne un collodion égal, sinon supérieur, au collodion employé jusqu'ici pour la fabrication des soies artificielles ».

L'acétate d'éthyle est un liquide bouillant à 74° C., d'odeur agréable, se mélangeant en toutes proportions avec l'éther, l'alcool, l'acide acétique et l'acétone ; il est moins volatil, moins inflammable et moins nocif pour la santé des ouvriers que l'éther ordinaire.

Plaissetty emploie 3 litres d'acétate d'éthyle pour dissoudre 1 gramme de pyroxyle séché à l'air ; en opérant sous pression, la quantité peut être réduite à 2 litres (1).

---

(1) Au lieu de 8-10 litres de mélange éthéro-alcoolique ou de 10-12 litres d'acide acétique cristallisable.

## CHAPITRE VI

### SOIES DE CELLULOSE DISSOUTE DANS LE REACTIF CUPRO-AMMONIACAL (1)

#### I. PREMIERS PROCÉDÉS

**46. Brevet Despeissis** (B. F. 1890). — C'est Despeissis qui, le premier, imagina d'employer, comme solvant, le réactif de Schweitzer, pour éviter le peu de ténacité et l'inflammabilité de la cellulose précipitée des collodions; il mourut peu après la prise du brevet sans avoir eu le temps de mettre industriellement au point son procédé qui tomba dans le domaine public.

L'idée devait être reprise avec succès par Pauly (B. F. 1897) qui mit à profit l'action d'une

---

(1) D'après l'étude plus complète publiée par l'un de nous dans la *Revue générale de Chimie* (A. Chaplet, 1908).

basse température, pour la dissolution de la cellulose ; il préparait le solvant en faisant barboter de l'air dans de l'ammoniaque contenant du cuivre métallique parcouru par un courant électrique.

47. **Procédé Frémery et Urban** (B. F. 1899. — La rapidité de dissolution de la cellulose est augmentée par un traitement préalable des fibres dans un fort bain de blanchiment (10 heures dans une solution de chlorure de chaux à 15 grammes par litre) ou dans une solution acide ; après dissolution et filature, on coagule les fils, non par séchage à l'air chaud, mais sous l'action du vide ou d'un courant d'air tiède.

Le *Consortium Mulhousien* (B. F. 1899) traite également la cellulose à dissoudre par un bain de chlorure ou d'hypochlorite ; la dissolution a lieu après traitement des fibres dans un broyeur après addition de sulfate de cuivre ; on ajoute ensuite l'ammoniaque et on obtient ainsi des solutions cellulosiques très concentrées (8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) et néanmoins de viscosité telle qu'elles ne puissent facilement filer.

D'après le brevet de la *Soie parisienne* (nom d'une société et du produit qu'elle fabrique), pour éviter la perte d'ammoniaque résultant

de l'oxydation de l'air, il convient d'employer  $AzH^3$  à 14 % agissant à 0° C. et conservée constamment à cette température (B. F. février 1900). On peut remplacer, dans la préparation du réactif, le sulfate de cuivre par d'autres sels du même métal ; le carbonate de cuivre par exemple, convient parfaitement (B. F., novembre 1900).

Après formation, le fil est coagulé par l'acide sulfurique concentré (30-65 %), ce qui donne plus de souplesse que le traitement par les bains acides faibles (B. F., 1901).

## II. PERFECTIONNEMENT DES PROCÉDES ACTUELS

**48. Traitement de la cellulose.** — Dans un grand nombre de procédés, la cellulose nettoyée et blanchie est transformée en hydrocellulose par mércerisage ; Bemberg (D. R. P., 162 866) effectue le traitement en présence d'un sel de cuivre ; on traite ensuite par l'ammoniaque pour dissoudre la masse.

Le procédé Foltzer (B. F., 345 687) consiste à faire subir au coton devant être dissous dans le réactif Schweitzer ou le chlorure de zinc, un

décreusage par l'action d'une lessive caustique faible agissant à chaud et sous pression. On a proposé, d'autre part, l'addition, aux fibres, de cellulose de soie brute ou de déchets de soie (Art fibre C°, U. S. P. 798 868).

**49. Préparation des solutions.** — Friedrich (D. R. P., 1905) recommande de n'introduire le coton dans le solvant que par petites quantités ajoutées successivement peu à peu, on économiserait ainsi une certaine quantité de réactif. Dans le même but, Linkmeyer (B. F., 1904) traite la cellulose par un liquide cupro-ammoniacal faible, où elle se gonfle sans se dissoudre; elle se dissout beaucoup plus facilement ensuite dans le réactif normal.

On peut aussi, pour obtenir des solutions plus concentrées (10 % au lieu de 8 % maximum), imbiber d'abord le coton d'ammoniaque, puis ajouter ensuite le cuivre à l'état d'hydroxyde en pâte (Hanauer Kunstseide, D. R. P., 1906). Lecœur (B. F., 1906) emploie, pour préparer le solvant, une combinaison définie (?), l'hydrate d'oxyde cupro-ammoniacal colloïdal; on éviterait ainsi la formation de nitrates aux dépens de l'ammoniaque.

Dreaper (E. P., 1905) remplace le sulfate de cuivre par le carbonate du même sel, procédé

breveté déjà par la *Soie parisienne* ; Friedrich remplace l'ammoniaque du réactif de Schweitzer par certaines amines, qui donneraient des solutions plus concentrées, visqueuses et inaltérables.

**50. Formation des fils.** — Filés comme à l'ordinaire, les fils sont ensuite traités par des bains de coagulation, différents selon les procédés. Linkmeyer (B. F., 1905) les soumet auparavant à l'action du vide, une partie de l'ammoniaque étant ainsi éliminée, on peut employer des bains plus dilués. Lecœur (B. F., 1906) remplace les coagulants acides par des solutions de bisulfates. On a proposé encore l'emploi de glycérine acidulée ou alcalinisée (B. F., *Soie nouvelle*, 1906) et l'addition aux solutions de sucre ou de glucose (Boucquey, B. F., 1906), ce qui donnerait des fils plus souples.

Pour obtenir des fils très fins avec des filières de diamètre le plus élevé possible, — ce qui permet de réduire la pression, — on peut étirer le fil à sa sortie du récipient ; encore faut-il pour cela qu'il conserve une certaine plasticité. Thiele (B. F., 1902) évite une coagulation trop brusque en employant un bain à précipitation lente, formé d'une solution de graisse dans l'éther, la benzine, le tétrachlorure de carbone.

W. Kracht (D. R. P., 1905) fait subir l'étirage dans un premier bain (solution de carbonate de soude) et achève la coagulation dans un second. Le fil est ensuite lavé à l'eau, on peut faciliter la dissolution des sels métalliques qu'il contient en employant l'électrolyse (Crumière, B. F., 1907), le récipient formant cathode et l'anode plongeant dans le liquide.

Plusieurs brevets revendiquent enfin des procédés différents pour la récupération du cuivre et de l'ammoniaque des bains de coagulation et de lavage.

### III. EMPLOI DE SOLVANTS CONTENANT DE LA SOUDE CAUSTIQUE

**51. Procédés Prud'homme et Thiele.** — Dès 1891, M. Prud'homme avait indiqué l'emploi de la soude caustique pour faciliter la dissolution de la cellulose dans le réactif cupro-ammoniacal ; nous avons vu que la transformation préalable en nitrocellulose (mercerisage), était souvent pratiquée sur le coton destiné à la dissolution ultérieure.

On imagine (Prud'homme, B. F., 1904) de soumettre simultanément la cellulose à l'action

des deux réactifs ; ou d'ajouter au coton d'abord de la soude caustique, plus de l'ammoniaque, puis du solvant cuprique (Thiele, B. F., 1900) ; l'action de la soude caustique pouvant coexister avec celle de l'ozone barbotant dans le bain (Crumière, B. F., 1905).

**52. Coagulation et Mercerisage.** — D'autre part, on soumit les fils formés par coagulation des solutions cellulosiques dans le liquide cupro-ammoniacal, à l'action d'une lessive sodique (Meister, Lucius et Bruning, 1904) qui joue à la fois le rôle de coagulant et de liquide mercerisant. On augmente ainsi la force et le brillant des fils ; comme le remarque Linkmeyer (B. F., 1904), l'action est à rapprocher absolument des procédés de mercerisage du coton <sup>(1)</sup>.

Aussi l'invention n'étant que l'application d'un procédé connu, un grand nombre de brevets furent pris qui n'ont avec les précédents que de très petites différences (Vereinigte... B. F., 1905) (Fremery..., U. S. P., 1905), Boucquoy (B. F., 1906), etc.

**53. Mercerisage sous tension.** — La similitude entre l'action des bains coagulants à base

---

(1) A. CHAPLET ET H. ROUSSET, *loc. cit.*

de soude caustique et celle des liquides mercerisants conduisit à faire intervenir la *tension* des fils traités par ces réactifs. Linkmeyer avait constaté que le séchage sous tension des fils de soie mercerisée leur donnait un « brillant extraordinaire » ; avec Pollack (B. F., 1905), il fait breveter l'emploi de tension après l'immersion dans la soude sur le fil encore sec ; puis enfin, imitant absolument les procédés de mercerisage, il fait subir au fil une tension pendant l'action de la solution de soude caustique.

Les fabriques de soies artificielles par solution de la cellulose dans les réactifs cupro-ammoniacaux ont pris un développement considérable, leur production atteint presque celle des usines à soie de collodion ; il convient de remarquer, en effet, que le coût des réactifs est moindre et que la récupération peut s'en faire plus complètement, par suite de leur moins grande volatilité ; aussi le prix de revient est-il inférieur.

---

## CHAPITRE VII

### SOIES A BASE DE VISCOSE

**54. Brevet Cross, Bevan et Beadle.** — Les inventeurs de la *viscose* (§ 14) ont appliqué, de concert avec Beadle, leur procédé de fabrication du xanthate de cellulose à l'obtention de soies artificielles. La préparation de la viscose a cet avantage d'exiger des réactifs beaucoup moins coûteux que celle des collodions ou des solutions cupriques de cellulose.

On emploie comme matière première une cellulose quelconque, on l'imprègne d'une solution de soude caustique à 15  $\%$ . Ayant enlevé l'excès de liquide par la pression ou l'essorage, on expose la cellulose, contenant encore trois à quatre fois son poids de la solution, à l'action du sulfure de carbone dans un vase clos ou

chambre close, en y mettant 30 à 40 de CS<sup>2</sup> % du poids de la cellulose.

En trois heures environ, à la température ordinaire, la réaction est terminée et le produit est prêt à être dissous dans l'eau. En raison de la grande viscosité de celui-ci, la dissolution doit être effectuée au moyen d'un agitateur.

Cette solution, outre le dérivé de la cellulose (xanthogénate) ainsi obtenu à l'état soluble, contient le produit de la réaction entre l'alcali et le sulfure de carbone, c'est-à-dire les sulfo-carbonates alcalins. Pour un grand nombre d'usages, la présence de ces produits secondaires n'a aucun inconvénient, mais on peut les enlever en grande partie ou les convertir en substances incolores solubles.

La viscose a la propriété de se convertir spontanément en cellulose lorsqu'on l'abandonne pendant un temps assez long; on peut hâter la réaction par chauffage à 80-100° C. ou sous l'influence des agents d'oxydation. La solution peut être traitée de différentes manières pour la modification ou l'élimination des produits secondaires de la réaction et l'obtention de solutions incolores: 1° par acidification (acide carbonique, acétique, lactique) et élimination de l'hydrogène sulfuré sous l'influence d'un courant d'air passant

à travers la solution ; 2° par addition d'anhydride sulfureux dans la proportion de moitié ou des trois quarts de la quantité d'alcali caustique employé. Il se forme de l'hyposulfite de soude et on obtient une solution à peu près incolore, ne manifestant aucune des réactions de sulfures ; 3° par précipitation sous l'influence d'une solution concentrée de sel marin ; le précipité était lavé par une solution alcaline pour éliminer les sulfocarbonates alcalins, pour débarrasser du liquide de lavage par pression (Pour obtenir un produit pur, on remplace la solution de chlorure de sodium et les eaux de lavage par l'alcool).

Le produit ainsi obtenu est blanc verdâtre et se dissout dans l'eau en donnant une solution presque incolore très visqueuse et qui peut être filée dans les appareils habituellement usités.

#### PROCÉDÉS ACTUELS DE TRAITEMENT DE LA VISCOSE

**55. Matières premières.** — On peut employer la cellulose sous toutes ses diverses formes naturelles ; le coton et le lin blanchis donnent d'excellents résultats, mais on peut obtenir à meilleur marché une cellulose suffisamment pure avec les chiffons, les papiers réduits

en pâte dans une *pile défiteuse* du genre de celles employées dans la fabrication du papier. Les chiffons y sont déchirés par passage entre les couteaux d'une platine fixe et ceux fixés à la périphérie d'un tambour rotatif.

M. Cross est parvenu à utiliser les celluloses plus impures par l'action, après broyage, d'une solution faible d'acides minéraux. Non seulement le traitement élimine les impuretés, mais il transforme la cellulose et facilite l'action ultérieure de la soude, qu'il suffit dès lors d'employer en plus faible quantité. D'après Klotz, on peut opérer de trois façons différentes.

1° On traite la cellulose à l'ébullition pendant une heure par les acides chlorhydrique ou sulfurique à 2 % ; ou bien encore on chauffe jusqu'à obtention de la modification friable de la cellulose (épaillage) ;

2° La cellulose est trempée dans les acides étendus, puis turbinée et mise à sécher à 60-80°. Elle se transforme pendant le séchage.

3° La matière cellulosique est mise à digérer à une température de 120-140°, dans un digesteur avec environ 5 fois son poids d'eau acidulée à 1 % d'acide sulfurique ou 0,5 % d'acide chlorhydrique. Le produit obtenu est ensuite lavé.

**56. Mercerisage de la cellulose.** — On emploie des quantités de soude caustique et de cellulose correspondant respectivement aux poids d'une molécule de cellulose ( $C^6H^{10}O^5 = 162$ ) et de 2 molécules de soude ( $2NaOH = 80$ ). La lessive sodique employée étant à 20 %, on en mélange 3 parties avec 1 partie de pâte de bois, quantité se réduisant à 1,5 avec la cellulose traitée selon le procédé Cross.

Sous l'action de la soude, les fibres se gonflent en une sorte de pâte visqueuse ; il se forme des grumeaux dont le centre n'étant pas au contact de la solution reste inaltéré. Aussi doit-on soumettre la masse à l'action d'une meule ou de puissants agitateurs. On emploie, pour cela, soit un malaxeur contenant deux arbres verticaux porteurs de couteaux métalliques et animés d'un mouvement rotatif en sens inverse, soit des meules tournant sur une auge circulaire avec couteaux ramasseurs, du type employé autrefois pour la pulvérisation des poudres.

On peut également supprimer toute agitation en traitant la cellulose par un grand excès de solution mercerisante (1 partie de pâte à papier et 10 parties de solution sodique à 20 %).

D'après Klotz, ce dernier procédé aurait l'inconvénient de nécessiter une dépense supplé-

mentaire de soude qui ne suffirait pas à compenser l'économie de force motrice. La lessive récupérée se carbonate très facilement et devient vite impropre à de nouvelles opérations. Il importe, en effet, que la teneur en carbonate des lessives caustiques ne dépasse pas 3 %, sans quoi l'attaque de la cellulose se fait plus qu'imparfaitement.

**57. Préparation de la viscose.** — On a proposé de nombreux procédés pour l'obtention de produits mieux définis et plus purs. On décolore la solution de viscose en la soumettant, après filtration, à l'action de l'acide carbonique ou de l'acide acétique étendu ; il y a dégagement d'hydrogène sulfuré que l'on entraîne par un courant d'air. On peut encore employer le sulfite de sodium additionné d'oxyde de zinc (Bonavita et Oliver, U. S. P. 646 044), le sulfite ou le bisulfite de sodium (E. Ernst, U. S. P. 863 793), une solution d'anhydride sulfureux ou de sulfite de soude contenant un tiers de soude caustique. Il se forme des hyposulfites incolores.

Pour purifier le xanthate de cellulose, on peut le précipiter des solutions de viscose par l'addition d'alcool ou d'une solution saturée de sel marin (Cellulose Products Co, U. P. S. 717 355).

On filtre, on lave rapidement sur le filtre et on redissout dans l'eau. On peut également purifier la viscosse par une coagulation à température déterminée (Société française de la Viscose, B. F. 339 564). L'opération se fait dans des cuves chauffées par bain-marie et munies d'agitateurs mécaniques qui triturent et arrachent la masse coagulée. On ajoute, au moment de la coagulation, 1 litre d'une solution de sel marin à 5 % par 4 litres de viscosse, ce qui facilite la désagrégation de la masse.

La Société française « La Viscose » fit breveter, en 1906 (B. F. 374 123), un nouveau mode de concentration et purification simultanées des solutions de viscosse. La matière dissoute et filtrée est introduite dans un récipient à double enveloppe, à malaxeur intérieur et à fermeture hermétique. On y fait un vide partiel et on chauffe à 60° C. en malaxant. La solution de viscosse est portée à l'ébullition, il se dégage de l'air, de la vapeur d'eau et des produits sulfurés volatils. Après 30-40 minutes, le xanthate est très épais, absolument privé d'air et ne contenant plus de soufre inutilisé. On peut régler la concentration en ne faisant le vide que pendant quelques minutes, l'ébullition s'arrête aussitôt.

**58. Maturation de la viscose.** — Mais le perfectionnement de beaucoup le plus important est dû à C.-H. Stearn (B. F. 330 753), qui mit à profit l'instabilité des solutions de viscose pour améliorer le produit par une *maturation*.

Cross et Bevan avaient déjà remarqué (§ 14) que, sous l'influence du temps, les solutions de viscose se décomposaient spontanément. « Il se produit une gelée ou *coagulum* qui se contracte peu à peu en perdant de l'eau. La rapidité de cette concentration est variable : une teneur de la solution en cellulose, variant de 1 à 8-10 %, donne une concentration lente et régulière ; au-dessus de 10 %, le *coagulum* se contracte beaucoup moins et, au-dessus de 15 %, il peut être considéré comme un hydrate de cellulose stable ». La contraction peut ainsi se poursuivre pendant une cinquantaine de jours.

Dans le procédé Stearn, on ajoute à la viscose fournie par 100 kilogrammes de pâte de bois, 50 kilogrammes de soude caustique dissout dans 300 litres d'eau puis on agite. « Le produit ainsi formé est un xanthate double de cellulose et de sodium, en solution dans un excès de soude caustique libre. Cette viscose est d'abord facilement soluble dans l'eau, l'eau salée, la solution de soude caustique ou dans les acides

faibles (lactique, acétique). Au bout d'un certain temps, le composé se scinde progressivement, la quantité de cellulose combinée restant constante, tandis que les corps dérivés directement du sulfure de carbone et de la soude caustique, tendent à se séparer et à former des combinaisons indépendantes de la cellulose.

« Pendant cette décomposition, la solubilité se modifie ; dans la seconde phase, le composé est soluble dans l'eau, la soude caustique et les acides faibles, mais l'eau salée le précipite en masse gélatineuse. Dans la quatrième phase, il est insoluble dans l'eau et les acides faibles, mais reste soluble dans une solution de soude caustique ».

