



ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE - MÉMOIRE

PUBLIÉ

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

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie
scientifique des Aide-Mémoire ; F. Lafargue, ancien
élève de l'Ecole Polytechnique, Secrétaire général,
46, rue Jouffroy (boulevard Malesherbes), Paris.*

713

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

TEINTURE & IMPRESSION

PAR

M. PRUD'HOMME

Ancien Élève de l'École Polytechnique



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

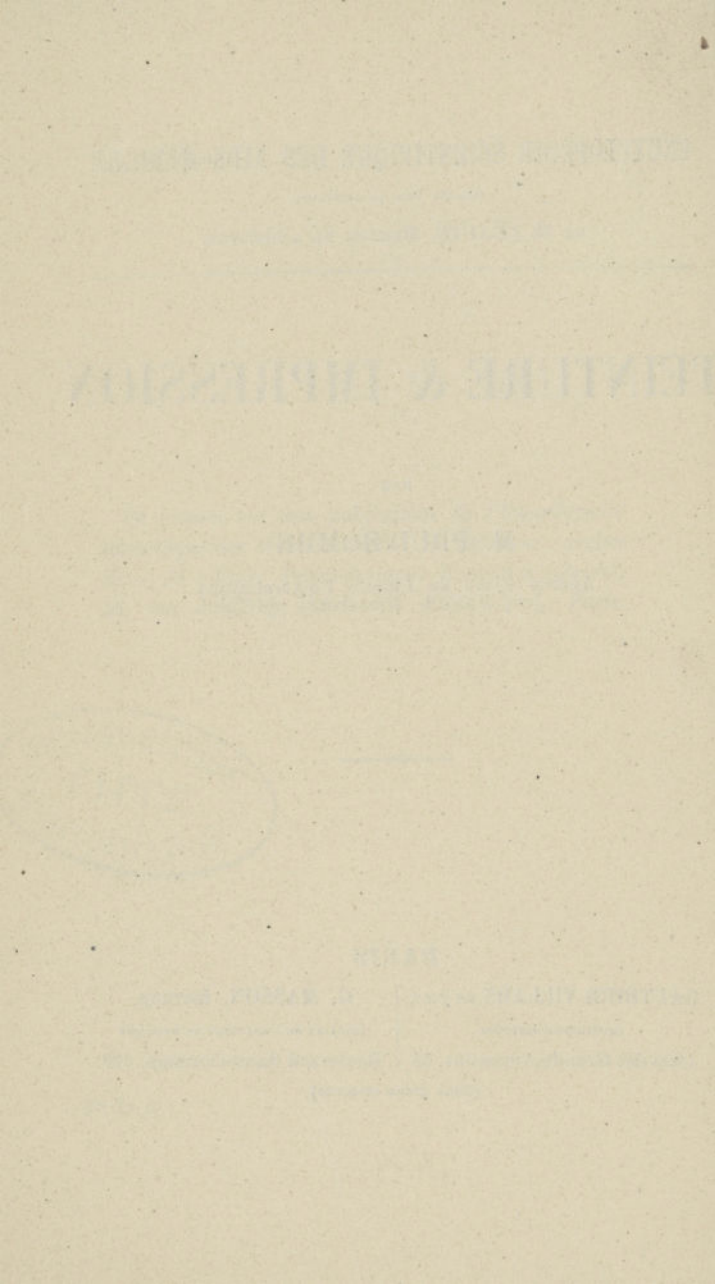
Quai des Grands-Augustins, 55

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)



AVERTISSEMENT

Ce petit livre n'est pas un recueil de recettes. On en trouvera d'excellentes, anciennes ou nouvelles, dans les ouvrages indiqués à la bibliographie. Nous avons simplement essayé de résumer, surtout au point de vue chimique, les progrès et l'état actuel d'une industrie, dont les procédés souvent fort ingénieux, se sont toujours inspirés des données de la science pure.

CHAPITRE PREMIER

FIXATION DES MATIÈRES COLORANTES

1. Définitions. — La *Teinture* et l'*Impression* ont pour objet, soit de transformer uniformément la nuance des fibres textiles d'origine végétale ou animale, écruës ou blanchies, au moyen des matières colorantes naturelles ou artificielles, soit de décorer les tissus par l'application de dessins colorés. Le but cherché à travers des manipulations et des traitements souvent compliqués, est d'obtenir la fixation des couleurs aussi parfaite que possible. Une couleur ne saurait être considérée, comme réellement *fixée* sur une fibre ou sur un tissu, que, si elle résiste au frottement, et peut supporter, sans décharger, des lavages à l'eau chaude et même des savonnages.

Elle est donc, dans cet état, caractérisée par son insolubilité. Si l'on part d'une matière colorante, insoluble de sa nature, il faut renoncer à la fixer dans la fibre : on ne pourra que l'appliquer à la surface, en l'englobant dans un épaississant capable de sécher et de devenir insoluble, tel que les huiles siccatives, les dissolutions alcalines de caséine, et surtout l'albumine, qui se coagule par la chaleur. Mais les couleurs, ainsi déposées sur la fibre, ne feront pas corps avec elle, et ne résisteront qu'imparfaitement au frottement, aux lavages et aux savonnages. Ce n'est que dans les matières colorantes, solubles ou solublifiées, qu'on doit chercher les éléments d'une couleur apte à se fixer sur les fibres végétales ou animales.

Deux théories principales sont en présence, pour expliquer le phénomène de la fixation des couleurs. L'une considère les molécules solides, qui ont pénétré en solution et par endosmose dans les pores et les cavités de la fibre, comme y étant emprisonnées mécaniquement ; l'autre prétend qu'il y a toujours combinaison chimique entre la couleur et la substance filamenteuse ou le mordant auquel elle sert de support. En réalité, la fixation de certaines couleurs ne s'explique que par la première hypothèse : mais, dans la grande majorité des cas, il y a combinaison chi-

mique soit avec la fibre elle-même, soit avec le mordant qu'on lui a incorporé.

2. Constitution des matières colorantes.

— Les matières colorantes ont des propriétés chimiques différentes, suivant leur nature et leur constitution chimique. Celle-ci est parfaitement établie pour les matières colorantes artificielles et la plupart des matières colorantes végétales naturelles. Elles sont toutes caractérisées par la présence unique ou simultanée dans leur molécule de groupements $Az R^2$, OH (acide ou phénolique), SO^3H , CO^2H , AzO^2 , $AzOH$. Elles possèdent donc des fonctions acides ou basiques, ou les deux fonctions réunies, une ou plusieurs fois. Les groupes SO^3H , $CO.OH$, n'agissent pas à l'ordinaire, comme chromophores, par leur introduction dans un noyau chromogène : mais ils rendent solubles les matières colorantes, qui seraient insolubles sans leur présence, et c'est par eux que se fait la fixation sur les fibres animales, telles que la laine et la soie, qui, comme nous le verrons plus loin, présentent des fonctions basiques. C'est à l'état de SO^3Na , $CO.ONa$, que ces groupes sont dans les matières colorantes ; mais généralement celles-ci ne teignent bien la laine et la soie qu'en bain acide. Les fibres animales tirent également sur colorants basiques : cette

propriété permet de prévoir en elles l'existence de fonctions acides.

3. Propriétés absorbantes et dissociantes des fibres. — Les fibres textiles jouissent aussi de propriétés physiques et chimiques spéciales suivant leur nature. Tout d'abord, nous mentionnerons leur pouvoir absorbant vis-à-vis de certaines solutions salines, que Chevreul avait déjà indiqué, et qui a été étudié récemment par M. Knecht, en se plaçant dans les conditions habituelles de la teinture, c'est-à-dire vers la température de l'ébullition. La laine, la soie et le coton absorbent les acides en solutions étendues : c'est la laine qui possède au plus haut degré cette faculté, puis viennent le coton et la soie. Bouillies avec de l'eau, les fibres n'abandonnent jamais la totalité de l'acide absorbé. Pour la laine, il doit se former une combinaison chimique, comme tend à le prouver la présence de sel ammoniac dans le bain, quand on a opéré avec de l'acide chlorhydrique. La laine, la soie et le coton absorbent la soude ou la potasse caustique, mais on peut les enlever par l'ébullition avec l'eau. La laine absorbe aussi les sels neutres, tels que les chlorures de sodium et de calcium, ou les sels acides (bitartrate de potasse), dont une partie reste sur la fibre, même après des lavages pro-

longés. La laine est même capable de dissocier le sulfate de magnésie, dont la solution devient alcaline, et l'alun, dont la solution devient acide, par suite de la fixation d'un sel basique. Les fibres animales teintes dans des solutions de matières colorantes basiques, telles que le chlorhydrate de rosaniline, ne rendent pas le bain acide: il reste neutre, par suite de la saturation graduelle de l'acide par l'ammoniaque ou autres produits basiques de la décomposition de la molécule. Dans certains cas, il y aurait un rapport constant entre le poids de la fibre et celui de la matière colorante fixée.