La maturation est proportionnelle à la température et au temps, habituellement elle est complète après un repos de 7 jours à 15° C. On neutralise alors la soude par une addition de sulfate d'ammoniaque et on obtient une masse gélatineuse de composition constante que l'on dissout (6 %) et que l'on filtre comme les solutions de viscose habituellement usitées.

#### 59. Épuration des solutions de viscose.

— La solution mûrie est filtrée, puis soumise à l'action du vide pour la débarrasser complètement des traces d'air qu'elle contient, les bulles

en sortant des filières amèneraient la rupture des fils. La Société française « La Viscose » emploie, dans ce but, un appareil spécial (B. F. 340 690), composé d'un cône tournant lentement à l'intérieur d'un récipient où l'on fait le vide. La solution arrive constamment sur le cône où elle s'étale en couche mince et est malaxée par des spatules. Après dégagement complet de l'air et des vapeurs sulfureuses en excès, elle est ramassée par une noyère circulaire qui la conduit dans un récipient également soumis à l'action du vide.

Il est possible d'extraire complètement les gaz de la viscose en l'abandonnant simplement au repos dans un bac privé d'air, mais l'opération est alors plus longue.

**60. Coagulation des fils.** — On peut employer, comme bain coagulant agissant à la sortie même de la filière, une solution de sel ammoniac, de densité 1,05 ; la viscose est durcie instantanément ; le fil doit rester en contact 6-12 heures dans le bain froid, puis être soumis, pendant quelques minutes, à l'action de la solution bouillante. On lave ensuite successivement dans des bains d'eau bouillante, de solution de carbonate de sodium également bouillante, d'eau, d'hypochlorite de soude d'eau, d'acide étendu. On

lave une dernière fois à l'eau, on essore et on sèche sous tension.

Selon Beltzer, « on peut employer, de façon générale, pour la coagulation des brins, les oxydes hydratés inorganiques, ayant des caractères colloïdaux et des fonctions acides ou basiques. Il faut naturellement que l'oxyde enrobant ne se transforme pas en sulfure insoluble dans les alcalis au moment du mélange avec la viscoïde ».

Pour éliminer les sels ammoniacaux de la viscoïde, Stearn, Westminster et Tophan (E. P. 16 607) emploient un bain à base de sels de fer, de zinc ou de manganèse; par exemple, une solution de sulfate ferreux. Henkel de Donnersmark (D. R. P., 152 743 et 152 817) préconise une dissolution de sel métallique ou l'addition de ce sel aux bains coagulants à base de produits ammoniacaux.

L'acide sulfurique, beaucoup moins coûteux, peut se substituer aux sels ammoniacaux (Vereinigten Kunstseide Fabriken, B. F. 323 574), mais il précipite le soufre en même temps que la cellulose qui est ainsi colorée en jaune. Il devient nécessaire de désulfurer les fils en les traitant à plusieurs reprises par un bain de sulfure de sodium (8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, temp. 60-80° C.), ou de sulfite de

soude jusqu'à décoloration, on lave et on sèche ensuite.

Max Müller (B. F. 365 776) ajoute un sel à l'acide sulfurique employé, pour empêcher le dégagement de gaz qui nuit au brillant. On peut, par exemple, faire dissoudre 40 kilogr. de bisulfate de soude dans 60 litres d'eau et ajouter 7 kilogr. d'acide sulfurique à 66 %.

S.-W. Pettit (U. S. P., 1904-06-07) emploie les *vanadates alcalins* qui ont l'avantage d'agir comme catalyseurs pour la polymérisation de la cellulose régénérée. « L'oxyde hydraté de vanadium agit comme oxydant lent, les hydrocelluloses, sous l'influence de ce « ferment », s'oxydent et se déshydratent. Par le séchage, les fils ainsi traités deviennent moins perméables à l'eau et, par suite, plus solides au mouillé ».

E. Ernst (U. S. P. 863 793) emploie un bain coagulant à base de bisulfite de soude, agissant jusqu'à complète transformation de la viscosse en cellulose. La Société française de la Viscose ajoute au bain coagulant, des silicates ou albumines de sodium ou de potassium pour éviter le collage des brins élémentaires (B. F. 361 319), on peut, dans le même but, ajouter ces produits à la masse.

S. Pissarev (B. F. 357 056) précipite la viscosse

sortant des filières par un sel à base organique : aniline, naphthaline, pyridine. Il prétend obtenir ainsi des fils se lavant plus facilement : de plus, on peut teindre ainsi directement les fils (avec un sel d'aniline, puis un bain oxydant, par exemple).

Ernst (U. S. P. 792 888) fit breveter l'emploi d'un bain à base d'alcool méthylique, d'acide acétique et d'acétate de sodium, il paraît d'ailleurs revenir ensuite aux agents minéraux (U. S. P. 798 027) : bicarbonate de soude et d'ammoniaque, sulfate d'ammoniaque.

Mentionnons la coagulation par la vapeur d'eau préconisée par Stearn, les écheveaux sont soumis à un vaporisage d'une durée de 1 heure environ. Et enfin le dispositif d'ensemble breveté par « La Viscose » où les fils coagulés sont successivement déroulés dans des bains *a*) d'eau acidulée ( $7\%$ ,  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ) et chaude ( $70^\circ\text{C}$ .); *b*) d'eau de lavage; *c*) d'eau savonneuse qui assouplit et empêche l'adhérence.

La plupart des procédés se terminent par un séchage des fils *tendus*; la Société française « La Viscose » a reconnu que cette tension, exercée pendant l'action d'un bain acide, augmentait le brillant. Elle emploie, pour soumettre la soie de viscose à l'action simultanée de ces deux agents,

une machine analogue aux métiers à merceriser <sup>(1)</sup>.

---

(1) Pour l'appréciation de la valeur pratique des procédés brevetés pendant ces dernières années et concernant les soies de viscose, on consultera utilement l'étude que M. Prévost a publiée dans la *Revue Scientifique* (juin 1908).

## CHAPITRE VIII

### SOIES ARTIFICIELLES A BASE DE MATIÈRES ANIMALES

61. Il est évident que l'on obtiendrait un produit se rapprochant le plus de la fibroïne des soies naturelles — sinon quant aux propriétés physiques, du moins quant à la composition chimique — en substituant à la cellulose des matières azotées animales. Les déchets de soie, les cocons inutilisables ont été employés dans ce but.

Mais ces matières utilisées par la filature pour la fabrication des schappes, sont de prix relativement élevé; d'ailleurs, la production en est limitée. Aussi, malgré les essais que nous étudierons plus loin, les procédés de fabrication de soies artificielles, d'origine animale, utilisent presque exclusivement la gélatine.

## I. SOIES DE GÉLATINE

**62. Procédés Gérard et du Vivier.** — Le même jour, deux inventeurs, Gérard et du Vivier prenaient des brevets pour la fabrication de fils par étirage de matières visqueuses à base de gélatine (sept. 1886, B. F. 178366 et 178367). Associant leurs efforts, ils fondèrent, en 1887, une Société pour la fabrication de la « *Soie française* ».

Du Vivier emploie un mélange de gélatine (5 kilogrammes), de trinitrocellulose (10 kilogrammes), de glycérine (750 grammes) et d'un peu d'huile de ricin ou d'huile siccative de lin. Le tout est dissous dans l'acide acétique cristallisable ; on fait dissoudre séparément gélatine et pyroxyle, puis on mélange (125 kilogrammes de solvant pour 15 du mélange de gélatine et de pyroxyle). Il revendique également l'emploi de gluten, de glucose, de miel qui donneraient aux fils une plus grande souplesse, et l'addition à l'acide acétique de traces de chlorure de calcium qui rend le fil ininflammable (B. F. 178366).

Ce n'était guère là qu'un essai qui fut modifié lors de l'exploitation industrielle (B. F. 195655). Le coton destiné à être nitré subit

d'abord une sorte de mercerisage par traitement dans un bain composé de 4 kilogrammes de soude caustique dissous dans 20 litres d'eau, mélangé après refroidissement avec 80 litres d'ammoniaque à 22° B<sup>é</sup>. On traite, pendant trois jours, 1 kilogramme de coton dans 10 litres de solution, en agitant de temps à autre, on essore, on lave, on sèche, puis on carde pour ouvrir les fibres.

On prépare une solution de 20 kilogrammes de salpêtre purifié dans 30 kilogrammes d'acide sulfurique pur à 66° B<sup>é</sup>, on chauffe exactement à 85° pendant toute la durée de l'immersion du coton qui a lieu par petites touffes jusqu'à concurrence de 1 kilogramme, après quoi on agite très fortement 5-6 minutes. On lave à l'eau (10-12 fois), puis on sèche à l'étuve.

On mélange alors à froid les trois solutions suivantes :

Pyroxyle (4<sup>kg</sup>) dissous dans l'acide acétique cristallisable (57 litres).

Ichtyocolle (1<sup>kg</sup>) dissous dans l'acide acétique cristallisable (20 litres).

Gutta-percha (500<sup>gr</sup>) dissous dans l'acide acétique cristallisable (10 litres).

puis on ajoute 10 grammes de glycérine et 50 centimètres cubes d'huile de ricin et l'on malaxe.

Après mélange intime, on filtre d'abord à travers un tissu à mailles larges, puis par un second à mailles serrées, avec l'aide du vide ou de la pression.

Du Vivier proposa également l'emploi d'*albumine* (C. A. 195 655) ajoutée au mélange jusqu'à proportion de 40 % d'osséine, d'épidermine (corne, poils, plumes), de fibroïne pouvant ultérieurement être tannée (B. F. 208 856). L'osséine est obtenue par traitement des os à l'acide chlorhydrique faible ; pour la solubiliser en évitant sa transformation en gélatine, moins tenace et résistante, on la traite par l'acide acétique cristallisable, additionné d'une faible quantité de réactif cupro-ammoniacal. On évite la formation de couleur verdâtre en ajoutant de la poudre de zinc, il y a double décomposition et formation d'ammonium incolore. Le produit obtenu est coagulé au contact de l'eau avec mise en liberté d'osséine inaltérée. Hüscher (D. R. P., 179 833) emploie également l'osséine.

L'albumine (B. F. 208 857) est dissoute dans l'eau, puis on ajoute au liquide du carbonate de soude (35 % d'albumine sèche). On dessèche en deçà de 20° C. pour éviter la coagulation définitive, puis on traite par l'acide acétique qui dissout facilement et rapidement la masse avec forma-

tion d'acétate de soude et mise en liberté du gaz carbonique. La solution d'albumine dissout très bien les matières colorantes.

**63. Procédé Millar. Soie Vandura.** — Quoique le brevet Millar (B. F. 248830) revendique l'emploi de toutes les matières dont la gélatine forme le constituant principal (colles, glucoses, etc.), on n'utilise, en pratique industrielle, que la gélatine de certaine qualité.

D'après Millar, « il faut que la solution de la gélatine ait une viscosité déterminée. La couleur de la gélatine joue également un grand rôle, lorsqu'il s'agit de préparer de la soie blanche. On ne peut employer de variétés foncées. Il est préférable que la gélatine soit semi-opaque, plutôt que tout à fait transparente ; elle doit être flexible et non cassante, sa cohésion constitue également un facteur important ».

Le mélange servant à la fabrication de la soie Vandura se compose de 4 kilogrammes de gélatine concassée, puis criblée, et de 2 kilogrammes d'eau froide. On laisse digérer pendant une heure, puis on chauffe à 38-45° C. en agitant quelquefois. On obtient une solution très épaisse contenant 66 % de gélatine et 33 % d'eau.

Millar a revendiqué ensuite (C. A., 1899) l'emploi de sang, de caséine, d'albumine, etc., pour

composer le mélange. D'autres (Hummel, E. P., 1899) préfèrent, au contraire, la gélatine sans aucune addition (sinon d'une matière colorante). Jannin (B. F. 342 112), ayant d'ailleurs plutôt en vue la fabrication de crin que de soie, utilise le mélange : gélatine 10 kilogrammes, eau 10 kilogrammes, glycérine 1 kilogramme (d'après le C. A. 7 824, 200 grammes suffiraient).

**64. Filature et coagulation.** — Gérard traitait d'abord les fils « par l'eau ou un liquide quelconque », puis (B. F. 195 655) « par des bains destinés à leur donner l'aspect et la résistance de la soie : 1° Un bain de soude pour enlever l'acide acétique en excès ; 2° un bain d'albumine pour animaliser (?) la matière ; 3° un bain de bichlorure de mercure (54 ‰) qui coagule le fil. On reçoit le fil à sa sortie du troisième bain dans une atmosphère d'anhydride carbonique gazeux qui achève la coagulation ».

La soie française est filée sous l'influence du vide ou de la pression ; la soie Vandura sort par des filières de 0<sup>mm</sup>,25 de diamètre sous la pression de l'air comprimé d'un récipient à double enveloppe permettant d'entretenir la température de la masse à 38-45° C. ; elle est recueillie sur une courroie sans fin où les fils sèchent, et dont la vitesse est réglée de façon à faire subir au fil un

fort étirage. C'est ainsi qu'avec la vitesse habituelle de 55 mètres par seconde, le diamètre des brins peut être réduit de  $0^{\text{mm}},25$  à  $0^{\text{mm}},025$ .

Pour coaguler la gélatine, Millar emploie l'albumine, le tanin, les acides chromique, tungstique, gallique, le formol additionné de glycérine (B. F. 248 830) l'acide picrique (C. A.) et surtout les vapeurs de formaldéhyde agissant sur les fils placés sur un dévidoir ; la soie ainsi traitée devient insoluble même dans l'eau bouillante. Hummel (E. P., 1899) emploie également l'aldéhyde formique à l'état de vapeur. Jeannin (B. F. 1904), le formol, soit aussi par vaporisation, soit dissout dans le mélange gélatineux avant filature (1 à 2 %), soit enfin en solution dans l'acétone ou dans l'alcool. On peut d'ailleurs (C. A. 7 824) traiter, par le bain coagulant (à base de formol ou tanin), les fils ayant déjà subi l'action des vapeurs d'aldéhyde formique.

## II. SOIES DE CASÉINE

65. H. Timpe (D. R. P., 1904) emploie comme matière première, pour la fabrication de la soie artificielle, la caséine du lait précipitée par la pression, et non par un acide. La matière est dissoute

dans l'ammoniaque ou l'acétone, on porte à l'ébullition jusqu'à production de mousse, on filtre et on centrifuge. On obtient ainsi une solution qui se solidifie à froid et peut, à chaud, être filée par les procédés habituellement usités. Le fil est coagulé par des vapeurs de formaldéhyde.

Fr. Todtenhaupt (B. F. 1905) emploie la caséine mélangée ou non de gélatine. Remarquant les solutions dans l'acide acétique, donnant une caséine friable et cassante, il dissout la caséine, humide ou sèche, à froid ou à chaud dans : a) la solution d'une base qui forme avec la caséine des sels solubles (KOH, NaOH,  $AzH^3$ , CaO, amines, etc.), additionnée de glycérine qui assouplit le fil. Dans ce cas, on précipite par a) un acide ou un sel acide formant un sel avec la base employée ; b) une solution aqueuse de chlorure de zinc, ou un acide concentré ; c) l'eau glycéri-née agissant chaude et sous pression. On étire ensuite à chaud et on précipite par un bain alcoolique.

Finalement, le fil est traité par la formaldéhyde, ou une substance tannante ajoutée au bain précipitant : acide chromique, tanin.

## III. SOIES DE FIBROÏNE

66. Après plusieurs procédés, ayant employé sans succès les déchets de soie pour la fabrication de masses plastiques filables, la Société de la soie Serret fit breveter le traitement de la soie ou de matières soyeuses par les acides, les ammoniures, les chlorures, les alcalis. Pour éviter la décomposition du produit on arrête le plus tôt possible l'action du dissolvant en filant immédiatement la masse plastique préparée, coagulant et lavant le fil, ou encore en la réfrigérant (B. F. 354 336).

Le procédé A. Millar (B. F. 364 297), est beaucoup plus ingénieux, sinon plus pratique ; la matière première employée est la matière elle-même du bombyx ; ou du moins la substance gélatineuse contenue dans son gros intestin au moment où commence la formation du cocon.

Les vers à soie adultes sont tués ; on en extrait les intestins qui sont ou centrifugés, pour séparer des viscères la matière gommeuse seule utilisée. On peut aussi les placer dans un cylindre à piston portant à sa partie inférieure une ou

plusieurs filières dont les prises de liquides sont coiffées d'un manchon métallique perforé formant filtre.

Les fils formés sont recueillis sur une courroie sans fin ; ils ne subissent d'autre traitement qu'un long parcours nécessaire pour les sécher complètement.

De toutes les soies artificielles animales, la soie Vandura fut seule exploitée de façon vraiment industrielle ; on semble maintenant en avoir abandonné la fabrication.

---

## CHAPITRE IX

---

### AUTRES PROCÉDÉS DE FABRICATION DES SOIES

#### I. FABRICATION PAR DISSOLUTION DE LA CELLULOSE

Le chlorure de calcium permet d'obtenir des solutions de cellulose. Par évaporation, on obtient un résidu transparent, résistant et élastique. Les solutions alcooliques d'acétates, de sulfocyanure d'ammonium sont aussi des solvants très énergiques des celluloses nitrées. Toutes les solutions obtenues ainsi ne sont pas assez visqueuses pour pouvoir être filées ; elles deviennent fluides par chauffage, mais, en refroidissant, on n'obtient plus qu'une matière friable.

Les acides sulfurique et phosphorique altè-

rent également la cellulose ; la soude caustique ne dissout les fibres que si elles sont fortement chlorées et à la faveur d'une trituration énergique.

**67. Soie Langhan.** — Langhan emploie une dissolution de cellulose purifiée dans l'acide sulfophosphorique. Il incorpore à la cellulose 33 % d'acide phosphorique monohydraté, puis successivement différents autres mélanges d'acides phosphorique et sulfurique. Après malaxage suffisant, le tout est transformé en un sirop facile à étirer en fils. Il est à noter que non seulement la cellulose soumise à un tel traitement doit perdre ses qualités textiles, mais que ce malaxage en présence d'acides forts peut transformer une partie des fibres en glucose.

**68. Dissolution dans la soude caustique.** — Les cotons fortement chlorés se dissolvent en partie dans la soude caustique des lessives mercerisantes (2° C. A. Thomas et Prévost) (1). L'oxycellulose formée est donc soluble dans la soude caustique. En triturant longtemps de la cellulose finement divisée et bien blanche avec des lessives concentrées de potasse et de soude caustique, on obtient une solution visqueuse pouvant

---

(1) A. CHAPLET et H. ROUSSET, *loc. cit.*

être filée. Par coagulation dans un bain acide, on obtient des soies de cellulose régénérée semblables aux autres soies artificielles (Beltzer).

Les Vereinigten Kunstseide Fabriken (B. F. 323 475) préparent leur solution en dissolvant d'abord « 10 parties de coton dans 100 parties d'acide sulfurique ( $d = 1,55$ ), la masse est projetée dans l'eau et la cellulose acide précipitée est lavée, puis dissoute dans 100 parties de lessive de soude ( $d = 1,12$ ) ». On file dans un bain coagulant acide.

**69. Procédés Wynne et Powel** (E. P., décembre 1884). — C'est la première tentative industrielle de fabrication de la soie artificielle par filature d'une solution de cellulose dans le chlorure de zinc. On emploie une solution de densité 1,8, bien exempte d'oxychlorure, additionnée ou non de chlorures alcalino-terreux et agissant à la température de  $100^{\circ}$ , on lui fait dissoudre 5-6 % de son poids de cellulose. On peut substituer au chlorure de zinc, l'iode ou les chlorure et bromure de bismuth. Le fil est coagulé par l'action de l'alcool, de l'éther et de l'acide acétique, de l'ammoniaque, de la glycérine.

Dreaper et Tompkins (E. P., juillet 97) ont utilisé les mêmes solvants pour dissoudre la

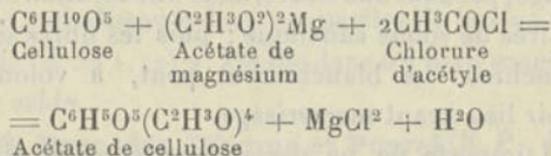
cellulose ; on doit chauffer pour dissoudre complètement les fibres. Ces soies sont, en général, très peu solides et n'ont guère été utilisées que pour la fabrication des filaments de lampes à incandescence.

**70. Procédé Bronnert** (B. F. 1899). — Pour augmenter la solidité des fils obtenus par solution dans le chlorure de zinc, Bronnert transforme la cellulose en hydrocellulose par mercerisage, pendant une heure, dans une solution concentrée de soude caustique ; puis les fibres sont blanchies. Le blanchiment peut, à volonté, avoir lieu avant mercerisage.

Il importe de ne pas sécher le coton ainsi traité ; après lavage, il est essoré, découpé et dissous directement à *froid*, dans une solution concentrée de chlorure de zinc. On obtient ainsi en quelques heures des solutions concentrées (jusque 8 % de cellulose) se filant sous faible pression et à froid ; elles doivent être conservées à froid pour éviter une décomposition ultérieure qui diminuerait ou même détruirait complètement leurs propriétés de viscosité et de tenacité. Signalée par Pauly, cette propriété a été étendue par Bronnert à toutes les solutions de cellulose.

## II. FABRICATION DES SOIES PAR COMBINAISONS CELLULOSIQUES

**71. Éthers de la cellulose.** — Cross et Bevan (D. R. P., 85 329) ont fait breveter un mode général de préparation des éthers de cellulose en traitant les fibres par le sel de magnésium et le chlorure de l'acide dont ils veulent l'éther.



On peut substituer l'hydrocellulose à la cellulose. Henkel de Donnersmark (D. R. P., 112 817) emploie un procédé analogue. Læderer (B. F. 368 766) éthérise la cellulose en faisant réagir, sur le pyroxyle, « des chlorures ou anhydrides, avec ou sans agents de condensation, en présence ou non d'un dissolvant neutre ».

**72. Dérivés acétylés.** — Ce sont les plus employés. Cross et Bevan préparent l'éther acéto-cellulosique en mélangeant intimement 150 parties d'acétate de zinc ou de magnésium et 100 d'hydro-cellulose ; puis séchant à 110° C. On pulvérise et on incorpore 2 molécules de chlo-

rure d'acétyle pur pour 1 d'acétate en refroidissant constamment de façon que la température reste inférieure à 30° C. On lave, puis on dissout dans le chloroforme, l'acétate d'éthyle, etc.

Lœderer (D. R. P. 163 316) acétyle la cellulose par l'action de l'acide acétique cristallisable, additionné d'acide sulfurique, puis un traitement à l'anhydride acétique <sup>(1)</sup>. Miles et Pierce (U. S. P. 733 729) chauffent à 70° C. un mélange de cellulose d'anhydride acétique, d'acides acétique et sulfurique, ce dernier pouvant être remplacé par l'acide phosphorique (B. F., Lansberg, 316 500). Little, Walker et Mork (U.S.P. 709 922) préparent l'acétate de cellulose en chauffant à 80° C. un mélange de cellulose, d'acide acétique, d'anhydride acétique, d'une part; de phénol-sulfonate de sodium, d'acide phénolsulfonique, ou de naphtolate de sodium, d'acide naphtolsulfonique, d'autre part. Wohl (D. R. P., 139 669) l'obtient en traitant la cellulose par une solution nitrobenzénique de chlorure d'acétyle et le chlorure de zinc ou de magnésium en présence de la pyridine ou de la quinoléine; Balston et Briggs (E. P. 10 243) en mélangeant de l'acide

---

(1) Le même auteur a fait breveter l'emploi du tétrachlorure acétylénique pour la dissolution des éthers de la cellulose (D. R. P., 188 542).

acétique, de l'anhydride acétique, de l'oxychlorure de phosphore et de la ouate, et chauffant sept ou huit heures à 55° C.

Les Farbenfabriken vormals Fr. Bayer ont breveté (B. F. 317 007) la préparation d'un dérivé tri-acétyle de la cellulose obtenu en faisant agir l'anhydride acétique en présence de l'acide sulfurique et avec ou sans dissolvant sur la cellulose ou l'hydrocellulose. Ils revendiquèrent, en 1904 (B. F. 350 442), l'emploi du produit, soluble dans le chloroforme, le nitrobenzène, l'acide acétique cristallisable, pour la fabrication de fils « souples et brillants » par les procédés habituels de filature.

D'après Beltzer, « les fils à base de cellulose régénérée de l'acétate seraient très résistants, aussi bien mouillés que secs. Ils se mouillent d'ailleurs très difficilement (comme les fils de coton) ». Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité (application comme isolants).

Jusqu'à présent, ils ne sont pas encore entrés dans le commerce courant des soies artificielles. Le prix de revient en est élevé, et les fils obtenus ne sont pas suffisamment réguliers, souples et solides.

**73. Butyrates, formiates, etc.** — Henkel de Donnersmark prépare l'*éther butyrique* de la cellulose en mélangeant 162 parties de cellulose régénérée de viscose par 198 parties de butyrate de magnésium. Après séchage, on ajoute 213 parties de chlorure de butyryle et 25 d'anhydride butyrique. On empêche l'épaississement de la masse en diluant avec du nitrobenzène.

Le brevet Bemberg (D. R. P., 189 836) protège la fabrication d'un *éther formique* de la cellulose. L'auteur remarque que, contrairement à l'acide acétique, l'acide formique attaque la cellulose ou l'hydrocellulose en présence de faibles quantités d'acide sulfurique. Le formiate obtenu est soluble dans les acides formique, acétique, sulfurique, chlorhydrique, la solution aqueuse de chlorure de zinc, etc. On emploie, pour 100 parties d'acide formique à 98 %, 2-10 parties d'acide sulfurique à 66° B<sup>e</sup>. On ajoute 2-15 parties de coton sec, il devient translucide, se rétracte et l'on obtient, après quelques heures, un sirop incolore très visqueux. Le formiate est précipité en une masse blanche par addition d'eau. On redissout et file.

Knoll (D. R. P., 1905) traite la cellulose, l'hydro ou l'oxycellulose par « l'acide sulfurique

en présence d'anhydrides, d'acides organiques, et, si besoin, avec addition d'un dissolvant approprié ». On peut employer, par exemple, un bain composé de :

Acide acétique cristallisable . . .	8 parties	} pour dissoudre une partie de cellulose
Acide benzo-sulfurique . . .	4-8 "	
Anhydride acétique. . . . .	3 "	

La dissolution est complète en une heure et demie à la température de 50-60°, la cellulose est précipitée par addition d'eau.

### III. FABRICATION DES SOIES PAR DES SUCCÉDANÉS DE LA CELLULOSE

74. **Emploi des matières grasses siccatives.** — Cadoret (B. F. 256 854, 1896) a fait breveter une matière plastique obtenue par saponification (à l'aide d'un carbonate métallique) d'une huile quelconque, puis décomposition par l'acide azotique.

On épuise par un dissolvant (alcool, éther) et on obtient, par évaporation, des sortes de résines qui, combinées avec des résines ordinaires, de la cellulose pure ou nitrée, ou des matières animales (caséine, gélatine, etc.), constitue une masse plastique, le *textiloid*, transparent comme

le verre, pouvant se colorer, qui, sous l'influence de la chaleur, se ramollit et peut s'étirer en fils fins. La soie de textiloïd serait élastique et naturellement incombustible; les résines particulières dont il est formé brûlant en dégageant de l'acide carbonique.

Le procédé n'a pas reçu d'application industrielle.

## CHAPITRE X

---

### APPAREILLAGE DES USINES DE SOIES ARTIFICIELLES

**75. Préparation des solutions mères.** — On emploie pour la dissolution des matières cellulosiques des engins mécaniques : broyeurs, malaxeurs, piles défibreuses, filtres, qui sont généralement employés dans l'industrie. Ils n'ont d'autres particularités que les qualités de solidité et de résistance qu'exige le travail des solutions particulièrement visqueuses de cellulose.

Le collodion ou la pâte de cellulose dissoute une fois obtenue, il s'agit de transformer la matière plastique en fils excessivement fins. Pour simple que paraisse la solution du problème, elle n'est pas moins compliquée de nombreuses difficultés pratiques. Aussi a-t-on proposé, pour les vaincre, de très nombreux systèmes différents d'appareils.

Nous étudierons successivement les procédés de filtrage particuliers à la fabrication des soies, la production de la pression, les dispositifs de filatures, puis les traitements ultérieurs des fils produits : coagulation, lavage, vaporisage, bobinage et séchage.

**76. Procédés de filature.** — D'après Gérard (B. F. 178 367), pour transformer en fil la masse visqueuse, on peut opérer, soit par *étirage*, soit par *expulsion* : « L'étirage est le mode de fabrication des fils de verre dont la matière est fournie par le verre en fusion ; mais ce moyen appliqué à des matières organiques telles que la gélatine ou autres matières visqueuses, pâteuses ou gluantes, a l'inconvénient de donner un fil qui résulte de l'étirage d'une seule goutte et non de la masse entière..., on a donc forcément un fil court. Pour obtenir un fil de grande longueur, on doit procéder par expulsion en plaçant la matière dans un appareil muni d'un orifice étroit... et opérer l'expulsion dans un milieu susceptible : a) d'empêcher la matière de s'agglomérer autour de l'orifice ; b) de coaguler le fil au fur et à mesure qu'il se développe ».

Le procédé par étirage, autrefois proposé par Andermars (§ 7) n'a reçu aucune application. Il

en est de même du procédé Foltzer qui consiste à enduire un cylindre de couches successives de collodion. Après coagulation, le cylindre est placé sur un tour, et tourne devant la pointe d'un outil convenable. La vitesse du chariot mobile et la profondeur de coupe du burin sont réglées de façon à ce qu'il se détache un très mince copeau bobiné au fur et à mesure de sa formation.

**77. Filtration.** — Il est indispensable de débarrasser les collodions de toutes les particules en suspension qui obstrueraient les filières : graviers, fragments de graines de coton, impurétés des eaux de lavage, brins de pyroxyle insolubles. Les filtres de Chardonnet se composent d'une feuille de coton cardée, maintenue entre deux calicots. « Une pression de 15 atmosphères est nécessaire pour faire passer le collodion au travers des filtres; pour cela, on l'envoie d'abord dans une presse hydraulique qui le pousse à travers les filtres, dans le réservoir à collodion où il doit rester aussi longtemps que possible, pour permettre aux bulles d'air d'atteindre la partie supérieure du liquide, leur passage à travers le *ver à soie* en verre ayant pour résultat de rompre la continuité du fil ».

Les appareils de filtration peuvent être réunis

aux appareils de filature, soit par l'adaptation de filtres aux filières (Topham, etc.), soit par la juxtaposition des différents appareils comme dans le dispositif Desmarais et Morane (B. F. 342 655), « pour le filtrage et la filature des collodions et solutions de cellulose comprenant en principe : une pompe à pistons multiples et soupapes commandées et des moyens de régulation automatique » (fig. 2).

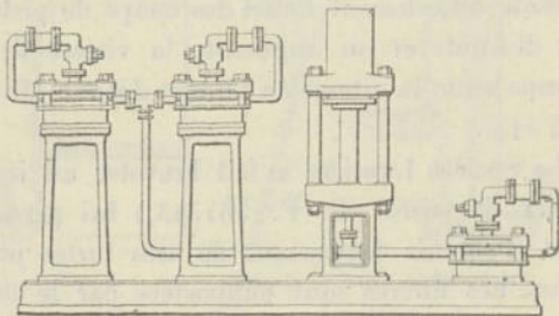


Fig. 2.

**78. Production de la pression.** — La viscosité de certains collodions oblige à exercer des pressions énormes sur la masse à filer, pour amener à passer dans les orifices microscopiques des filières. Wyss Naef <sup>(1)</sup> évalue à 40 et 50 atmosphères la pression à exercer sur la masse plas-

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie.*

tique obtenue par les procédés de Chardonnet, pour l'obliger à filer dans des trous de 0<sup>mm</sup>,08 de diamètre. Aussi doit-on employer des pompes spéciales. Le modèle breveté par la Société française de la Viscose (les solutions de viscose étant également très difficiles à filer) se compose d'un piston plongeur refoulant sur la canalisation qui dessert les filières avec interposition d'un réservoir à air dont la compression et la détente amortissent l'effet des coups de piston. On diminue et on augmente la vitesse de la pompe selon la vitesse de filature désirée (B. F. 334 544).

La Société Lumière a fait breveter un ingénieur dispositif (B. F. 361323,) lui permettant d'obtenir facilement de très fortes pressions. Les filières sont supportées par le fond d'un cylindre où se meut librement un piston (*fig.* 3) et le haut du cylindre est relié au tuyau de refoulement d'une pompe à piston plongeur. On conçoit que la pression exercée par la pompe soit considérablement multipliée en agissant sur le piston. Pour éviter l'inconvénient de l'emploi de l'eau comme fluide de transmission, — la moindre fuite produirait dans le collodion des grumeaux qui pourraient boucher les trous de filières, — on emploie un dissolvant

quelconque du pyroxyle; l'acétate d'amyle, par exemple.

D'autre part, on a cherché à réduire la pression indispensable; on y arrive, soit en augmentant le diamètre des trous de filière, puis, pour obtenir, malgré cela, un fil suffisamment fin, à l'étirer ensuite; soit en employant des solutions plus fluides.

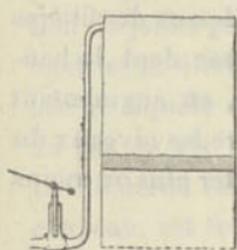


Fig. 3.



Fig. 4.

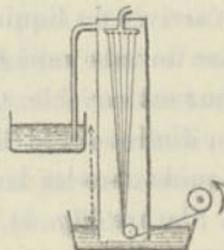


Fig. 5.

Dans ce cas, on peut faciliter la filature des fils, non en les étirant, ce qui réduirait leur diamètre, mais en faisant agir une sous-pression sur l'extrémité libre des filières. Thiele (B. F. 334507) préconise, pour cela, la « formation des fils dans une colonne de liquide librement suspendu ». La filière est placée dans un cône (fig. 4) relié à son extrémité, et par un raccord flexible, à un tube de très petit diamètre. Le liquide coagulant arrive par le cône et s'échappe

avec le fil, le faible diamètre du tube empêchant toute rentrée d'air. Le fil est ainsi guidé par le courant, réglable à volonté, et il est en quelque sorte « tiré » par le poids de la colonne de liquide. Le dispositif fut perfectionné (D. R. P., 1905) par l'emploi d'une colonne de grand diamètre où l'on peut former un nombre illimité de fils. Le liquide est maintenu par l'adjonction d'une cuve inférieure où plonge le bas de la colonne. L'arrivée du liquide se fait au-dessus des filières par un tube relié à un second bac dont la hauteur est variable. On peut ainsi, en augmentant ou diminuant la différence entre les niveaux du liquide dans les deux bacs, faciliter plus ou moins la filature (*fig. 5*).

**79. Filières.** — La souplesse et la ténacité de la soie du bombyx étant dues en grande partie à son incomparable finesse, on s'est ingénié à obtenir des fils artificiels, partant des filières de plus petit diamètre possible. De Chardonnet employa des pointes de chalumeau en platine, puis des tubes de verre de 1-2 millimètres de diamètre extérieur et  $0^{\text{mm}},10-0^{\text{mm}},16$  de diamètre intérieur. Outre sa dureté et son inaltérabilité, le verre a le grand avantage de s'étirer facilement, ce qui permet d'en fabriquer des tubes capillaires excessivement fins ; l'emploi du verre a généra-

lement prévalu. Les tubes dont on fait une assez grande consommation étaient autrefois achetés en Allemagne; beaucoup d'usines les fabriquent maintenant elles-mêmes, ce qui revient à meilleur marché. Les ouvriers ont ingénieusement baptisé les filières, du nom de « vers à soie ».

Les *vers à soie* sont fixés aux parois des appareils par des garnitures à vis avec interposition de joints plastiques. On peut citer, comme modèle, la filière Mertz où chaque tube d'amenée de liquide se termine, après le robinet, par un pas de vis recevant un chapeau métallique. La filière de verre, maintenue par le serrage du chapeau, est très facilement amovible.

Les tubes capillaires, étirés par des ouvriers habiles, ont d'ordinaire une ouverture de  $0^{\text{mm}},20$ , et la forme représentée par la *fig. 6*; chacun est soigneusement examiné à la loupe pour vérifier la régularité du canal intérieur. On coupe alors le tube au milieu de l'étranglement et on raccorde la base à un tube de verre plus grand. On peut également coiffer l'extrémité du capillaire d'un godet qui facilite la sortie du fil. On peut enfin (de Chardonnet, B. F. 1884) appuyer légèrement l'extrémité des filières sur un cylindre creux garni d'une substance molle plongeant en

partie dans le bain et tournant de façon à ce que la vitesse tangentielle soit proportionnelle à la vitesse d'écoulement.

Les filières Grandquist (E. P. 23 729) se composent de tubes portant des orifices latéraux fermés par des disques de verre percés d'ouvertures capillaires.



Fig. 6.

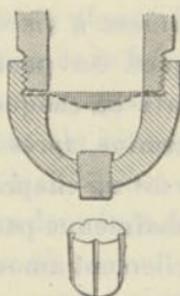


Fig. 7.

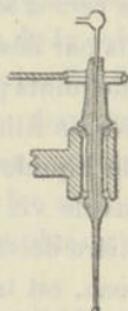


Fig. 8.