Ces propriétés absorbantes donnent la clef du phénomène désigné par Walter Crum sous le nom d'*attraction de porosité ou de surface*. Mettons un tissu de coton, de chanvre, de lin ou même de laine dans une solution calcaire d'indigo réduit, s'il n'y avait que pénétration du liquide dans la fibre, cette dernière prendrait au bain une proportion d'indigo correspondante au liquide dont elle s'imprègne. La solution restante conserverait sa force et ne ferait que diminuer de volume. Or, tous les teinturiers en indigo savent que l'intensité des teintes obtenues est proportionnelle, jusqu'à une certaine limite, à la durée de l'immersion. De plus, on arrive à épuiser l'indigo

d'une semblable cuve, par des trempes répétées et successives de nouvelles fibres, tout en y laissant une grande partie du liquide initial. Ainsi la fibre décompose l'indigotate de chaux, en précipitant l'indigo blanc dans ses pores, où il reste retenu mécaniquement, après son oxydation.

Il est difficile d'attribuer cette dissociation d'un composé défini à une action chimique proprement dite. Elle rentre dans la classe des attractions physiques, dont la précipitation des matières colorantes par le charbon animal ou les corps poreux nous offre un exemple si remarquable, et que Chevreul a désignées sous le nom d'*affinité capillaire*.

M. L. Vignon a appliqué la méthode thermo-chimique à l'étude du pouvoir absorbant de la soie, de la laine et du coton, et à la détermination de leurs fonctions chimiques. Si l'on immerge les différents textiles dans des liqueurs acides, alcalines ou salines de composition connue placées dans le calorimètre, on constate qu'il se produit des phénomènes thermiques, constants et mesurables. Ils autorisent, dans une certaine mesure, à conclure : 1° que la soie et la laine affectent des fonctions acides et basiques, tout-à-fait comparables à celles des acides aminés, tels que le glyco-colle, opinion que M. E. Knecht et

d'autres auteurs avaient déjà émise ; 2° le coton n'accuse que des fonctions chimiques très faibles, comparativement à celles des fibres animales : de plus, la fonction acide existe seule dans ce textile, à l'exclusion de la fonction basique.

Les fonctions basiques de la laine et de la soie proviennent, de la présence dans leur molécule de l'azote (16 % environ).

Antérieurement à ces recherches, les beaux travaux de M. Schützenberger avaient établi que la laine et la soie appartiennent au groupe des substances *protéiques*, qui paraissent être des amido-acides compliqués, possédant à la fois les fonctions acide et basique.

Enfin, le fait que les colorants acides ou basiques se fixent sur la fibre animale, non avec la coloration de la base ou de l'acide, mais avec celle du sel, constitue un argument puissant en faveur de la théorie chimique de la teinture. Nous citerons d'une part la teinture de la laine et de la soie dans une solution incolore de la base rosaniline, où ces fibres prennent la nuance rouge de la fuchsine. D'autre part, un grand nombre d'acides sulfoniques des dérivés amido-azoïques ont une nuance autre que les sels correspondants : la fibre animale, plongée dans la solution d'un de ces acides se teint non avec la nuance de

l'acide, mais avec celle du sel. Vis-à-vis de la base, la fibre fonctionne donc comme un acide ; vis-à-vis de l'acide, comme une base.

4. Modifications des propriétés de la cellulose. — En faisant agir sur le coton l'ammoniaque à l'état de gaz ou de solution, à des températures comprises entre 60 et 200°, et pendant un temps suffisamment long, on constate que la fibre textile a acquis des propriétés basiques. D'après M. L. Vignon, la préparation du coton aminé se fait, soit en chauffant une partie de coton avec quatre parties de chlorure de calcium ammoniacal en vase clos, à des températures comprises entre 60 et 200°, pendant six heures, soit en chauffant pendant le même temps et aux mêmes températures, en tube scellé, une partie de coton et quatre parties de solution aqueuse d'ammoniaque à 22° B^e. Le maximum d'azote fixé a été de 2,86 %. Ces résultats concordent avec ceux obtenus autrefois par M. Schützenberger, dans l'action de l'ammoniaque caustique sur les sucres, l'amidon, la dextrine, la gomme et la cellulose. Le coton aminé se teint avec des matières colorantes à caractère acide, qui n'ont aucune affinité pour le coton ordinaire, mais teignent par contre parfaitement la laine et la soie. On en conclura donc que cette fixation d'azote,

en introduisant probablement dans la molécule cellulosique un groupement AzH^2 , la rapproche comme constitution de celles de la laine et de la soie.

Depuis les beaux travaux de G. Witz, on connaît une modification de la cellulose, qui s'obtient par l'action des oxydants, et en particulier des hypochlorites, et qui diffère de l'hydrocellulose de M. A. Girard, tout en ayant avec elles certaines propriétés communes. Elle possède celle de fixer certains sels et oxydes : ainsi elle décompose les sels neutres d'oxyde de fer et d'alumine, en s'emparant d'une partie de leurs bases. Elle a donc des propriétés franchement acides. Aussi, n'y a-t-il rien d'étonnant à la voir se teindre sans mordants, avec les matières colorantes à caractères basiques, telles que le bleu méthylène.