Un système différent de filières a été breveté par la Société française de la Viscose (B. F. 345320) et Mertz, le constructeur de Bâle (B. F. 364912). Les filières sont composées de rainures tracées sur les génératrices d'un tronc de cône en verre ou acier trempé, de façon que, placée dans une ouverture tronconique, la « tête de filière » forme des canaux capillaires contre les parois de l'ouverture (fig. 7). Pour le nettoyage, il suffit

de pousser légèrement la partie mobile : le liquide en sortant balaie les conduits. Le modèle Mertz comprend, en outre, un raccord avec fermeture à baïonnette et rondelle de caoutchouc qui permet le démontage complet instantané; celui de la Viscose est relié au canal d'amenée par un écrou à vis serrant en même temps une toile filtrante (fig. 7). La réunion de plusieurs filières sur une même « tête » permet à la Société française de la Viscose de créer des *filières tournantes* (B. F. 361 877). Le tronc de cône est supporté par une garniture cylindrique réunie au support par des roulements à billes, et recevant mécaniquement un mouvement de rotation. L'arrivée de viscosse a lieu par un tube central qui pénètre sur une assez grande longueur dans le cylindre-filière, de façon à réduire les fuites au minimum. Les fils simples sont ainsi réunis et retordus immédiatement après formation (fig. 8).

On a fait breveter (Waddell, 1907) l'emploi de têtes filtrantes, coiffant chaque tube-filière à sa jonction avec la canalisation d'arrivée de solution cellulosique. Étant donnée la viscosité de ces liquides, il est préférable, croyons-nous, de ne pas ajouter à la difficulté de la filature et de filtrer préalablement dans des appareils spéciaux.

**80. Nettoyage des filières.** — Les filières à tube de verre capillaire les plus usitées sont de nettoyage très difficile : comme la poussière microscopique bouchant le tube ne peut sortir par la pointe, on la fait partir à rebours. Le tube obstrué est remplacé par un nouveau et mis en communication, par sa pointe que l'on coiffe d'un tuyau de caoutchouc, avec un réservoir contenant de l'acide sulfurique sous pression : on fait, si besoin, agir le vide à l'autre extrémité. Les filières sont ensuite lavées à l'eau chaude, puis séchées. D'après Foltzer, trois ou quatre ouvriers peuvent ainsi nettoyer en 12 heures les 400 à 800 capillaires mis hors d'usage par la filature de 350 kilogrammes environ de soie. Ces ouvriers doivent être munis de gants ou de doigtiers en caoutchouc.

**81. Détails de construction.** — Dans les métiers à filer de Chardonnet, de Mertz, les canalisations sont enveloppées d'une double paroi, permettant la circulation de liquides thermo-régulateurs. Le système de Chardonnet comprend, en outre, un dispositif supprimant le rattachage à la main des fils cassés. Deux pinces spéciales mues par des leviers articulés passent périodiquement à l'extrémité de la filière ; si le fil est intact, elles n'agissent pas ; mais s'il est cassé, elles pren-

nent l'extrémité pendante et la portent au contact du rouleau guide supérieur, où le fil adhère et se déroule avec les autres. D'après Foltzer, les usines de Chardonnet auraient abandonné leur système de pinces.

**82. Traitement des fils.** — Les filières sont le plus souvent placées à l'intérieur du bain coagulant. La disposition de ce dernier diffère selon les appareils. Le bac peut être, par exemple, vertical (Crespin, B. F. 1904) (*fig. 9*), ou horizontal (Cochius, B. F. 1903). Le constructeur de ce dernier modèle remarque qu'il est facile de faire subir ainsi, pendant autant de temps que l'on veut, l'action coagulante et que, de plus, le fil passe sur la bobine d'enroulement sans flexion (*fig. 10*).

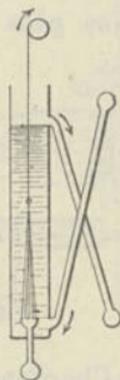


Fig. 9.

De Chardonnet avait observé l'influence exercée par le courant du liquide sur la formation des fibres. « Il est à remarquer que les fils naissants sont accompagnés, portés, par les courants de l'eau entraînée ». Lehner fit breveter un appareil (B. F. 221 901) où cette action conductrice était encore augmentée en faisant dérouler, parallèlement au fil artificiel et à la

même vitesse, un fil de soie naturelle ou de coton.

Les bains coagulants sont presque toujours en circulation constante ; on peut (B. F. Cochius) réunir par des leviers les robinets d'arrivée de la solution cellulosique et du liquide coagulant pour la commande simultanée. Le lavage *méthodique* permettant la récupération ultérieure des bains plus concentrés est indiquée aussi par

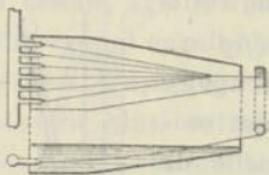


Fig. 10.

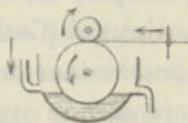


Fig. 11.

de Chardonnet (C. A. 7469). Dans son dispositif (*fig. 11*), le bain ne vient au contact de la fibre que par l'intermédiaire d'un rouleau dont la rotation entraîne une partie du liquide.

Denis (B. F. 341 173) emploie pour la filature du collodion un appareil spécial (*fig. 12*) ; le fil est formé dans un tube contenant de l'eau chaude ; immédiatement vaporisés, l'éther et l'alcool s'accumulent dans la partie supérieure de la conduite d'arrivée, d'où on les extrait ;

quant au liquide, il recommence incessamment le même circuit. Van den Bosch (B. F. 373 887) fait agir le bain coagulant sous forme de jets agissant sur les fils à la sortie des filières et dirigées dans le même sens. E.-W. Friedrich

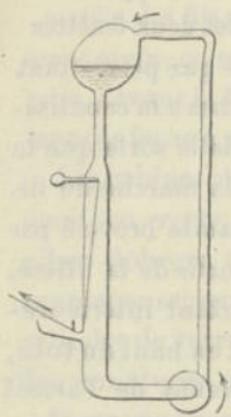


Fig. 12.

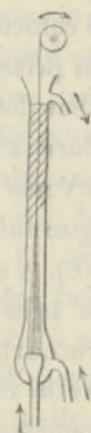


Fig. 13.

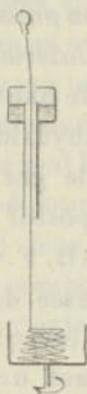


Fig. 14.

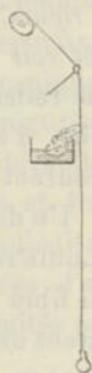


Fig. 15.

(B. F. 357 172) utilise également le mouvement du liquide coagulant; l'arrivée a lieu dans le bas d'un tube vertical, où se forment aussi les fils. Vers le haut du tube, la paroi de ce dernier est creusée de rainures hélicoïdales qui provoquent le tourbillonnement du bain. On conçoit que les fils soient également soumis à une torsion, c'est le but de l'appareil (*fig. 13*).

Enfin, on peut avoir besoin de soumettre le fil à l'action d'une vapeur coagulante. Vittenet (B. F. 361 568) emploie, dans ce but, deux tubes concentriques dont la filière est coiffée. Chacun est largement fendu selon une génératrice, de façon qu'en tournant l'enveloppe extérieure, on puisse faire coïncider les deux fenêtres et voir l'intérieur. Des prises de gaz permettant de relier le haut et le bas des tubes à la canalisation d'anhydride sulfureux de telle sorte que le courant de gaz soit inverse de la marche du fil.

Un dispositif analogue fut ensuite breveté par Lumière (B. F. 382 718). A sa sortie de la filière, la fibre passe dans un tube portant intérieurement un tissu qui, se recourbant en haut du tube, plonge dans une cuvette contenant de l'alcool (*fig. 14*). Le liquide pénètre par capillarité dans l'intérieur du tube où il s'évapore, et le fil est ainsi constamment dans une atmosphère saturée de vapeurs alcooliques : de Chardonnet (B. F. 231 230) avait employé dans un but analogue une éponge imbibée sur laquelle passaient les fils (*fig. 15*).

Pour sécher le fil immédiatement après formation, Diamanti (B. F. 377 494) le recueille sur une toile sans fin, telle qu'il fasse plusieurs courses alternatives dans une caisse traversée

par un courant d'air. Pour le soumettre à l'action de la chaleur (§ 41), Bouillot (B. F. 373 947) reçoit le fil sortant de la filière sur un cylindre de verre ou de métal dont l'intérieur est chauffé à la vapeur.

**83. Bobinage.** — Dans presque tous les appareils, les fils, à la sortie des filières, sont réunis par groupe, on emploie d'ordinaire un anneau fixe puis, devant la bobine, un guide mû mécaniquement de façon à produire un enroulement régulier.

Les bobines et rouleaux-guides sont habituellement en verre, ce qui les rend lourds et fragiles. Röhrsens (B. F. 364 269) leur substitue avantageusement des bobines composées d'un cylindre de verre porté à ses deux extrémités par des armatures métalliques.

Pour rendre plus facile la substitution des bobines, de Chardonnet (C. A. 1889) les place sur des supports à ressorts « facilement accessibles à l'ouvrière qui peut les retirer et les remplacer sans difficulté ». Dans le même but, la Société Lumière (B. F. 350 188) les place sur le pourtour d'une sorte de volant qu'il suffit de faire tourner à la main quand une bobine est complètement garnie.

La même firme a tenté de supprimer l'emploi des bobines rendant le dévidage quelquefois dif-

ficile : les fils tombent librement à la sortie des filières dans une cuve large et profonde contenant le bain coagulant. Ils gagnent alors le fond du récipient où ils se déposent en *spires très régulières*. Quand toute la hauteur de la cuve est occupée, on arrête et on dévide sur un dévidoir ordinaire (Lumière, B. F. 361 960).

Dans un but analogue, Linkmeyer (B. F. 352 528) remplace la bobine par un « pot » animé à la fois d'un mouvement de rotation et

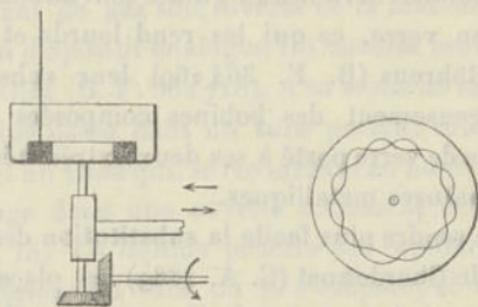


Fig. 16.

d'un mouvement de va-et-vient, où le fil se dépose en cercles ondulés dont les boucles se croisent (*fig. 16*). On obtient ainsi moins de déchets lors du dévidage et les manipulations sont beaucoup plus commodes. En employant un pot de plus large diamètre et animé d'un rapide mouvement de rotation (Linkmeyer, B. F. 352 530),

il est même possible de transformer directement le fil en écheveau, voire de le retordre.

Friedrich (B. F. 366 793) emploie des bobines tournant dans l'eau de lavage, de façon à opérer en même temps bobinage et lavage. Pour faciliter celui-ci, elles sont de grand diamètre (d'où production d'une mince couche de fil) et tournent lentement.

**84. Appareils d'ensemble.** — Il existe un grand nombre de métiers chacun caractérisé par des détails de construction. Nous donnerons quelques exemples pris parmi les plus complets et intéressants. Pour avoir des fils solides et brillants, remarque Kraft (B. F. 363 922), il faut que : *a*) la filière soit assez grosse pour débiter sous la seule influence de la pression la quantité de liqueur nécessaire; *b*) la tension à la sortie soit nulle ou à peu près; *c*) le fil soit étiré ensuite. Dans son appareil (*fig. 17*), la soie est recueillie sur une tavelle de grand diamètre sans subir de tension, elle passe ensuite sur une bobine dont la vitesse tangentielle est supérieure.

La Société française « La Viscose » (B. F. 377 424, 1907) a fait breveter un appareil composé d'un réservoir placé d'ordinaire en sous-sol contenant la solution cellulosique comprimé par

pression d'air. Le fil, formé dans un bain coagulant, est conduit par des roulettes-guides dans un bain acide, dans un bain d'eau de lavage, puis d'eau savonneuse (des éponges frotteuses enlèvent l'excès de liquide à la sortie de chaque bac). Il fait ensuite plusieurs fois le tour d'un tambour sécheur de grand diamètre, analogue à ceux des machines de papeterie, et s'enroule après séchage sur bobines ou dévidoirs. La vitesse du fil est de 60 à 80 mètres à la minute.



Fig. 17.

L'appareil des Vereinigte Glanzstoff Fabriken (D. R. P., 1906) mérite une mention spéciale, toutes les opérations de filature, coagulation, lavages, retordage, y sont faites en moins d'une

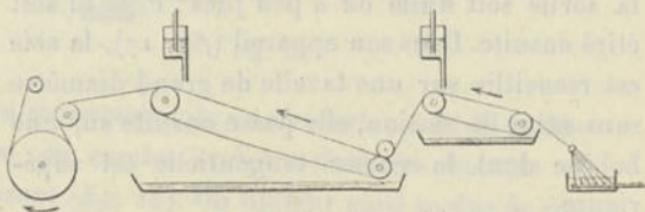


Fig. 18.

minute, et les lavages sont *méthodiques*, le fil subissant l'action d'un réactif de plus en plus pur. A sa sortie du bain coagulant, le fil est re-

cueilli sur une toile sans fin (*fig. 18*) inclinée de telle sorte que le fil subisse, dans toute sa longueur, l'action du liquide acide qui s'écoule du haut de la toile. Un dispositif analogue, mais à toile sans fin plus longue, sert au lavage à la suite duquel le fil est séché au contact d'un tambour creux chauffé, puis finalement bobiné.

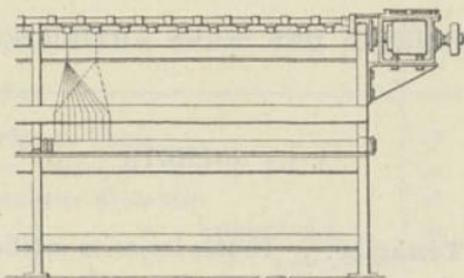


Fig. 19.

Dans tous les appareils industriels, les dispositifs élémentaires décrits ci-dessus sont réunis sur des métiers ou *bancs* où ils fonctionnent simultanément (*fig. 19*).

## CHAPITRE XI

---

### PROPRIÉTÉS DES SOIES ARTIFICIELLES

#### I. LA SOLIDITÉ

**85. Ténacité.** — Toutes les soies artificielles, de quelque manière qu'elles soient obtenues, sont comme cette jeune fille du conte de fées qui avait toutes les qualités, hormis la plus nécessaire. Elles sont très brillantes, aussi jolies que les plus belles soies naturelles ; elles sont très bon marché, coûtent trois fois moins que la soie de première qualité ; elles se prêtent aux usages les plus divers, tissage, broderie, tricot, dentelle. Mais elles ne sont pas solides. Voici, en effet, d'après Strehleuert et Westergren, la résistance des diverses fibres :

*Résistance comparée des diverses espèces  
de fibres*

Nature des fibres		Résistance en kilogrammes par mm <sup>2</sup>	
		Fils secs	Fils mouillés
Soies naturelles	grège de Chine . . . . .	53	47
	" française . . . . .	50	41
	française décreusée . . . . .	25	13
	" " teinte rouge . . . . .	20	15
	" " " noire, char-		
	ge 110 0/0 . . . . .	12	8
	française décreusée, teinte noire, charge 140 0/0 . . . . .	8	3
française décreusée, teinte noire, charge 500 0/0 . . . . .	2	"	
Soies artificielles	de Chardonnet.	15	2
	de nitro-cellulose { Lehner . . . . .	17	4
	{ Strehlenert . . . . .	16	3
	cupro-ammonique : Pauly . . . . .	19	3
	de viscosé (Cross) { ancien procédé. . . . .	11	3,5
{ nouveau " . . . . .	22	"	
Coton . . . . .	11,5	18,6	

C'est que la cellulose sous l'action des différents agents subit des transformations molé-

lares qui affaiblissent de beaucoup ses propriétés de ténacité. Ainsi du coton (Hauschild) successivement transformé en nitrocellulose, puis dénitrifié, a donné à Bronnert les variations suivantes de résistance :

Variétés de coton	Poids supporté au moment de la rupture
Coton blanchi . . . . .	825 <sup>gr</sup>
Coton blanchi mouillé . . . . .	942
Coton blanchi hexanitré sec . . . . .	884
Coton blanchi hexanitré mouillé. . . . .	828
Même coton dénitré sec . . . . .	529
Même coton dénitré mouillé . . . . .	206

Nous avons vu déjà (§ 13) que plusieurs solvants de la cellulose étaient inutilisables parce qu'ils modifiaient complètement la ténacité du produit.

**86. Action de l'eau.** — Si l'on observe au microscope des fils secs de soie artificielle et qu'on les mouille, on les voit gonfler jusqu'à plus du double de leur diamètre. Il y a lieu de distinguer les hydrocelluloses (viscose, solvant cupro-ammonique) dont la fibre se dissout presque dans l'eau et se désagrège sous le mouin-

dre effort ; et les soies à base d'éthers cellulose (azotates, acétates de cellulose) qui ont plus de « corps ». On peut mettre à profit cette différence pour augmenter la solidité des fibres à l'eau. « Il convient, soit de déshydrater profondément les celluloses régénérées des hydrocelluloses, soit de les éthérifier, par exemple, par acétylation subséquente des fibres. L'acétylation enlève les groupes oxydrides et, par conséquent, autant de motifs qui attireraient l'eau auparavant. L'acétylation revient donc à une déshydratation. Une déshydratation à l'alcool pourrait encore faire perdre aux fibres la propriété néfaste d'absorber l'eau avec cette intensité, la solidité de celles-ci à l'état mouillé en serait accrue » (Beltzer).

**87. Renforcement des soies artificielles.**

— Aussi a-t-on imaginé un grand nombre de variantes des procédés usités dans le but d'augmenter la ténacité des fils mouillés. Nous citerons le brevet de Chardonnet mentionnant l'emploi d'*essence de térébenthine* qui, au moment de la formation des fibres, dénitrifierait et polymériserait à la fois la cellulose ; les fibres ainsi traitées étant plus solides à l'eau. La Société de Tubize ajoute au collodion des *huiles essentielles* (B. F. 361 690). Friedrich (D. R. P., 1905) déshydrate l'hydro-

cellulose par des gaz ou vapeurs agissant à haute température (limitée naturellement par la température de décomposition de la cellulose). On fait, par exemple, agir de l'alcool absolu à 100-150° C. sous pression jusqu'à ce que la condensation de la vapeur ayant agi donne un liquide absolument privé d'eau. La ténacité des fils ainsi traités n'est diminuée que de moitié dans le cas de la soie mouillée.

**88. Procédé par imperméabilisation.** — Pour empêcher l'absorption de l'humidité par les fibres de soies artificielles, on a proposé de les emprisonner dans une pellicule imperméable (B. F. Germain, 360 396) produite par l'évaporation d'une solution de celluloid.

Des résultats supérieurs ont été obtenus par Eschalier qui imperméabilise la substance même du fil par l'action de la formaldéhyde. Ses procédés sont appliqués industriellement sous le nom de *sthénosage* aux soies de viscose; ils peuvent l'être à toutes les soies cellulosiques ou albuminoïdes (B. F. 374 724).