La soie artificielle de M. de Chardonnet, ou de M. Du Vivier, plus ou moins dénitrée, doit tenir la faculté de se teindre comme la soie naturelle, à la présence de groupes AzO^2 et AzH^2 . On l'obtient par la dissolution du coton trinitré dans un dissolvant approprié (alcool et éther, ou acétique cristallisable) et en faisant écouler sous pression la liqueur à travers une mince filière. Les fils sont reçus dans de l'eau légèrement aci-

dulée d'acide nitrique où ils se coagulent. Une dénitration partielle s'obtient par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque. Cette opération, qui a pour but de rendre la soie artificielle plus douce et moins combustible, doit avoir aussi pour effet d'introduire des groupements AzH^2 dans la molécule.

Tous ces faits sont en opposition absolue avec la théorie de l'absorption mécanique, qui consiste à considérer la teinture comme une application des molécules de matières colorantes sur les molécules de la fibre.

5. Teinture par dissolution réciproque. —

Une récente et ingénieuse théorie de M. O.-N. Witt voudrait ne faire des phénomènes de teinture que des phénomènes de dissolution. Certains faits difficiles à expliquer, certaines anomalies ont conduit l'auteur à cette assimilation. Si l'on prend, par exemple, de la soie teinte en fuchsine, on peut la passer en bain de savon même assez concentré, sans que la matière colorante, qui paraît par suite combinée ou fixée intimement à la fibre, soit enlevée. Mais si l'on passe la soie teinte dans de l'alcool, la fuchsine sera presque complètement retirée de la fibre, et cependant il n'y a pas de combinaison possible entre la fuchsine et l'alcool. Si l'on ajoute de l'eau à la solution al-

coolique de fuchsine, la matière colorante se fixe de nouveau. Tous les colorants solubles dans l'eau le seraient aussi, d'après cette théorie, dans les trois principes constituants de la soie, de la laine et du coton, la fibroïne, la kératine, et la cellulose, considérés comme dissolvants. La notion de dissolution a besoin d'être élargie : elle s'entend ordinairement entre solides et liquides. Il faut admettre qu'un corps solide peut dans certaines conditions être dissous par un autre corps solide. Les verres colorés donnent une idée de ce genre de dissolution : ce sont des dissolutions solides d'oxydes ou de silicates des métaux, ou même des métaux libres (argent et or) dans du verre incolore. La différence de solubilité des divers colorants, d'une part dans la substance de la fibre, d'autre part dans l'eau, telle est la base de cette théorie de la teinture. Les phénomènes de teinture y deviennent des phénomènes de partage entre plusieurs dissolvants, et l'affinité pour telle ou telle fibre n'est plus qu'une question de coefficient de partage.

Quelque séduisante que soit cette hypothèse, nous croyons pourtant devoir conclure, que du moins pour la laine et la soie, les phénomènes de teinture obtenus avec des matières colorantes solubles sont principalement d'ordre chimique, et

nous allons examiner avec quelque détail, la fixation des matières colorantes sur le coton.

6. Fixation des matières colorantes sur le coton. — Il se présente divers cas que nous passerons successivement en revue :

1° *Teinture par précipitation chimique, oxydation, etc.* — La fibre est imprégnée d'une dissolution d'un sel, qui par suite d'une réaction chimique convenable, donne naissance à un produit coloré. Tels sont les rouilles et chamois au fer, les verts à l'oxyde de chrome, obtenus par l'action d'un alcali sur les sels correspondants, les jaunes et oranges de chrome (chromates de plomb), le bleu de Prusse, etc. On peut y joindre la formation sur tissu du vermillon, du jaune de cadmium, du persulfocyanogène, quand on met en présence des sels solubles, renfermant les éléments constitutifs de ces couleurs insolubles, et capables de réagir au vaporisage. Le noir d'aniline, l'indigo, le cachou dont les principes colorants sont appliqués sur la fibre à l'état soluble et se développent par suite d'une oxydation sous forme de couleur insoluble, répondent aussi à un phénomène d'ordre physique, dérivant d'une réaction chimique.

2° *Colorants azoïques bisulfités.* — Un certain nombre de colorants azoïques, insolubles de

leur nature, se combinent aux bisulfites alcalins, pour former des composés solubles (narcéine, azarine). Appliqués sur tissu, ceux-ci se dissocient au vaporisage, et régénèrent les colorants insolubles, qui sont retenus mécaniquement dans la fibre, avec ou sans le concours de mordants.

3° *Dérivés nitrosés des phénols.* — Les dérivés nitrosés des phénols ou quinone-oximes (dinitrosorésorcine, nitrosonaphtols, etc.) teignent les mordants de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre et non ceux d'alumine, c'est-à-dire seulement les oxydes des métaux susceptibles de plusieurs degrés d'oxydation. Les sels ferreux ou ferriques à acides forts sont décomposés par la dinitrosorésorcine, avec formation d'une laque colorée. Celle-ci est soluble dans la soude, sans précipitation d'oxyde de fer, et se comporte donc plutôt comme une combinaison organo-métallique du fer, que comme une laque proprement dite. Les ferro et ferricyanure de potassium, dans lesquels les propriétés du fer sont masquées, sont décomposés à chaud par la dinitrosorésorcine, avec dégagement d'acide cyanhydrique (1). Les réac-

(1) Cette propriété permet d'appliquer les quinone-oximes en couleurs vapeur.

tifs ordinaires ne décèlent pas la présence du fer dans le précipité vert qui s'est formé. L'acide nitroso- β -naphtholsulfonique, obtenu par l'action de l'acide nitreux sur le sulfoconjugué du naphthol, engendre avec le fer un composé vert soluble, fournissant directement sur laine et sur soie des teintures belles et solides. Il y a donc, dans ces divers cas, transformation complète de la matière colorante, qu'il est impossible de régénérer de sa combinaison avec l'oxyde métallique.

4° *Matières colorantes basiques.* — Les matières colorantes basiques, dites vulgairement couleurs d'aniline, se fixent sur coton au moyen du tanin. Ce corps les précipite à l'état de laques, tannates de la base, plus ou moins solubles dans un excès de tanin. Pour neutraliser le tanin en excès, on se sert de sels métalliques. Les sels d'antimoine, et spécialement l'émétique, sont ceux que la pratique a consacrés de longue date comme les plus avantageux. La base de la matière colorante et l'oxyde d'antimoine, alliés au tanin, forment une laque triple, belle et solide.

3° *Fixation par les mordants métalliques.* — Les couleurs qui se fixent sur coton, au moyen des mordants proprement dits, sont à caractère phénolique, et appartiennent presque toutes à

la classe des oxycétones (alizarine, jaune et bleu d'alizarine, etc.). Les mordants métalliques, le plus communément usités, sont les oxydes d'alumine, de fer et de chrome. Nous ferons remarquer dès à présent, que ces oxydes peuvent jouer à la fois le rôle de bases et d'acides, car ils s'unissent aux acides comme aux bases. Aussi serait-il assez malaisé d'imaginer et de comprendre l'union de ces oxydes à des corps à fonctions acides relativement faibles, comme celles des colorants phénoliques, et nullement comparables à celles des acides forts. C'est qu'en réalité, il ne semble pas exister de mordants simples, et que les mordants, dans leur emploi industriel, constituent des mordants doubles, triples, etc., en un mot, des *mordants composés*.

7. Mordants composés. — D'une manière générale, les oxydes d'alumine, de fer et de chrome sont déposés sur le tissu à mordancer sous formes d'acétates, épaissis pour l'impression à l'amidon, à l'amidon grillé, à la gomme, etc. Les pièces sont suspendues dans des chambres d'aération, chauffées vers 30-35°, à atmosphère légèrement humide, ou passent rapidement par des appareils, dits de vaporisage, dans lesquels elles sont soumises à l'action de la vapeur. L'acide acétique se dégage dans ces conditions :

une partie de l'oxyde reste emprisonnée dans le tissu, l'autre partie est englobée dans l'épaississant. Pour enlever l'oxyde qui n'est pas intimement lié à la fibre, on procède alors à l'opération du *dégommage*, dite aussi du *bousage*, car autrefois on employait presque exclusivement à cet objet la bouse de vache. Les ingrédients, dont on se sert actuellement, sont la craie, les silicates, phosphates, arséniate, stannates, zincates, etc., alcalins ou alcalino-terreux, en bains dont la température varie de 50 à 100°. Leur rôle consiste à saturer l'acide libre, ou encore combiné au mordant, à dissoudre ou à entraîner l'épaississant, et toutes les impuretés qu'il peut renfermer. Mais cette opération ne se passe pas, sans qu'il se fixe sur les oxydes une partie des éléments constituant des corps qui servent au dégommage. Un des cas les plus simples et les plus intéressants est celui de la craie. A la fin du siècle dernier (1791), J. M. Haussmann avait déjà fait l'importante observation que les teintures en garance ne s'effectuent bien et ne sont solides, que si l'eau du bain de teinture renferme une certaine proportion de carbonate calcaire. Cette addition était même indispensable, si l'on teignait avec des garances d'Alsace et de Hollande, récoltées sur des terrains siliceux, différant pro-