L'action des aldéhydes, en général, mais plus spécialement de la formaldéhyde, peut avoir lieu : a) en présence d'acide ou de sels acides; b) en présence d'agents déshydratants; c) en présence d'un sel neutre ou acide ou d'un oxydant, avec

ou non présence de déshydratant (C. A. 8 122). On peut opérer à chaud ou à froid, en milieu liquide ou gazeux. Il n'y a pas formation de composé, mais une sorte de polymérisation (le poids ne changeant pas). Action ingénieusement rapprochée par Beltzer des phénomènes de formation naturelle de la cellulose : « L'acide carbonique atmosphérique produirait de la formaldéhyde avec mise en liberté d'oxygène ( $\text{CO}^2\text{H}^2 = \text{HCOH} + \text{O}^2$ ). Cette formaldéhyde serait le premier élément de constitution des hydrates de carbone dans la végétation. Elle serait ensuite l'agent de condensation donnant naissance aux celluloses et provoquant leur maturation. On retrouve, en effet, de la formaldéhyde dans les diverses phases de la végétation ».

Eschaliér donne un grand nombre de recettes ; nous citerons, à titre d'exemple, l'emploi du mélange :

Solution aqueuse de formal-	
déhyde (40 0/0) . . . .	1 à 10 parties
Acide acétique dilué (10	
à 40 0/0) . . . .	99 à 90

dont on imprègne les fils qui sont ensuite séchés en présence de chlorure de calcium et d'acide sulfurique, on lave, puis on sèche. On peut également employer un bain contenant 20 fois

environ le poids des fils d'acide acétique cristallisable et 2 à 10 millièmes de formol à 40 %<sub>0</sub>. On peut aussi sécher les fils simplement formaldéhydes, et ne les traiter qu'ensuite par le déshydratant. Toutes ces recettes d'ailleurs varient selon l'effet à obtenir et la fibre traitée ; c'est ainsi que, pour les soies de nitro-cellulose, on emploie proportionnellement moins d'aldéhyde que pour les soies de viscose.

D'après Beltzer, « le prix de revient du sthénosage ne dépasse pas 0<sup>r</sup>,50 par kilogramme de soie traitée » ; et le procédé serait très efficace, ainsi qu'il résulte des essais dynamométriques officiels de la Condition des soies de Lyon (moyennes de plusieurs essais) :

*Essais dynamométriques*

Origine	Finesse (deniers)	Élasticité		Ténacité	
		Soie sèche p. ‰	Soie mouillée p. ‰	Soie sèche en grammes	Soie mouillée en grammes
Chardonnet .	90	9,8	7,6	144	39,6
Givet . . .	120	14,4	9,2	130,5	39,5
Viscose . .	130	10,2	12,6	146	38
Sthénose . .	130	7,8	7,6	<b>208</b>	<b>140</b>

**89. Teinture et blanchiment.** — Selon leur mode de fabrication, les soies artificielles ont des propriétés différentes d'absorption des matières colorantes ; les soies de collodion se rapprochent des fibres animales ; les autres, des fibres végétales. Les fabriques de couleurs d'aniline ont publié, sur ce sujet, des monographies très complètes.

Le blanchiment est effectué au moyen des chlorures décolorants employés comme d'ordinaire. Il importe, dans toutes ces manipulations, de traiter avec le plus grand soin les écheveaux de soie et de ne pas chauffer au-dessus de 50-60° les différents bains ; les soies perdant, sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'humidité, une grande partie de leur ténacité.

## II. CARACTÈRES SPÉCIFIQUES

**90. Diamètre des fils élémentaires de soie artificielle.** — Il importe beaucoup d'obtenir des fils aussi fins que possible ; en effet, comme le faisait remarquer Réaumur, les qualités textiles de souplesse et de résistance augmentent d'autant plus que le diamètre diminue, ce qui a permis de fabriquer, avec du verre en fusion, des sortes de soies artificielles.

De plus, ainsi que l'on peut s'en rendre compte (*fig. 1*), c'est la finesse de la fibre, jointe à sa surface unie et à sa continuité qui donne à la soie sa brillante apparence. Malgré les efforts de tous les inventeurs, aucun n'est encore parvenu à fabriquer des soies artificielles approchant, sous ce rapport, de la soie naturelle. Voici, d'après Hassack <sup>(1)</sup>, les dimensions comparées des principales soies artificielles :

*Largeur des principales fibres artificielles*

Origine des fibres	Diamètre moyen	Diamètre maximum
Chardonnet Besançon . . .	45-50 $\mu$	100 $\mu$
"    Fismes. . .	40-80	120
Lehner . . . . .	60-90	132
Vandura. . . . .	60-80	85
Pauly. . . . .	40-50	70
Soie du bombyx. . . .	9-15	20

Comme pour les soies naturelles, on chiffre la finesse des soies artificielles en *deniers*. Le

<sup>(1)</sup> Et toutes réserves faites sur les diamètres inférieurs que pourraient avoir certaines soies artificielles plus récemment obtenues.

nombre indiquait autrefois le poids en deniers de 80 fils de 120 aunes chacun. Il indiqua ensuite le nombre de grains que pèsent 400 aunes de fil <sup>(1)</sup>. Depuis 1875, on emploie également un denier décimal : poids en grammes et fractions de grammes de deux fils de 500 mètres.

**91. Caractères des différentes soies.** — D'après Batz, on peut distinguer la soie de Chardonnet de la soie naturelle par plusieurs réactions caractéristiques : a) la soie artificielle se dissout dans la potasse chaude en lui donnant une teinte jaune, tandis que la soie naturelle s'y dissout sans coloration ; b) la soie artificielle brûle rapidement sans laisser beaucoup de cendres, la soie naturelle charbonne ; c) la soie de Chardonnet humectée d'acide sulfurique donne, avec la brucine, une coloration rouge et, avec la diphénylamine une coloration bleue provenant de traces d'acide nitrique restant dans la fibre ; d) la soie naturelle se dissout dans une solution de 10 gr. de sulfate de cuivre, 5 grammes de glycérine dans 100 centimètres cubes d'eau, à laquelle on ajoute suffisamment de potasse pour redissoudre le précipité formé ; la soie artificielle n'est pas

---

(1) Soit le nombre de fois 0<sup>sr</sup>,053 que pèse un fil de 476 mètres.

soluble dans ce mélange. Selon Herzog, ce dernier réactif pourrait être utilisé pour la séparation quantitative.

D'après Hassack, « toutes les soies artificielles chauffées à 200° C. au bain d'acide sulfurique, se carbonisent et tombent en poussière, tandis que la soie naturelle n'est pas sensiblement attaquée... ; elles se dissolvent toutes dans l'oxyde de cuivre ammoniacal ; soumises à l'action de l'acide sulfurique concentré, elles gonflent considérablement et se dissolvent bientôt (comme d'ailleurs la soie naturelle). Une solution d'iode colore en brun les soies artificielles et en jaune, la soie naturelle ; cette dernière acquiert une coloration brune sous l'influence de l'iode et de l'acide sulfurique, tandis que les soies artificielles (soies gélatinées exceptées) se colorent en bleu ou en violet, ce qui est assez naturel puisqu'elles sont constituées par de la cellulose presque pure. Une solution saturée de chlorure de zinc dissout la soie véritable à 100-110° C. ; à 120°, la soie artificielle ; vers 140°, la soie Tussah ».

Thiele a recommandé récemment dans le *Farber Zeitung* (1907), l'examen microscopique des fibres sèches et mouillées. Tandis que, sous l'influence de l'eau, le diamètre des soies de collodion s'accroît de 36-44 %, l'augmentation est de

45 % pour les soies de viscose et 40 % pour celles de cellulose dissoute. Outre que ces différences sont peu appréciables, elles sont modifiées du tout au tout dans le cas de soies sthénosées, par exemple.

Süvern préfère, pour la différenciation analytique des soies artificielles, le dosage de l'*azote* et de l'*humidité*. Tandis que les soies naturelles contiennent près de 17 % d'azote, les soies artificielles n'en contiennent que de très faibles quantités variant de 0,15 à 0,05 %; soies de matières animales exceptées

L'humidité, dosée par dessiccation à 99° C., est plus élevée dans les soies artificielles (10-12 % en moyenne) que dans les soies naturelles (environ 8 %); mais la différence s'accroît surtout dans le cas d'un traitement à la température de 200° C., exception faite pour la soie Pauly.

Le même auteur a déterminé l'effet produit par les divers réactifs sur les différentes variétés de soie; nous avons réuni sous forme de tableau les résultats qu'il obtint (p. 148 à 150).

## 92. Réactions spécifiques des soies artificielles (C. Süvern).

Composition du réactif	Nature de la soie				
	Grège de Chine	Tussah	Chardonnet Besançon	Chardonnet Spreitenbach	Lehner
Potasse caustique concentrée . . . . .	Dissolution même à froid	Se dissout seulement à chaud	Toutes les soies artificielles résistent		
Potasse caustique à 396 gr. de KOH par litre . . . . .	Attaque à 65°C Dissolution à 85°C	Se gonfle à 75° Se dissout à 120°	Gonflement et coloration jaune, pas de dissolution même à 200° C		
Chlorure de zinc (solution aqueuse à 60 0/0 cent. cubes).	Solution limpide après chauffage à 120°C	La dissolution n'est complète qu'à 135° C	Se dissout à 140° C	Se dissout à 145° C	Se dissout à 140° C à 180° C

Solution cupro-alcaline glycérinée : 10 gr. $\text{SO}^+\text{Cu}$ , 100 c. c. $\text{H}_2\text{O}$ , 5 gr. glycérine. Redissoudre le précipité par $\text{KOH}$ à 40 % . . .	Se dissout en moins d'une demi-heure à la température ordinaire	Attaque très faible		Aucune attaque		
Réactif de Schweitzer Dissolution dans $\text{AzH}_3$ de $\text{CuO}$ fraîchement précipité et lavé. . . . .	Se dissout en partie, le résidu gélatineux n'ayant plus de structure fibreuse		Aucune attaque			
Solution ammoniacale d'oxyde de nickel. . . . .	La dissolution commencée à la température ordinaire se complète à l'ébullition		Aucune attaque même à l'ébullition			

Composition du réactif	Nature de la soie					
	Grège de Chine	Tussah	Chardonnet Besançon	Chardonnet Spreitenbach	Lehner	Pauly
Liquueur de Fehling.	Dissolution complète à l'ébullition	Dissolution plus difficile	Aucune attaque			
Acide nitrique concentré. . . . .	Attaque rapide à froid	Attaque plus rapide encore	Dissolution lente à froid, rapide à chaud			
Acide chromique à 20 0/0 . . . . .	Se dissout à chaud	Dissolution plus difficile	Dissolution complète à chaud			
Réactif de Millon. . . . .	Coloration violette	Coloration violette	Aucune coloration			
Iodure de potassium ioduré. . . . .	Coloration brune intense	Coloration brun faible	Coloration brune puis bleue			Pas de coloration
Sulfate de diphénylamine. . . . .	Coloration brun faible	Coloration plus intense	Coloration bleue intense			Pas de coloration
Sulfate de brucine. . . . .	Faible coloration brune	Faible coloration brune	Coloration rouge			Pas de coloration

## CHAPITRE XII

### EMPLOIS DIVERS DES FIBRES ARTIFICIELLES

**93. Emplois textiles.** — Un grand nombre de modifications ont été apportées, soit à la composition des pâtes plastiques, soit au mode de filature dans le but d'appliquer le produit fabriqué à des usages nouveaux. Nous avons vu (§ 69) que le procédé Whyne et Powell se prêtait moins à la fabrication de la soie qu'à celle de filaments plus gros destinés à être ultérieurement carbonisés pour servir de filaments de carbone dans les lampes électriques à incandescence.

Nous avons étudié également de nombreux procédés qui, selon le diamètre des filières, permettaient de fabriquer de la soie, des cheveux et des crins. Enfin une nouvelle application déjà très importante a été trouvée par Plaissetty :

l'application des soies artificielles à la fabrication des manchons des lampes à incandescence brûlant au gaz, à l'alcool ou au pétrole.

Les soies artificielles sont surtout employées pour le tissage des rubans, galons et fantaisies dans lesquelles on recherche moins la solidité que l'éclat. On en fait aussi des étoffes à bon marché, en les combinant alors le plus souvent au coton mercerisé ou la schappe. Elles entrent également dans la composition de la plupart des tissus d'ameublements.

Les premières années de fabrication, la plus grande partie de la soie nouvelle était exportée, principalement dans le Sud-Amérique ; les fabricants de tissus indigènes lui reprochaient avec raison son manque de solidité. L'ostracisme a pris fin avec les soies plus solides obtenues ensuite ; et on peut présager que les derniers perfectionnements relatifs à cette propriété ouvriront à la soie artificielle des débouchés de plus en plus importants.

94. Fabrication des crins. — Tous les procédés de fabrication des soies peuvent, en principe, s'appliquer à la préparation des crins ou cheveux, ou filaments pour lampes électriques. Certains brevets concernent plus spécialement la production de crins ; citons ceux de Lehner

(1900), de Schaumann et Larson (1903) consistant à entourer un fil de soie, de lin, de chanvre, d'une couche épaisse de collodion, de Crespin (1904). D'autres procédés s'appliquent également à la production de crins ; les fibres obtenues par la méthode générale sont séchées, soit à l'état tendu, si l'on vise l'obtention de crins pour la broserie, soit en paquets emmêlés, étendus sur des claies, si l'on veut obtenir des crins pour les usages de la tapisserie.

**95. Fils de lampes électriques.** — En 1890, de Chardonnet prit un brevet (B. F. 207 624) où il mentionnait l'utilisation de fibres artificielles seules, ou réunies en faisceau et dénitrées, pour la fabrication des filaments de carbone de lampes à incandescence. Il suffit de les carboniser comme le sont les fibres de bambous de la lampe Edison ou la bande de papier des lampes Swan.

Plusieurs inventeurs revendiquent également l'emploi des soies artificielles pour la carbonisation et la fabrication de filaments pour lampes à incandescence. Rappelons que cette application fut déjà brevetée avant la fabrication industrielle des soies (§ 7), les filaments obtenus n'étant alors ni assez fins, ni suffisamment tenaces pour les usages textiles.

Les charbons de cellulose ont maintenant com-

plètement supplanté les fibres obtenues avec le bristol, les filaments de bambous ou le coton. On file dans une filière d'assez gros diamètre et on coagule dans l'alcool méthylique. Les fibres lavées et séchées sont coupées en morceaux que l'on met sur forme et que l'on carbonise au blanc pendant 12 à 36 heures dans un creuset brasqué hermétiquement fermé. On obtient un filament noir ayant la forme de boucle, donné par le moule, il est généralement fragile, d'un aspect et brillant sombre. La carbonisation réduit le diamètre du fil de moitié environ ; la longueur elle-même diminue beaucoup (J. Rodet).

**96. Fabrication des manchons à incandescence.** — Pour supporter les oxydes rares (thorium, cérium) portés à l'incandescence, on emploie des fils tricotés de coton ou de ramie que l'on plonge dans des solutions de sels convenables. Les soies artificielles ainsi traitées ne s'imprégnant pas uniformément, on fut conduit à incorporer, dans la masse plastique, le sel de thorium transformé finalement en oxyde par calcination (Knöfler, D. R. P., 88 556).

Le nitrate usité avec les textiles végétaux ne convient pas dans ce cas : lors de la calcination, le produit se boursoufle, et tout tombe finalement en poussière ; on lui substitue l'hydroxyle qui ne

foisonne pas en brûlant. La réussite du procédé nécessite un ensemble de conditions indispensables, c'est ainsi qu'un tissu de coton imprégné d'hydroxyle ne fournit nullement un manchon incandescent. Plaissetty réalisa, le premier, la préparation industrielle des manchons de thorine en incorporant l'hydroxyle dans une solution cupro-ammoniacale de cellulose (B. F. 1904) et en précipitant ensuite le thorium à l'état d'oxyde ( $\text{ThO}^2$ ) par l'action de l'ammoniaque.

Plus récemment, Knöffler (D. R. P., 1906), utilisant la réaction signalé par Benz, précipite l'hydroxyle contenu dans le filament par l'eau oxygénée, il y a formation de peroxyde ( $\text{Th}^2\text{O}^7$ ). Le manchon obtenu serait ainsi plus tenace et plus résistant que par traitement à l'ammoniaque. Par contre, l'eau oxygénée a l'inconvénient de dissoudre le cérium, employé concurremment avec le thorium, aussi doit-on en mettre dans le fil un excès suffisant pour qu'il reste après traitement la quantité convenable.

Relativement solides et très lumineux, les manchons à base d'hydroxyle cérique ne sont pas hygroscopiques. Exploités par la Cerofirm-Gesellschaft (Knöffler) et la Compagnie Auer (Plaissetty), ils sont l'objet de très nombreuses applications.

## CHAPITRE XIII

### FABRIQUES DE SOIES ARTIFICIELLES

**97. Débuts de la Société de Chardonnet.**  
— Fondée en 1890, à Besançon, la Société d'exploitation des brevets de Chardonnet se constitua, pour une durée de 30 ans, au capital de 6 millions dont moitié souscrits en espèces et moitié attribués en parts de fondateurs. Des difficultés de tout ordre empêchèrent, dès le début, la réussite de l'entreprise : fragilité des fils, marbrures produites lors de la teinture, prix de revient élevé.

C'est que, selon le rapport du Conseil d'administration de 1893, « lorsque M. de Chardonnet a livré ses brevets à la Société, sa découverte n'était encore que théorique et ne pouvait pas entrer dans le domaine de la pratique ». De fait,

les années de perfection se soldèrent par des déficits élevés : plus de 800 000 francs en 1893.

En 1894, les actions se négociaient difficilement à moitié prix. On fabriquait alors 100 kilogrammes par jour que l'on vendait 25-27 francs le kilogramme, le prix de revient étant d'environ 20 francs. Ce n'est qu'en 1898 que l'on put distribuer un dividende de 1,25 %.

**98. Période de succès.** — Dès lors, la prospérité alla toujours en croissant, le capital primitif fut fixé à 1 500 000 francs, puis à 2 000 000 francs par émission d'actions nouvelles ; en même temps, on portait la production journalière de 100 à 200 kilogrammes, quantité qui devait être ensuite décuplée. Les dividendes augmentèrent et, la spéculation aidant, les cours des actions subirent des variations énormes : l'action libérée de 125 francs valut jusqu'à 1 200 francs en 1903, 2 800 francs en 1904 ; on la cote actuellement à 600 ou 700 francs.

Voici le tableau des bénéfices nets et des dividendes réalisés d'année en année :

*Tableau des bénéfices nets et des dividendes  
de la Société française de Chardonnet.*

Années	Bénéfices nets	Dividendes	Primes de remboursement
1898	202 198	6,25	//
1899	767 634	6,25	//
1900	301 131	6,25	//
1901	618 449	8,75	//
1902	757 469	15	//
1903	2 410 879	12,50	62,50
1904	environ 5 000 000	150	62,50
1905	3 213 816	60	//
1906	2 401 410	30	//
1907	1 051 594	//	//

1200  
2000  
6/700

**99. Résultats financiers des différents procédés.** — D'après Dreaper, les usines qui fabriquent les différentes soies artificielles ne donneraient pas des résultats moins avantageux : Les Vereinigte Glanzstoff-Fabriken d'Elberfeld (soies cupro-ammoniacales), avec un capital de 125 000 £, ont fait, en 1905, un bénéfice de 100 000 £ et mis en réserve une somme de 90 000 £.