fondément des garances récoltées dans des terrains essentiellement calcaires, comme celles des terrains paluds, qui renferment jusqu'à 90 % de carbonate calcique. Persoz, H. Schlumberger et D. Kœchlin établirent le véritable rôle de la chaux dans la teinture en garance, en montrant par l'analyse des tissus, après chaque opération du garançage, que l'alumine y restait fixée à l'état d'aluminate de chaux, qu'il en était de même des mordants de fer, et qu'à la chaux, il était loisible de substituer d'autres oxydes, tels que ceux de magnésium, d'étain, de zinc, etc.

Antérieurement, D. Kœchlin avait fait remarquer la résistance curieuse qu'acquéraient ces mordants composés, et il citait souvent l'exemple d'une impression d'alumine, appliquée sur un tissu qui portait déjà des empreintes faites à l'étain. Une troisième impression acide venait à passer sur le tout. Après dégorgeage, nettoyage, teinture en garance et avivage, on constatait que le tissu attirait de nouveau en teinture, mais en ne laissant ressortir que les formes provenant de la superposition des deux mordants, sans traces de ceux-ci isolés.

Vauquelin avait montré que les alcalis caustiques, qui précipitent l'alumine de ses sels, ne la redissolvent pas, si la précipitation s'est effec-

tuée en présence d'un sel de magnésie. Cette propriété fut mise à profit, pour la fabrication de l'article garancé enluminé, avec bleus et verts solides à l'indigo, qui nécessitent un passage en lait de chaux. Il se formait dans ces conditions un mordant triple d'alumine, de magnésie et de chaux des plus résistants.

Plus récemment, M. H. Kœchlin a montré qu'un mordant double d'alumine et de magnésie était susceptible de fixer avec éclat et solidité des matières colorantes, qui ne prennent pas sur l'alumine seule, telles que la rocelline, le ponceau 3 R, l'orangé n° 2, etc.

On pourrait ajouter à tous ces exemples d'autres faits, qui ne font que corroborer la théorie des mordants composés, en donnant une explication plausible de l'emploi empirique de certains corps, pour la fixation des mordants. Les mélanges de mordants de fer et d'alumine, destinés à donner la nuance *puce*, exigent pour la bonne fixation du fer, la présence d'arsenic, soit dans la couleur elle-même, soit dans le bain de dégomme. L'adjonction d'un sel de cuivre à la couleur est aussi avantageuse. M. O. Scheurer a établi que l'acide arsénieux dont l'usage est proscrit par la loi dans certains pays (Suède, Allemagne), peut être remplacé par l'acide phos-

phoreux. Tous ces corps, on l'a vérifié directement, entre dans la composition du mordant final et agissent sur la nuance et l'éclat de la couleur obtenue. Le nitrate de zinc, employé dans les rouges à teindre, soi-disant comme sel hygrométrique, fournit avec l'alumine, à la suite du dégommeage, un aluminat de zinc. Le sel d'étain, additionné d'acide chlorhydrique, qui fait partie des recettes de mordants pour rouge, ne doit se fixer que très imparfaitement pendant l'aération : mais un passage alcalin précipite l'oxyde d'étain et lui fait contracter une combinaison avec l'alumine. La magnésie et l'oxyde de zinc, absolument réfractaires à la teinture, quand ils sont isolés, constituent, par leur réunion, un mordant très convenable pour l'alizarine.

De ces faits, on a pu tirer les conclusions suivantes :

a) Les mordants se fixent à la fois, tant en vertu de la dissociation déterminée par la fibre, et de la température à laquelle ils sont soumis, que par suite d'une précipitation chimique, en présence de corps alcalins.

b) Il n'existe pas de bons mordants simples.

c) Tous les oxydes peuvent fonctionner comme mordants, à condition de les associer convenablement, par deux au moins.

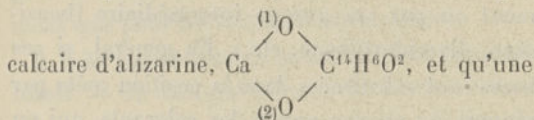
L'association de deux oxydes devra comprendre un oxyde à fonctions acides, tels que ceux d'alumine, de fer, de chrome, etc., et un oxyde à caractère franchement basique, de la nature de la chaux, de la magnésie, etc. Aussi, un mordant double, quoique déjà supérieur à un mordant simple, peut-il être incomplet. C'est ce qui arrive avec les mélanges d'oxyde de fer et de phosphore, arsenic, cuivre, antimoine et bismuth, qui demandent pour être saturés et se teindre à fond la présence de chaux, ou d'un oxyde équivalent.

Ces points établis, on peut se rendre compte du fonctionnement des mordants vis-à-vis des matières colorantes oxycétoniques.

Nous prendrons comme exemple le rouge à l'alizarine, pour l'obtention duquel on a recours à un mélange d'alumine et de chaux.

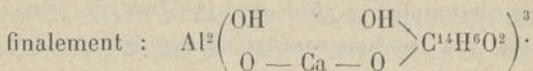
Les travaux de M. Rosenstiehl, sur la teinture avec les matières colorantes de la garance, en présence de carbonate ou d'acétate de chaux, ont établi des rapports certains entre les quantités de chaux et d'alizarine, qui se fixent sur l'alumine ou le fer. L'alizarine, qui ne sature pas les mordants dans l'eau distillée, teint parfaitement en présence d'un équivalent d'acétate de chaux : le résultat est un peu meilleur en

présence de deux équivalents, mais l'un n'est pas décomposé et reste dans le bain de teinture. Les résultats sont les mêmes pour la purpurine. Les plus beaux rouges garancés sont obtenus avec une molécule d'alizarine et une molécule de purpurine. D'autre part, l'analyse d'un échantillon mordancé, bousé, teint en garance d'Avignon et avivé, a montré que le rapport entre l'alumine et la chaux est de deux molécules d'alumine, pour trois de chaux : de sorte qu'on a finalement en présence, deux molécules d'alumine, trois de chaux et trois d'alizarine (ou de purpurine). Comment se fait l'union de ces divers éléments ? En vertu même de la constitution des matières colorantes oxycétoniques, qui ne teignent les mordants que quand elles renferment deux groupes hydroxyles dans la position ortho. Les isomères de l'alizarine, par exemple, ne tirent pas sur mordants. Cette règle établie par M. Liebermann a été étendue par M. de Kostanecki à la classe des quinone-oximes. On peut admettre qu'il se forme une laque



des deux molécules d'alumine s'y combine au

fur et à mesure de sa formation pour donner



Les oxydes à caractère basique énergique, comme la chaux, servent à relier la matière colorante à fonctions acides faibles, à l'alumine dont les fonctions acides sont fortement prononcées.

Les matières colorantes basiques (fuchsine, violet méthyle, etc.) se fixent bien sur les mordants teints en alizarine. Ce fait montre que la laque d'alizarine renferme encore des groupements acides libres, et milite en faveur de la formule établie plus haut.

3. Matières colorantes substantives. —

Ces matières colorantes qu'on appelle aussi avec plus de convenance *directes*, teignent le coton sans mordants. Elles représentent des colorants bisazoïques, et dérivent des diamines aromatiques, où les deux groupes AzH^2 sont répartis dans deux noyaux benzéniques, unis directement ou par un groupe intermédiaire (benzidine, diamidostilbène, etc.). En général, si ces bases sont substituées dans la position méta par rapport au groupe amide, les colorants, qui en dérivent, perdent le pouvoir de teindre directe-

ment, ou ne le possèdent qu'à un faible degré. La teinture se fait en bain alcalin, ou renfermant une assez forte proportion de sel marin, qui diminue la solubilité de la matière colorante. Ces mêmes conditions, appliquées aux couleurs azoïques ordinaires, ne donnent que des résultats négatifs. Force est donc d'admettre, que cette faculté spéciale de teindre est intimement liée à l'existence de deux noyaux benzéniques soudés entre eux, car en principe les couleurs bisazoïques, représentent l'union de deux molécules d'un colorant azoïque, condensées en une seule, avec élimination de $2H$. Les colorants directs jouissent d'une autre propriété, c'est de fonctionner eux-mêmes comme mordants vis-à-vis des couleurs d'aniline basiques.

Certaines couleurs, renfermant du soufre de constitution, telles que la canarine, la primuline, la thioflavine, etc., teignent aussi le coton sans mordants. Mais la présence dans la molécule du soufre, qui agit parfois comme mordant, permet de concevoir cette propriété plus facilement que pour les colorants bisazoïques.

9. Les mordants et la théorie de Mendeleieff. — On sait que certaines matières colorantes peuvent donner naissance à des laques de nuances très différentes, suivant les mordants

employés pour les fixer ⁽¹⁾. L'alizarine, par exemple, teint l'alumine en rouge, le fer en violet, le chrome en grenat. Cette diversité de nuances n'a aucun rapport avec la couleur propre des oxydes, l'alumine étant incolore, l'oxyde de fer de nuance ocre, et celui de chrome d'un ton vert pâle. Mais il existe une relation entre les nuances obtenues et les poids atomiques des métaux, ces deux éléments subissant des variations continues, qu'on fait ressortir en adoptant la classification de Mendeleieff.