Les Vereinigte Kunstseide Fabriken de Francfort, qui travaillent le procédé à la nitrocellulose

ont fait, en 1905, un bénéfice de 120 000 £ pour un capital de 170 000 £.

La Société belge de Chardonnet avec un capital de 51 000 £ a fait, en 1905, un bénéfice de 80 000 £.

Par suite de la concurrence et de la création de nouveaux procédés et de nouvelles usines amenant forcément une surproduction, l'an dernier, l'industrie de la soie artificielle a subi une crise dont elle ne s'est relevée qu'après entente pour la fixation de prix plus élevés.

**100. Prix des soies artificielles.** — Au début de la fabrication des soies artificielles, le prix du nouveau produit était de 60 à 80 francs, plus que ne coûtait la soie naturelle. D'après Süvern, ils s'abaissèrent, en 1899-1900, à 30-35 francs, pour arriver enfin, suivant Thiele, à 20-25 francs en 1902.

D'après Beltzer, « on estime que le prix de revient de la soie de Chardonnet est de 15 francs le kilogramme, celui de la soie cupro-ammoniaque s'évalue à 12 francs environ ; celui de la soie viscosée à 7 fr. 50 le kilogramme » (1). On voit que, même le plus élevé de ces prix permet aux

---

(1) Les estimations de M. E. Lamy sont un peu différentes 13 à 15 fr. ; 11 à 13 fr. ; 9 à 12 fr.

fabricants de réaliser des bénéfices considérables.

Il est intéressant de rappeler à ce sujet, d'après Max Müller, les prix successifs de la cellulose à chacune de ses transformations pour l'amener à l'état de soie. Les chiffres sont basés sur la valeur marchande des différents produits :

États successifs	Poids	Valeur
	kilogr.	francs
Un mètre cube de bois sur pied.	400-500	3,75
Débité en bois de chauffage . . .	''	7,50
A l'état de pâte de bois. . . . .	150	37,50
Transformé en papier . . . . .	''	50-60
'' en crin artificiel. . . . .	1	1 875
'' en soie artificielle . . . . .	125	3 750
'' en soie acétylée . . . . .	''	6 250

101. Installation d'usines. — D'après Willems, une usine pouvant fabriquer par jour 500 kilogrammes de soie de collodion coûte environ un million de francs; son fonds de roulement est de 500 000 francs. Les bâtiments, qui doivent être très espacés, occupent une surface de 1 hectare.

Une telle usine consomme journallement 3 000 mètres cubes d'eau bien pure; 600 à 700 kilogrammes de nitrocellulose; 7 000 à 8 000 kilo-

1 500 000  
pour la  
part

USINES DE PRODUCTION DES SOIES ARTIFICIELLES (1907)

Procédés de fabrication	Origine et usines	Production annuelle en kilogrammes (1907)
Chardonnet . . . . .	France . . . . .	800 000
" . . . . .	Belgique . . . . .	800 000
" . . . . .	Allemagne . . . . .	" } 2 200 000
" . . . . .	Italie . . . . .	" }
Soies à base cupro-ammoniacale . . . . .	France . . . . .	500 000
Soies à base cupro-ammoniacale (Glanzstoff) . . . . .	Allemagne . . . . .	1 100 000
Soies à base cupro-ammoniacale . . . . .	Suisse . . . . .	" } 2 000 000
Soies à base cupro-ammoniacale Linkmeyer et Thiele . . . . .	Belgique . . . . .	" }
Viscose . . . . .	Angleterre . . . . .	200 000
" . . . . .	France . . . . .	100 000
" . . . . .	Allemagne . . . . .	60 000
" . . . . .	Belgique . . . . .	" }
" . . . . .	Espagne . . . . .	" }
	Oberbruck et Niederaschwiller . . . . .	" }
	Spreitenbach . . . . .	" }
	Kew (I) . . . . .	" }
	Arques-la-Bataille . . . . .	" }
	Alost . . . . .	" }
	Barcelone . . . . .	" }

grammes d'acides sulfurique et azotique ; 6 000 à 8 000 kilogrammes d'éther et d'alcool.

La force motrice nécessaire est de 250 chevaux-vapeur, le personnel comprend 700 à 800 ouvriers et ouvrières.

On se rendra compte de l'état actuel de la nouvelle industrie d'après les statistiques publiées récemment par M. Beltzer (Tableau de la p. 155).

**102. Production comparative des différentes soies.** — Il est intéressant de rappeler les quantités annuelles de soie produites dans le monde entier :

Soies artificielles . . .	50 000 000	kilogrammes
Soies naturelles . . .	5 000 000	''

Ainsi les usines de soies artificielles ont des débouchés pratiquement illimités. Leur succès ne peut que s'accroître à mesure que les progrès réalisés permettront de fabriquer des fils dont les propriétés se rapprocheront de la soie naturelle. On peut même prévoir que le jour où l'on atteindra ce but — et il est assurément proche — on ne s'en tiendra pas là. Les fils fabriqués étant jusqu'à présent de plus en plus solides, il est permis, il est logique de supposer qu'il sera possible d'obtenir des soies artificielles *supérieures* aux soies naturelles.

*inconnu*  
*soie artificielle*

D'un autre côté, il est à remarquer que les prix du nouveau textile baissent progressivement d'année en année : Les nouveaux procédés ont permis de réduire de moitié le prix de revient des soies artificielles. Or, nous ne sommes encore qu'à la période de début, période brillante, il est vrai, mais qu'il faut considérer comme devant rapidement évoluer. Il n'en faut pas douter : nous fabriquerons, un jour des textiles artificiels à la fois *plus solides et moins chers* que les fibres naturelles.

---



## BIBLIOGRAPHIE

---

### TRAITÉS OU ARTICLES GÉNÉRAUX

- FRANCIS BELTZER. — *Moniteur Scientifique*, 1907-08.  
et *Zeitschrift f. ang. Chemie*, 1908.
- BERNARD. — *Moniteur Scientifique*, 1905.
- DR BRONNERT. — *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1897.
- J. GARÇON. — *Notes de Chimie* du Bull. de la Soc. d'encouragement.
- HASSACK. — *Österreichische Chem. Ztg*, 1900.
- KLÖTZ. — *Le celluloïd et les soies artificielles*. In-8  
Dunod, 1904.
- E. LAMY. — *Bull. de la Soc. des Ingénieurs civils*, 1908.
- MÉNÉGAUX. — *Revue Générale des Sciences*, 1898.
- MAURICE PRUDHOMME. — *Rapport de la classe 38*  
(Exposition de 1900).
- DR SÜVERN. — *Die Künstliche Seide*, in-8, Berlin.
- Edmund THIELE. — *Zeitschrift für Farbe*..., 1903.
- WILLEMS. — *La soie artificielle*, in-8. Paris 1904.

### MONOGRAPHIES

- Ch. BARDY. — *Viscose*. Bulletin de la Société d'encouragement, 1900.

- FRANCIS BELTZER. — *Teinture des soies artificielles*.  
Moniteur Quesneville, 1908.
- SIMON BERNE. — *Étude financière*. Le Monde économique, 1905.
- BRUNO. — *Manchons à incandescence*. Moniteur Quesneville, 1908.
- A. CHAPLET. — *Les étoffes artificielles*. La Nature, 1908.
- A. CHAPLET. — *Soie cupro-ammoniacale*, Revue Générale de Chimie du Dr Jaubert, 1908.
- CROSS et BEVAN. — *La cellulose*, in-8. Liège, 1902.
- ESCHALIER. — *Sténosage*. Rev. Gén. des Matières colorantes, 1908.
- FOLTZER. — *Soie cupro-ammoniacale*. La Soie parisienne, in-8, 1902.
- ERNST JENTSCH. — *Blanchiment et teinture*, Fœrber Ztg. 1908.
- LÜNGE. — *Nitro-cellulose et collodion*. Moniteur Quesneville, 1902.
- MILLER. — *Soie de gélatine*. Journal of the Society of Chemical Industry, 1899.
- PRÉVOST. — *Soie de viscose*. Revue Scientifique, 1908.

## BREVETS

Parmi les plus intéressants textes de brevets français, citons ceux de

- DE CHARDONNET, B. F. 165 349, 199 496, 201 740, 231 230.
- LEHNER, B. F. 224 660, 243 677.
- DESPEISSIS, B. F. 203 741.
- LINKMEYER, THIELE, B. F. 320 446, 346 722, 300 870.
- CROSS et BEVAN, STEARN, B. F. 227 034, 330 753.
- ESCHALIER, B. F. 374 724.

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE . . . . .	5
CHAP. I <sup>er</sup> . — <i>Soie « naturelle »</i> . La sériciculture en France, l'élevage des vers à soie, dévidage, décreusage. Composition de la soie. Soies naturelles et artificielles, histoire de la découverte de celles-ci . . . . .	11
CHAP. II. — <i>Matières premières de la fabrication des soies artificielles</i> . La cellulose, préparation, propriétés, dissolution. Les composés de la cellulose : pyroxyle, éthers cellulosiques. Matières animales. . . . .	23
CHAP. III. — <i>Procédés de Chardonnet et Lehner</i> . Premier brevet de H. de Chardonnet, perfectionnements successifs. Les brevets Lehner. . . . .	33
CHAP. IV. — <i>Perfectionnements du procédé de Chardonnet</i> . Matières premières, pyroxyle, collodion. Procédés divers de coagulation, dénitrage . . . . .	48
CHAP. V. — <i>Soies de collodions divers</i> . Dissolution du pyroxyle dans l'acétone. Brevets Cazeneuve, Vittenet, Bouillier, etc. Autres dissolvants, brevets Turgard, Cadoret, Plaissetty. . . . .	59

	Pages
CHAP. VI. — <i>Dissolution de la cellulose dans le réactif cupro-ammoniacal. Brevets Despeïssis, Pauly, Frémery et Urban... Procédés actuels. Action simultanée de la soude caustique, procédés Prudhomme, Thiele, Linkmeyer . . . . .</i>	68
CHAP. VII. — <i>Soies de viscose. Déconverte de Cross et Bevan, application à la fabrication des soies. Préparation et propriétés de la viscose, maturation des solutions, filature, mercerisage, traitements des fils . . . . .</i>	76
CHAP. VIII. — <i>Soies de matières d'origine animale. Gélatine, procédés Gérard et du Vivier, Millar, soie Vandura. Emploi de l'albumine, de la caséine, de la fibroïne . . . . .</i>	90
CHAP. IX. — <i>Autres procédés de fabrication de la soie. Les divers solvants de la cellulose ; emploi des acides, de la soude caustique, du chlorure de zinc. Combinaisons cellulosiques. Emploi de matières grasses siccatives . . . . .</i>	100
CHAP. X. — <i>Appareillage des filatures de soie artificielles. Préparation des colloïdions, pression, filtrage. Appareils de filature, filières de verre, métalliques, tournantes. Dispositifs pour le traitement des fils : coagulation, lavage, bobinage, séchage . . . . .</i>	110
CHAP. XI. — <i>Propriétés des fibres. Ténacité comparée des soies naturelles et artificielles, action de l'eau. Procédés de renforcement, sthénosage. Carac-</i>	

	Pages
tères spécifiques, diamètre des fils, action des différents réactifs. . . . .	130
CHAP. XII. — <i>Emplois des fils artificiels.</i> Tissage. Fabrication des crins, des cheveux, des filaments de lampes électriques. Procédés Plaissetty et Knöfler pour l'obtention de manchons à in- candescence. . . . .	145
CHAP. XIII. — <i>Fabriques de soies artificielles.</i> Débuts et histoire de la Société de Chardonnet. Résultats des autres firmes. Prix des soies. Les usines, leur installation; production mon- diale annuelle. L'avenir de l'indus- trie nouvelle. . . . .	150
BIBLIOGRAPHIE. . . . .	159

---

LIBRAIRIE GARNIER-VILLARS  
50, Quai des Grands-Augustins, PARIS 6<sup>e</sup>

Voici la liste des ouvrages qui ont paru chez nous

ŒUVRES DE CHARLES LACROIX

LES ÉPIQUES DE LA FRANCE

LES ÉPIQUES DE LA FRANCE

LES ÉPIQUES DE LA FRANCE

Tom I  
Tom II  
Tom III

---

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE BUSSIÈRE

---

CALCUL DES PROBABILITÉS

PAR M. LAPOSTOLLE

PROBABILITY CALCULUS  
BY M. LAPOSTOLLE

ŒUVRES DE THOMAS-LACROIX

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE TRADUCTION

**MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS**  
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS — VI<sup>e</sup> ARR.

---

P. n° 581.

(Décembre 1908)

(C<sup>ie</sup> L. H. D.)

**EXTRAIT DU CATALOGUE <sup>(1)</sup>**

Vient de paraître :

**Diagnostic et Traitement**  
des  
**Maladies de l'Estomac**

Par le D<sup>r</sup> Gaston LYON

Ancien chef de Clinique médicale à la Faculté de Médecine de Paris.

Un volume in-8° de 724 pages, avec figures. Cartonné toile. 12 fr.

---

**Traité élémentaire**  
de **Clinique Thérapeutique**

Par le D<sup>r</sup> Gaston LYON

SEPTIÈME ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE

Un volume grand in-8° de xvi-1726 pages. Relié toile. . . . . 25 fr.

---

**Formulaire Thérapeutique**

PAR MM.

**G. LYON**

**P. LOISEAU**

Ancien chef de clinique à la Faculté.

Ancien prep<sup>r</sup> à l'École de Pharmacie.

Avec la collaboration de MM. L. DELHERM et Paul-Émile LÉVY

SIXIÈME ÉDITION, REVUE

Un volume in-18 tiré sur papier très mince, relié maroquin souple. 7 fr.

---

(1) La librairie envoie gratuitement et franco de port les catalogues suivants à toutes les personnes qui en font la demande : — Catalogue général. — Catalogues de l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire. I. Section de l'ingénieur. II. Section du biologiste. Catalogue des ouvrages d'enseignement.

Les livres de plus de 5 francs sont expédiés franco au prix du Catalogue.

Les volumes de 5 francs et au-dessous sont augmentés de 10 0/0 pour le port.

Toute commande doit être accompagnée de son montant.

== 2 ==  
MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

*Vient de paraître :*

## Précis de Technique Opératoire

PAR LES PROSECTEURS DE LA FACULTÉ DE PARIS

AVEC INTRODUCTION PAR LE P<sup>r</sup> PAUL BERGER

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REVUE ET AUGMENTÉE

Tête et Cou, par CH. LENORMANT. — Thorax et membre supérieur, par A. SCHWARTZ. — Abdomen, par M. GUIBÉ. — Appareil urinaire et appareil génital de l'Homme, par PIERRE DUVAL. — Appareil génital de la Femme, par R. PROUST. — Membre inférieur, par G. LABEY. — Pratique courante et Chirurgie d'urgence, par VICTOR VEAU.

7 vol., cart. toile. Chaque vol. illustré de plus de 200 fig. . . 4 fr. 50

## TRAITÉ DE GYNÉCOLOGIE

Clinique et Opératoire

Par Samuel POZZI

Professeur de Clinique Gynécologique à la Faculté de Médecine de Paris  
Membre de l'Académie de Médecine, Chirurgien de l'hôpital Broca.

QUATRIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUDUE

AVEC LA COLLABORATION DE F. JAYLE

2 vol. gr. in-8<sup>o</sup> de xvi-1500 pages avec 894 fig., reliés toile. . . 40 fr.

## PRÉCIS D'OBSTÉTRIQUE

PAR MM.

A. RIBEMONT-DESSAIGNES

Professeur à la Faculté de Médecine  
Accoucheur de l'hôpital Beaujon  
Membre de l'Académie de Médecine.

G. LEPAGE

Professeur agrégé à la Faculté  
de Médecine de Paris  
Accoucheur de l'hôpital de la Pitié.

SIXIÈME ÉDITION. Avec 568 fig., dont 400 dessinées par M. RIBEMONT-DESSAIGNES

1 vol. grand in-8<sup>o</sup> de 1426 pages, relié toile . . . . . 30 fr.

## Petite Chirurgie Pratique

PAR

Th. TUFFIER

Professeur agrégé  
à la Faculté de Médecine de Paris,  
Chirurgien de l'hôpital Beaujon.

P. DESFOSSÉS

Ancien interne des hôpitaux de Paris,  
Chirurgien du Dispensaire  
de la Cité du Midi.

DEUXIÈME ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE

1 vol. petit in-8<sup>o</sup> de viii-568 pages, avec 353 fig., cart. à l'angl. 10 fr.

Vient de paraître :

MÉDECINE OPÉRATOIRE  
DES  
**VOIES URINAIRES**

Anatomie Normale et  
Anatomie Pathologique Chirurgicale

Par **J. ALBARRAN**

Professeur de clinique des Maladies des Voies urinaires  
à la Faculté de Médecine de Paris, Chirurgien de l'Hôpital Necker,

*Un volume grand in-8° de XII-991 pages, avec 561 figures dans le texte  
en noir et en couleurs. Relié toile. . . . . 35 fr.*

Vient de paraître :

**Guide du Médecin dans  
les Accidents du travail,**

par E. FORGUE, profes-  
seur et E. JEAN-  
BRAU, professeur  
agrégé à la Faculté

de médecine de Montpellier.

*1 vol. in-8° de XX-576 pages, cartonné toile souple . . . . . 8 fr.*

Vient de paraître :

Ouvrage complet

**DEUXIÈME ÉDITION**

entièrement refondue

DU

Traité de  
**Technique Opératoire**

PAR

ET

**CH. MONOD**

Professeur agrégé à la Faculté  
de Médecine de Paris

Chirurgien honoraire des hôpitaux  
Membre de l'Académie de Médecine

**J. VANVERTS**

Chirurgien des hôpitaux de Lille  
Ancien interne lauréat des Hôpitaux  
de Paris

Membre correspondant de la  
Société de Chirurgie.

*2 vol. grand in-8° formant ensemble XII-2016 pag. avec 2337 fig.  
dans le texte . . . . . 40 fr.*

MASSON ET C<sup>o</sup>, ÉDITEURS

Ouvrage complet

Vient de paraître :

# Abrégé d'Anatomie

PAR

**P. POIRIER**

Professeur d'Anatomie  
à la Faculté de Médecine de Paris.

**A. CHARPY**

Professeur d'Anatomie  
à la Faculté de Médecine de Toulouse.

**B. CUNÉO**

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.

TOME I. — EMBRYOLOGIE. — OSTÉOLOGIE. — ARTHROLOGIE. — MYOLOGIE.

TOME II. — CŒUR. — ARTÈRES. — VEINES. — LYMPHATIQUES. — CENTRES NERVEUX. — NERFS CRÂNIENS. — NERFS RACHIDIENS.

TOME III. — ORGANES DES SENS. — APPAREIL DIGESTIF. — APPAREIL RESPIRATOIRE. — CAPSULES SURRÉNALES. — APPAREIL URINAIRE. — APPAREIL GÉNITAL DE L'HOMME ET DE LA FEMME. — PÉRINÉE. — MAMELLES. — PÉRITOINE.

*3 volumes in-8° formant ensemble 1620 pages avec 976 figures en noir et en couleurs, richement reliés toile. 50 fr.*

Vient de paraître :

## Précis de Manuel Opératoire

Par **L.-H. FARABEUF**

Professeur à la Faculté de Médecine de Paris.

NOUVELLE ÉDITION

complètement revue et augmentée de figures nouvelles

LIGATURES DES ARTÈRES — AMPUTATIONS

==== RÉSECTIONS — APPENDICE =====

*1 vol. in-8° de XVIII-1092 pages, avec 862 figures dans le texte. 16 fr.*

Vient de paraître :

# Précis de Pathologie Chirurgicale

PAR MM.

BÉGOUIN, BOURGEOIS, PIERRE DUVAL, JEANBRAU,  
LECÈNE, LENORMANT, R. PROUST, TIXIER

4 volumes in-8°, cartonnés toile anglaise.

## TOME I. — Pathologie chirurgicale générale Maladies générales des Tissus, Crâne et Rachis

Par MM. P. LECÈNE, R. PROUST, Professeurs agrégés à la Faculté de Paris, chirurgiens des Hôpitaux, et L. TIXIER, Professeur agrégé à la Faculté de Lyon, chirurgien des hôpitaux.

1 volume in-8° de XVI-1028 pages, avec 349 figures. . . . . 10 fr.

## TOME II. — Tête, Cou, Thorax

Par MM. H. BOURGEOIS, Oto-rhino-laryngologiste des Hôpitaux de Paris, et Ch. LENORMANT, Professeur agrégé à la Faculté de Paris, Chirurgien des Hôpitaux.

1 volume in-8° de XII-984 pages, avec 312 figures. . . . . 10 fr.

Pour paraître en 1909 : Tomes III et IV.

Vient de paraître :

**La Syphilis.** *Expérimentation, Microbiologie, Diagnostic,* par C. LEVADITI, assistant à l'Institut Pasteur, et J. ROCHÉ, ancien interne des hôpitaux.

1 vol. in-8° de IV-396 pages, avec 59 figures et 2 planches hors texte en couleurs. . . . . 12 fr.

Vient de paraître :

## Thérapeutique clinique de la Syphilis,

par E. ÉMERY, médecin de Saint-Lazare, et A. CHATIN, médecin des Eaux d'Uriage.

1 vol. in-8° de VIII-640 pages, avec figures. . . . . 10 fr.

**Aide-Mémoire** Vient de paraître :  
**de Thérapeutique**

**G.-M. DEBOVE**

Doyen honoraire de la Faculté  
de Médecine de Paris  
Professeur de Clinique médicale.

PAR

**G. POUCHET**

Professeur de Pharmacologie  
et de Matière médicale  
à la Faculté de Médecine de Paris.

**A. SALLARD**

Ancien interne des Hôpitaux

*1 vol. in-8° de VIII-790 pages, relié toile. . . . . 16 fr.*

**Traité élémentaire**  
**de Clinique Médicale**

**Par G.-M. DEBOVE**

Doyen de la Faculté de Médecine de Paris, Professeur de Clinique médicale  
Médecin des Hôpitaux, Membre de l'Académie de Médecine.

**et A. SALLARD**

Ancien interne des Hôpitaux

*1 vol. grand in-8° de 1206 pages avec 275 figures, relié toile. 25 fr.*

**Alimentation et Digestion,** *Cours de Pathologie  
expérimentale et com-  
parée,* par **G.-H. ROGER**, professeur à la Faculté de Médecine  
de Paris, médecin de l'hôpital de la Charité.

*1 vol. in-8° de XII-524 pages, avec 57 figures. . . . . 10 fr.*

**Le Traitement pratique**  
**de la**  
**Tuberculose pulmonaire**

**Par Louis RÉNON**

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris  
Médecin de la Pitié.

*1 volume petit in-8° de VIII-260 pages . . . . . 3 fr. 50*

=====  
RÉCENTES PUBLICATIONS (Décembre 1908)  
=====

**CHARCOT — BOUCHARD — BRISSAUD**

BABINSKI, BALLEZ, P. BLOCH, BOIX, BRAULT, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFFARD, COURTOIS-SUFFIT, DUTIL, GILBERT, GUIGNARD, L. GUINON, G. GUINON, HALLION, LAMY, LE GENDRE, MARFAN, MARIE, MATHIEU, NETTER, OETTINGER, ANDRÉ PETIT, RICHARDIERE, ROGER, RUAULT, SOUQUES, THIBIERGE, THOINOT, TOLLEMER, FERNAND WIDAL.

**Traité de Médecine**

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**BOUCHARD**

Professeur à la Faculté de Médecine  
de Paris  
Membre de l'Institut.

**BRISSAUD**

Professeur à la Faculté de Médecine  
de Paris  
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

**DEUXIÈME ÉDITION**

10 volumes grand in-8°. . . . . 160 fr.

*Chaque volume est vendu séparément :*

*Tome I, 16 fr. ; Tome II, 16 fr. ; Tome III, 16 fr. ; Tome IV, 16 fr. ;  
Tome V, 18 fr. ; Tome VI, 14 fr. ; Tome VII, 14 fr. ; Tome VIII, 14 fr. ;  
Tome IX, 18 fr. ; Tome X, avec table analytique des 10 volumes, 18 fr.*

**Manuel de** ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣  
♣ ♣ **Pathologie interne**

**Par Georges DIEULAFOY**

Professeur de Clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris  
Médecin de l'Hôtel-Dieu, membre de l'Académie de médecine

**QUINZIÈME ÉDITION**

**entièrement refondue et considérablement augmentée**

*4 vol. in-16 diamant, avec figures en noir et en couleur, cartonnés à l'anglaise, tranches rouges. 32 fr.*

**Clinique Médicale de l'Hôtel-Dieu de Paris,**

par le Professeur G. DIEULAFOY. 5 vol. gr. in-8°, avec figures dans le texte.

- |                 |   |        |
|-----------------|---|--------|
| I. 1896-1897.   | 1 vol. in-8°, avec figures . . . . .                          | 10 fr. |
| II. 1897-1898.  | 1 vol. in-8°, avec figures. . . . .                           | 10 fr. |
| III. 1898-1899. | 1 vol. in-8°, avec figures. . . . .                           | 10 fr. |
| IV. 1900-1901.  | 1 vol. in-8°, avec figures. . . . .                           | 10 fr. |
| V. 1905-1906.   | 1 vol. in-8°, avec figures et planches hors<br>texte. . . . . | 10 fr. |

## COLLECTION DE PRÉCIS MÉDICAUX

(VOLUMES IN-8<sup>o</sup>, CARTONNÉS TOILE ANGLAISE SOUPLE)Vient de paraître :Dermatologie, par J. DARIER, médecin de l'hôpital Broca, avec figures.Volumes publiés :Introduction à l'étude de la Médecine,par G.-H. ROGER, professeur à la Faculté de Paris. 4<sup>e</sup> édition, entièrement revue. . . . . 10 fr.Physique biologique, par G. WEISS, professeur agrégé à la Faculté de Paris, avec 543 fig. 7 fr.Physiologie, par Maurice ARTHUS, professeur à l'Université de Lausanne. 3<sup>e</sup> édition, avec 286 figures en noir et en couleurs. . . . . 10 fr.Chimie physiologique, par M. ARTHUS. 5<sup>e</sup> édit., avec fig. et 2 planches en coul. . . . . 6 fr.Dissection, par P. POIRIER, professeur, et A. BAUMGARTNER, prosecteur à la Faculté de Paris, avec 160 fig. 6 fr.Microbiologie clinique, par F. BEZANÇON, agrégé à la Faculté de Paris, avec 82 fig. 6 fr.Examens de Laboratoire employés en clinique, par L. BARD, professeur à l'Université de Genève, avec la collaboration de MM. G. MALLET et H. HUMBERT, avec 138 fig. . . . . 9 fr.Diagnostic médical et Exploration clinique, par P. SPILLMANN et P. HAUSHALTER, professeurs, et L. SPILLMANN, professeur agrégé à la Faculté de Nancy, avec 153 fig. en noir et en couleurs. . . . . 7 fr.Médecine infantile, par P. NOBÉCOURT, professeur agrégé à la Faculté de Paris, avec 77 fig. et une planche en couleurs. . . . . 9 fr.Chirurgie infantile, par E. KIRMISSON, professeur à la Faculté de Paris, avec 462 fig. 12 fr.Médecine légale, par A. LAGASSAGNE, professeur à l'Université de Lyon, avec 112 fig. et 2 planches en couleurs. . . . . 10 fr.Ophtalmologie, par V. MORAX, ophtalmologiste de l'hôpital Lariboisière, avec 339 figures et 3 planches en couleurs. . . . . 12 fr.Thérapeutique et Pharmacologie, par A. RICHAUD, professeur agrégé à la Faculté de Paris, avec figures. . . . . 12 fr.

RÉCENTES PUBLICATIONS (Décembre 1908)

# Manuel des Maladies du Tube Digestif

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**G.-M. DEBOVE**

Doyen de la Faculté de Médecine, Membre de l'Académie de Médecine.

**Ch. ACHARD**

Professeur agrégé à la Faculté  
Médecin des hôpitaux.

**J. CASTAIGNE**

Professeur agrégé à la Faculté  
Médecin des hôpitaux.

**TOME I : Bouche, Pharynx, Œsophage,  
Estomac**, par MM. **G. PAISSEAU, F. RATHERY, J.-Ch.  
ROUX.**

*1 vol. grand in-8° de 725 pages, avec figures dans le texte. 14 fr.*

**TOME II : Intestin, Péritoine, Glandes sali-  
vaires, Pancréas**, par MM. **LŒPER, ESMONET,  
GOURAUD, SIMON, BOIDIN, et RATHERY.**

*1 vol. gr. in-8° de VIII-808 pages, avec 116 figures dans le texte. 14 fr.*

## Manuel des Maladies des Reins et des Capsules surrénales

SOUS LA DIRECTION DE

**MM. DEBOVE, ACHARD et CASTAIGNE**

Par **J. CASTAIGNE, E. FEULLÉE, A. LAVENANT,  
M. LŒPER, R. OPPENHEIM, F. RATHERY.**

*1 vol. grand in-8°, de VIII-792 pages, avec fig. dans le texte. 14 fr.*

## Leçons sur les Troubles fonctionnels du Cœur

(**INSUFFISANCE CARDIAQUE — ASYSTOLIE**)

Par **Pierre MERKLEN**

Médecin de l'hôpital Laennec.

Publiées par le **D<sup>r</sup> Jean HEITZ**

*1 volume in-8° de VIII-430 pages, avec figures. . . . . 10 fr.*

**L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL** (D<sup>r</sup> CRITZMAN, directeur)**Suite de Monographies cliniques****DERNIÈRES MONOGRAPHIES PUBLIÉES**

50. **Le Diagnostic fonctionnel du cœur**, par W. JANOWSKI, professeur agrégé à l'Académie médicale de Saint-Petersbourg.
51. **Les Arriérés scolaires**, par R. CRUCHET, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Bordeaux.
52. **Artério-Sclérose et Athéromasie**, par J. TEISSIER, professeur à l'Université de Lyon.
53. **Les Sulfo-éthers urinaires**, par les D<sup>rs</sup> Henri LABBÉ et G. VITRY.
54. **Les Injections mercurielles intramusculaires dans le traitement de la syphilis**, par le D<sup>r</sup> A. LÉVY-BING.

**SUR LES QUESTIONS NOUVELLES  
EN MÉDECINE  
EN CHIRURGIE ET EN BIOLOGIE**

*Chaque monographie est vendue  
séparément. . . . . 1 fr. 25*

Il est accepté des abonnements pour une série de 10 monographies au prix payable d'avance de **10 fr.** pour la France et **12 fr.** pour l'étranger (port compris).

**Manuel élémentaire de Dermatologie topographique régionale**, par R. SABOURAUD, chef du

laboratoire de la Ville de Paris à l'hôpital Saint-Louis. *1 vol. grand in-8° de XII-736 pages, avec 231 figures, broché, 15 fr., relié toile. . . . . 16 fr.*

**Tuberculose pulmonaire (Les différentes formes cliniques et sociales de**

la). Pronostic, Diagnostic, Traitement, par G. DAREMBERG, *1 vol. in-8° de 400 pages, broché. . . . . 6 fr.*

**Les Maladies Populaires, Maladies vénériennes, Alcoolisme, Tubercu-**

**lose** (Etude Médico-Sociale), par le D<sup>r</sup> Louis RÈNON, agrégé à la Faculté de Paris, médecin de l'hôpital de la Pitié. *Deuxième édition, 1 vol. in-8° de VIII-512 pages . . . . . 5 fr.*

**Traité des Maladies de l'Enfance.** *Deuxième édition, revue et*

*augmentée*, publiée sous la direction de MM. J. GRANCHER, professeur à la Faculté de Paris, et J. COMBY, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades, *5 volumes grand in-8°, avec figures. . . . . 112 fr.*

- TOME I. — Physiologie et Hygiène de l'Enfance. Maladies infectieuses. Maladies générales de nutrition. Intoxications. . . . . 22 fr.
- TOME II. — Maladies du tube digestif. Maladies du pancréas. Maladies du péritoine. Maladies du foie. Rate et ses maladies. Maladies des capsules surrénales. Maladies génito-urinaires. . . . . 22 fr.
- TOME III. — Maladies de l'appareil respiratoire. Maladies de l'appareil circulatoire. . . . . 22 fr.
- TOME IV. — Système nerveux. Maladies de la peau. . . . . 22 fr.
- TOME V. — Maladies du fœtus et du nouveau-né. Organes des sens. Maladies chirurgicales. Thérapeutique. Formulaire. . . . . 24 fr.

Vient de paraître :

**Les Médicaments usuels**, par le Dr A. MARTINET, ancien interne des hôpitaux de Paris. *Troisième édition entièrement refondue et conforme à la nouvelle édition du Codex (1908). 1 volume in 8° de xvi-516 pages, broché . . . . .* 5 fr.

**Les Aliments usuels**. Composition, Préparation, Indications dans les régimes, par le Dr A. MARTINET. *1 vol. in-8° de viii-328 pages, avec figures, broché . . . . .* 4 fr.

## Bibliothèque d'Hygiène thérapeutique

FONDÉE PAR le Professeur PROUST

Chaque ouvrage, in-16, cartonné toile, tranches rouges : 4 fr.

Hygiène du Dyspeptique. *Deuxième édition.* — Hygiène du Goutteux. *Deuxième édition.* — Hygiène de l'Obèse. *Deuxième édition.* — Hygiène des Asthmatiques. — Hygiène des Diabétiques. — Hygiène et thérapeutique thermales. — Les Cures thermales. — Hygiène du Neurasthénique. *Troisième édition.* — Hygiène des Albuminuriques. — Hygiène du Tuberculeux. *Deuxième édition.* — Hygiène et thérapeutique des Maladies de la Bouche. *Deuxième édition.* — Hygiène des Maladies du Cœur. — Hygiène thérapeutique des Maladies des Fosses nasales. — Hygiène des Maladies de la Femme.

## L'Alimentation et les Régimes chez l'homme sain ou malade

Par Armand GAUTIER

Professeur à la Faculté de Médecine, Membre de l'Institut.

TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE

1 volume in-8° de viii-756 pages, avec figures . . . . . 12 fr.

**Manuel Technique de Massage**, par J. BROUSSES, membre correspondant de la Société de Chirurgie. *Troisième édition, revue et augmentée. 1 vol. in-16 de 407 pages, avec 66 figures, cart. toile souple.* 4 fr. 50

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

Vient de paraître

## Ce qu'il faut savoir d'Hygiène

R. WURTZ

Professeur agrégé à la Faculté  
de Médecine de Paris  
Médecin des Hôpitaux.

PAR

H. BOURGES

Ancien chef du Laboratoire d'hygiène  
de la Faculté de Médecine  
de Paris.

1 vol. petit in-8°, de vi-333 pages, avec figures dans le texte . . . 4 fr.

Viennent de paraître

## Les Psychonévroses ET LEUR TRAITEMENT

MORAL, leçons faites à  
l'Université de Berne, par le professeur DUBOIS, avec préface  
du professeur DEJERINE. Troisième édition. 1 vol. in-8° de  
xxviii-560 pages . . . . . 8 fr.

## L'Éducation de Soi-Même, par le profes- seur DUBOIS.

Deuxième édition. 1 vol. in-8°, de viii-265 pages. . . . . 4 fr.

Introduction. — La conquête du bonheur. — La pensée. — L'acte.  
— La conscience. — L'éducation. — Clairvoyance morale. — Égoïsme  
et altruisme. — Pensée méditative. — Tolérance. — Indulgence. —  
Humilité. — Modération. — Patience. — Vaillance. — Chasteté. —  
Sincérité. — Bonté. — Idéalisme.

## Guide anatomique aux Musées de Sculpture

A. CHARPY

Professeur d'Anatomie à la Faculté  
de Médecine de Toulouse.

PAR

L. JAMMES

Professeur adjoint à l'Université  
de Toulouse.

1 vol. petit in-8°, de viii-112 pages, avec figures . . . . . 2 fr.

## Comment étudier les Astres

Par L. RUDAUX

1 vol. in-8°, de xxxii-216 pages, avec 79 figures. . . . . 4 fr.

# Traité de Chimie Minérale

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

**HENRI MOISSAN**, Membre de l'Institut.

5 forts volumes grand in-8°, avec figures. . . . . 150 fr.

*Chaque volume est vendu séparément*

TOME I (complet). **Métalloïdes**. 28 fr. — TOME II (complet). **Métalloïdes**. 22 fr. — TOME III (complet). **Métaux**. 34 fr. — TOME IV (complet). **Métaux**. 36 fr. — TOME V (complet). **Métaux** 34 fr.

## Cours de Chimie organique, par Armand GAUTIER,

membre de l'Institut,

Professeur de Chimie à la Faculté de Paris et Marcel DELÉPINE.

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

Troisième édition, mise au courant des travaux les plus récents.

1 vol. grand in-8°, de vi-800 pages, avec figures. . . . . 18 fr.

## Traité de Chimie appliquée par G. CHABRIÉ, chargé

du cours de Chimie

appliquée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

2 vol. grand in-8°, formant ensemble XL-1504 pages avec 484 figures

dans le texte, reliés toile anglaise. . . . . 44 fr.

## Traité d'Analyse chimique qualitative,

par R. FRESÉNIUS. Onzième édition française d'après la 16<sup>e</sup> édition

allemande, par L. Gautier. 1 volume in-8° . . . . . 7 fr.

## Traité de Chimie industrielle, par WAGNER et

FISCHER. Qua-

trième édition française entièrement refondue, rédigée d'après la

quinzième édition allemande, par le Dr L. Gautier. 2 vol. grand in-8°

d'ensemble 1830 pages avec 1033 figures dans le texte. . . . 35 fr.

# Formulaire de l'Électricien et du Mécanicien

de É. HOSPITALIER

VINGT-DEUXIÈME ANNÉE (1908)

Par G. ROUX

Expert près le Tribunal civil de la Seine

Directeur du Bureau de contrôle des Installations électriques

1 vol. in-16 de xvi-985 pages, cart. toile, tranches rouges. . . 10 fr.

MASSON ET C<sup>e</sup>, ÉDITEURS**Cours élémentaire de Zoologie**

Par Rémy PERRIER

Chargé du cours de Zoologie pour le certificat d'études physiques, chimiques et naturelles (P.C.N.) à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

QUATRIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFOUNDUE

1 vol. in-8<sup>e</sup>, de 864 pag., avec 721 fig. dans le texte. Relié toile. 10 fr.**TRAITÉ DE ZOOLOGIE**

Par Edmond PERRIER

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine  
Directeur du Muséum d'Histoire naturelle.

- FASC. I : **Zoologie générale.** 1 volume grand in-8<sup>e</sup> de 412 pages, avec 458 figures . . . . . 12 fr.
- FASC. II : **Protozoaires et Phytozoaires.** 1 volume grand in-8<sup>e</sup> de 452 pages, avec 243 figures. . . . . 10 fr.
- FASC. III : **Arthropodes.** 1 volume grand in-8<sup>e</sup> de 480 pages avec 278 figures. . . . . 8 fr.
- FASC. IV : **Vers et Mollusques.** 1 volume grand in-8<sup>e</sup> de 792 pages, avec 566 figures : . . . . . 6 fr.
- FASC. V : **Amphioxus, Tuniciers.** 1 volume grand in-8<sup>e</sup> de 221 pages avec 97 figures . . . . . 6 fr.
- FASC. VI : **Poissons.** 1 volume grand in-8<sup>e</sup> de 366 pages, avec 190 figures . . . . . 10 fr.
- FASC. VII et dernier : **Vertébrés marcheurs.** (En préparation.)

**Les Insectes. Morphologie, Reproduction, Embryogénie,** par L.-F. HENNEGUY, professeur d'Embryogénie comparée au Collège de France. Leçons recueillies par A. LECAILLON et J. POIRAULT. 1 volume gr. in-8<sup>e</sup>, avec 622 figures et 4 pl. en couleurs . . . 30 fr.

**Zoologie pratique basée sur la dissection des Animaux les plus répandus,** par L. JAMMES, professeur adjoint à l'Université de Toulouse. 1 volume gr. in-8<sup>e</sup>, avec 317 figures. Relié toile. 18 fr.

**Éléments de botanique,** par Ph. VAN TIEGHEM, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur au Muséum national d'histoire naturelle. Quatrième édition, revue et corrigée. 2 volumes in-18, avec 587 figures. Reliés toile anglaise . . 12 fr.

**La Montagne Pelée et ses éruptions,** par A. LACROIX, membre de l'Institut, professeur au Muséum d'histoire naturelle. Ouvrage publié par l'Académie des Sciences sous les auspices des Ministères de l'Instruction publique et des Colonies. 1 fort vol. in-4<sup>e</sup> de xxii-662 pages, avec 238 figures et 31 planches hors texte. 60 fr.

**La Montagne Pelée après ses éruptions, avec observations sur les éruptions du Vésuve en 79 et en 1906,** par A. LACROIX. Ouvrage publié par l'Académie des Sciences. 1 vol. in-4<sup>e</sup>, avec 83 fig. 10 fr.

## Guides du Touriste, du Naturaliste et de l'Archéologue

publiés sous la direction de M. Marcellin BOULE

- Le Cantal**, par M. BOULE, docteur ès sciences, et L. FARGES, archiviste-paléographe.
- La Lozère**, par E. CORD, ingénieur-agronome, G. CORD, docteur en droit, avec la collaboration de M. A. VIRÉ, docteur es sciences.
- Le Puy-de-Dôme et Vichy**, par M. BOULE, docteur ès sciences, Ph. GLANGEAUD, maître de conférences à l'Université de Clermont, G. ROUCHON, archiviste du Puy-de-Dôme, A. VERNIÈRE, ancien président de l'Académie de Clermont.
- La Haute-Savoie**, par M. LE ROUX, conservateur du musée d'Annecy.
- La Savoie**, par J. RÉVIL, président de la Société d'histoire naturelle de la Savoie, et J. GORCELLE, agrégé de l'Université.
- Le Lot**, par A. VIRÉ, docteur ès sciences.

*Chaque volume in-16, relié toile, avec figures et cartes en coul. : 4 fr. 50*

*En préparation : Le Velay — Les Alpes du Dauphiné*

---

**Physique du Globe et Météorologie**, par Alphonse BERGET; docteur ès sciences. 1 vol. in-8°, avec 128 figures et 14 cartes. 15 fr.

---

### OUVRAGES DE M. A. DE LAPPARENT

Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur à l'École libre de Hautes-Etudes.

- Traité de Géologie**. Cinquième édition, entièrement refondue et considérablement augmentée. 3 vol. gr. in-8° contenant xvi-2016 pages, avec 883 figures. . . . . 38 fr.
- Abrégé de Géologie**. Sixième édition, augmentée. 1 vol., avec 163 figures et une carte géologique de la France, cartonné toile. . . . . 4 fr.
- Cours de Minéralogie**. Quatrième édition, revue et augmentée. 1 vol. grand in-8° de xx-740 pages, avec 630 figures dans le texte et une planche. . . . . 15 fr.
- Précis de Minéralogie**. Cinquième édition, augmentée. 1 vol. in-16 de xii-308 pages, avec 235 figures dans le texte et une planche, cartonné toile. . . . . 5 fr.
- Leçons de Géographie physique**. Troisième édition, augmentée. 1 vol. grand in-8° de xvi-728 pages avec 203 figures et une planche en couleurs. . . . . 12 fr.
- La Géologie en chemin de fer**. Description géologique du Bassin parisien et des régions adjacentes. 1 vol. in-18 de 608 pages, avec 3 cartes chromolithographiées, cartonné toile. . . . . 7 fr. 50
- Le Siècle du Fer**. 1 vol. in-18 de 360 pages, broché. . . . . 2 fr. 50

# La Presse Médicale

Journal bi-hebdomadaire, paraissant le Mercredi et le Samedi

RÉDACTION { P. DESFOSSES, SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION.  
J. DUMONT, R. ROMME, SECRÉTAIRES.

DIRECTION SCIENTIFIQUE

F. DE LAPERSONNE, E. BONNAIRE, L. LANDOUZY, M. LETULLE  
J.-L. FAURE, H. ROGER, M. LERMOYER, F. JAYLE

Paris et Départements, 10 fr.; Union postale, 15 fr.

# La Nature

REVUE HEBDOMADAIRE DES SCIENCES ET DE LEURS APPLICATIONS  
AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

Abonnement annuel : Paris : 20 fr. — Départements : 25 fr.  
Union postale : 26 fr.

Abonnement de six mois : Paris : 10 fr.  
Départements : 12 fr. 50. — Union postale : 13 fr.

## Petite Bibliothèque de "La Nature"

**Recettes et Procédés utiles**, recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. *Onzième édition*.

**Recettes et Procédés utiles. Deuxième série : La Science pratique**, par Gaston TISSANDIER. *Septième édition*.

**Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques. Troisième série**, par Gaston TISSANDIER. *Cinquième édition*.

**Recettes et Procédés utiles. Quatrième série**, par Gaston TISSANDIER. *Quatrième édition*.

**Recettes et Procédés utiles. Cinquième série**, par J. LAFARGUE, secrétaire de la rédaction de *la Nature*. *Troisième édition*.

Chaque volume in-18 avec figures est vendu.

Broché . . . . . 2 fr. 25 | Cartonné toile . . . . . 3 fr.

**La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire**, par Gaston TISSANDIER. *Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon)*. *Neuvième édition*. Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

*Derniers ouvrages parus*

## Section de l'Ingénieur

- PICOT. — Distribution de l'électricité. (2 vol.). — Canalisations électriques.
- DWELSHAUVERS-DERY. — Machine à vapeur. — I. Calorimétrie. — II. Dynamique.
- A. MADAMET. — Tiroirs et distributeurs de vapeur. — Détente variable de la vapeur. — Epures de régulation.
- AIMÉ WITZ. — I. Thermodynamique. — II. Les moteurs thermiques.
- H. GAUTIER. — Essais d'or et d'argent.
- BERTIN. — État de la marine de guerre.
- BERTHELOT. — Calorimétrie chimique.
- DE VIARIS. — L'art de chiffrer et déchiffrer les dépêches secrètes.
- GUILLAUME. — Unités et étalons.
- WIDMANN. — Principes de la machine à vapeur.
- MINEL (P.). — Electricité industrielle. (2 vol.). — Electricité appliquée à la marine. — Régularisation des moteurs des machines électriques.
- HEBERT. — Boissons falsifiées.
- NAUDIN. — Fabrication des vernis.
- SINIGAGLIA. — Accidents de chaudières.
- VERMAND. — Moteurs à gaz et à pétrole.
- BLOCH. — Eau sous pression.
- DE MARCHENA. — Machines frigorifiques (2 vol.).
- PRUD'HOMME. — Teinture et impression.
- SOREL. — I. La rectification de l'alcool. — II. La distillation.
- DE BILLY. — Fabrication de la fonte.
- HENNEBERT (C<sup>1</sup>). — I. La fortification. — II. Les torpilles sèches. — III. Bouches à feu. — IV. Attaque des places. — V. Travaux de campagne. — VI. Communications militaires.
- CASPARI. — Chronomètres de marine.
- LOUIS JACQUET. — La fabrication des eaux-de-vie.
- DUDEBOUT et CRONRAD. — Appareils accessoires des chaudières à vapeur.
- C. BOURLET. — Bicycles et bicyclettes.
- H. LEAUTÉ et A. BÉRARD. — Transmissions par câbles métalliques.
- HATT. — Les marées.
- H. LAURENT. — I. Théorie des jeux de hasard. — II. Assurances sur la vie. — III. Opérations financières.
- C<sup>1</sup> VALLIER. — Balistique (2 vol.). — Projectiles. Fusées. Cuirasses (2 vol.).
- LELOUTRE. — Machines à vapeur. I. Fonctionnement. — II. Echappement.
- DARIÉS. — Cubature des terrasses. — Conduites d'eau. — Calcul des canaux.
- SILERSKY. — I. Polarisation et saccharimétrie. — II. Constantes physiques.
- NIENGLAWSKI. — Applications scientifiques et industrielles de la photographie (2 vol.). — Chimie des manipulations photographiques (2 vol.).
- ROCQUES (X.). — Alcools et eaux-de-vie. — Le Clôre.
- MOESSARD. — Topographie.
- BOURSAULT. — Calcul du temps de pose. — Eaux potables et industrielles.
- SKURLA. — Les tramways.
- LEFEVRE (J.). — I. La spectroscopie. — II. La spectrométrie. — III. Eclairage électrique. — IV. Eclairage aux gaz, aux huiles, aux acides gras. — V. Liquéfaction des gaz.
- BARILLOT (E.). — Distillation des bois.
- MOISSAN et OUVARD. — Le nickel.
- URBAIN. — Les succédanés du chiffon en papeterie.
- LOPPÉ. — I. Accumulateurs électriques. — II. Transformateurs de tension.
- ARIÈS. — I. Chaleur et énergie. — II. Thermodynamique.
- FABRY. — Piles électriques.
- HENRIET. — Les gaz de l'atmosphère.
- DUMONT. — Electromoteurs. — Automobiles sur rails.
- MINET (A.). — I. L'électro-metallurgie. — II. Les fours électriques. — III. L'électro-chimie. — IV. L'électrolyse. — V. Analyses électrolytiques. — VI. Galvanoplastie et Galvanostégie.
- DUFOUR. — Tracé d'un chemin de fer.
- MIRON (F.). — Les huiles minérales.
- BORNECQUE. — Armement portatif.
- LAVERGNE. — Les turbines.
- PÉRISSÉ. — Automobiles sur routes.
- LECORNU. — Régularisation du mouvement dans les machines.
- LE VERRIER. — La fonderie.
- SEYRIG. — Statique graphique (2 vol.).
- LAURENT (P.). — Décalassement des bouches à feu. — Résistance des bouches à feu.
- JAUBERT. — Goudron de houille. — Matières colorantes. — Matières odorantes. — Produits aromatiques. — Parfums comestibles. — Garance et Indigo.
- CLERC. — Photographie des couleurs.
- GOURÉ DE VILLEMONTÉE. — Résistance électrique.
- LABBÉ. — Essai des huiles essentielles.
- VANUTBERGHE. — Exploitation des forêts (2 vol.).
- VIGNERON et L'ÉTHEULE. — Mesures électriques (2 vol.).
- POZZI-ESCOFF. — Analyse chimique (2 v.). — Analyse des gaz. — Les Diastases.
- PERSOZ. — Essai des matières textiles.
- THOMAS. — I. Phénomènes de dissolution et leurs applications. — II. Matières colorantes naturelles. — III. Plantes tinctoriales.
- GAGES. — Métaux dérivés du fer : I. Leur travail. — II. Leur élaboration : Foyers métallurgiques. — III. Leur élaboration : Réactions métallurgiques.
- BLONDEL. — Moteurs synchrones à courants alternatifs.
- GUICHARD. — I. Analyse des eaux potables. — II. L'eau potable devant les municipalités.
- RIGAUD. — Expertises et Arbitrages.
- HALPHEN. — Analyse des matières grasses.
- ASTRUC. — Le Vin.
- D'ÉQUEVILLEY. — Les bateaux sous-marins et les submersibles.
- GAY. — Les câbles sous-marins. Fabrication.

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

*Derniers ouvrages parus*

## Section du Biologiste

FAISZENS. — Maladies des organes respiratoires.  
 MAGNAN et SÉRIRUX. — I. Le délire chronique. — II. La paralysie générale.  
 G. WEISS. — Electro-physiologie.  
 BAZY. — Maladies des voies urinaires. (4 vol.)  
 TROUSSARD. — Hygiène de l'œil.  
 FÈRE. — Epilepsie.  
 LAVERAN. — Paludisme.  
 POLIN et LABIT. — Aliments suspects.  
 BERGONIS. — Physique du physiologiste et de l'étudiant en médecine.  
 MEGNIN. — I. Les acariens parasites. — II. La faune des cadavres.  
 DEMELIN. — Anatomie obstétricale.  
 TH. SCHLÆSING fils. — Chimie agricole.  
 CUENOT. — I. Les moyens de défense dans la série animale. — II. L'influence du milieu sur les animaux.  
 A. OLIVIER. — L'accouchement normal.  
 BERGÉ. — Guide de l'étudiant à l'hôpital.  
 CHARRIN. — Poisons de l'organisme (3 vol.)  
 ROGER. — Physiologie du foie.  
 BROCC et JACQUET. — Précis élémentaire de dermatologie (5 vol.)  
 HANOT. — De l'endocardite aiguë.  
 DE BRUN. — Maladies des pays chauds. (2 vol.)  
 BROCA. — Tumeurs blanches des membres chez l'enfant.  
 DU CAZAL et CATRIN. — Médecine légale militaire.  
 LAPERSONNE (DE). — Maladies des paupières.  
 KÄHLER. — Applications de la photographie aux sciences naturelles.  
 BEAUREGARD. — Le microscope.  
 LESAGE. — Le choléra.  
 LANNELONGUE. — La tuberculose chirurgicale.  
 CORNEVIN. — Production du lait.  
 J. CHATIN. — Anatomie comparée (4 vol.)  
 CASTEX. — Hygiène de la voix.  
 MERKLEN. — Maladies du cœur.  
 G. ROCHÉ. — Les grandes pêches maritimes modernes de la France.  
 OLLIER. — I. Résections sous-périostées. — II. Résections des grandes articulations.  
 LÉTULLE. — Pus et suppuration.  
 CRITZMAN. — Le cancer. — La goutte.  
 ARMAND GAUTIER. — La chimie de la cellule vivante.  
 SÉGLAS. — Le délire des négations.  
 STANISLAS MEUNIER. — Les météorites.  
 GREHANT. — Les gaz du sang.  
 NOCARD. — Les tuberculoses animales et la tuberculose humaine.  
 MOUSSOUS. — Maladies congénitales du cœur.  
 BERTHAULT. — Les prairies (3 vol.)  
 TROUSSARD. — Parasites des habitations humaines.  
 LAMY. — Syphilis des centres nerveux.  
 RECLUS. — La cocaïne en chirurgie.  
 THOULET. — Océanographie pratique.

HOUDAILLE. — Météorologie agricole.  
 VICTOR MEUNIER. — Sélection et perfectionnement animal.  
 HENOCQUR. — Spectroscopie biologique (3 vol.)  
 GALIPPE et FARRÉ. — Le pain (2 v.)  
 LE DANTEC. — I. La matière vivante. — II. La bactériologie charbonneuse. — III. La forme spécifique.  
 L'HOTE. — Analyse des engrais.  
 LARBALETRIER. — Les tourteaux. — Résidus industriels employés comme engrais (2 vol.) — Beurre et margarine. — Tourbe et Tourbières. — Sel, Salines et Marais salants.  
 LE DANTEC et BERARD. — Les sporozoaires.  
 DEMMLER. — Soins aux malades.  
 DALLEMAGNE. — La criminalité (3 vol.) — La volonté (3 vol.)  
 BRAULT. — Des artérites (2 vol.)  
 RAVAZ. — Reconstitution du vignoble.  
 EHLERS. — L'ergotisme.  
 BONNIER. — L'oreille (5 vol.)  
 DESMOULINS. — Conservation des produits et denrées agricoles.  
 LOVERDO. — Le ver à soie.  
 DUBREUILH et BELLE. — Les parasites animaux de la peau humaine.  
 KAYSER. — Les levures.  
 COLLET. — Troubles auditifs des maladies nerveuses. — Laryngoscopie.  
 LOUBIÉ. — Essences forestières (2 vol.)  
 MONOD. — L'appendicite.  
 DELOBEL et COZETTE. — La vaccine.  
 WURTZ. — Technique bactériologique.  
 BAUFY. — L'occlusion intestinale.  
 LAULANDE. — Énergétique musculaire.  
 MALPEAUX. — La pomme de terre. — La betterave à sucre.  
 GIBONNEAU. — Péricardites.  
 BERTHELOT (M.). — Chaleur animale (2 vol.)  
 MAURANGE (G.). — Péritonite tuberculeuse  
 MARTIN (O.). — La fièvre typhoïde.  
 GOGGET. — Insuffisance hépatique.  
 GASSER. — Analyse des eaux potables.  
 MARIE. — La Rage.  
 ROMME. — I. L'alcoolisme et la lutte contre l'alcool en France. — II. La lutte sociale contre la Tuberculose  
 HEDON. — Physiologie  
 PLUMANDON. — Les O  
 SEURAT. — L'Huitre  
 ALQUIER. — Alimen  
 Betail. — I. Analyse  
 II. Analyse imméd  
 PACTET et COLIN. — devant la Justice. — dans les Prisons.  
 VASCHIDE et VURPAS. — du Délire.  
 VOUZELLE. — La Syph  
 et Syphilis seconda  
 phils tertiaire et Héredo-syphilis.  
 BOBIN. — Les Champignons parasites de l'Homme.