Dans chaque groupe de celle-ci, en considérant les termes des périodes de rang pair ou de rang impair, on constate que les laques formées par leurs oxydes et une même matière colorante, l'alizarine par exemple, offrent une variation continue de nuances, du bleu au rouge, ou du rouge au bleu. C'est le phénomène que présentent respectivement Mg, Zn, Cd et Ca, Sr, Ba.

(1) On a même divisé les matières colorantes, à ce point de vue, en *monogénétiques* et *polygénétiques*. Il n'y a en réalité que les couleurs insolubles (outremer, vermillon, etc.) qui soient monogénétiques. Les couleurs d'aniline basiques, qui sont censées appartenir à la première classe, ne donnent pas des laques identiques, quand on fait varier l'oxyde métallique, destiné à saturer l'excès de tanin de celles-ci.

Or, M. Lecoq de Boisbaudran a montré que pour les trios, tels que Mg, Zn, Cd ; Ca, Sr, Ba ; K, Rb, Cs, l'accroissement de longueur d'ondes des raies correspondantes est proportionnel à l'accroissement des poids atomiques. Les oxydes métalliques jouissent donc de la propriété de communiquer à leurs combinaisons avec les matières colorantes des vibrations lumineuses, concordantes avec celles de leurs métaux. Dans chaque période, du premier au quatrième terme, il y a progression vers le rouge. Du cinquième au huitième, il y a décroissance du rouge au bleu.

Cette règle constitue une preuve de plus à l'appui de la théorie chimique de la teinture.

CHAPITRE II

MORDANTS

Les mordants peuvent être appliqués de deux manières différentes :

1° On imprègne la fibre, uniformément ou par places, du sel dont l'oxyde est capable de s'unir à la matière colorante. Le mordant étant fixé par certaines opérations, on plonge la fibre dans un bain renfermant la matière colorante, chauffé à une température convenable, et on l'y maintient jusqu'à la saturation de l'oxyde métallique. C'est l'opération de la *teinture*, proprement dite.

2° On imprime une préparation épaissie, contenant à la fois la matière colorante et le mordant, et par l'action prolongée de la vapeur

d'eau, on détermine la précipitation de la laque colorée dans les pores de la fibre. Le mordantage et la teinture deviennent des opérations simultanées, et la fixation de ces couleurs dites *vapeur*, peut être considérée comme une véritable teinture sur place.

10. Mordants d'alumine. — La base fixatrice est toujours l'alumine hydratée, ou un sous-sel d'alumine insoluble. L'alumine peut être employée sous forme de sel neutre, de sel basique, ou d'aluminate de soude. Les sels qui industriellement servent de points de départ à la préparation de ces mordants sont le sulfate d'alumine et les aluns. L'étude de leur dissociation, c'est-à-dire de leur faculté de se scinder en acide et base libre, par la dilution ou sous l'influence de la chaleur a été faite récemment par MM. Liechti et Suida.

Le sulfate d'alumine $Al^2(SO^4)^3$ ne cède pas d'alumine à la fibre du coton. Pour pouvoir l'employer, il faudra donc faire intervenir une base, ou un corps saturant, capable d'enlever l'acide du sel et de précipiter l'alumine. Mais, les sels basiques obtenus par l'addition de carbonate de soude, tels que $Al^2(SO^4)^2(OH)^2$, $Al^2(SO^4)(OH)^4$, etc., se dissocient par l'action de la chaleur ou par dilution, d'autant plus rapidement

que le caractère basique du sel est plus prononcé : en même temps, on remarque une augmentation dans la quantité d'alumine fixée sur la fibre. La présence de sulfate de soude augmente également la tendance à la précipitation de composés insolubles : ce fait est connu depuis longtemps.

L'acétate d'alumine normal, obtenu par double décomposition entre le sulfate d'alumine et l'acétate de plomb, se transforme en acétates basiques de composition connue, par des additions convenables de bicarbonate de soude. L'augmentation de la basicité de l'acétate d'alumine tend à le rendre plus dissociable par l'action de la chaleur : la dilution avec l'eau n'a, au contraire, aucune influence. Les acétates basiques cèdent la totalité de leur alumine à la fibre, tandis que l'acétate normal n'en cède que la moitié. On désigne sous le nom de sulfo-acétates des acétates d'alumine obtenus en précipitant le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb : ces produits renferment toujours du sulfate d'alumine basique. Le caractère basique de ces mordants exerce une influence proportionnelle sur la dissociation par la chaleur et la dilution. Ils cèdent la presque totalité de leur alumine à la fibre. D. Kœchlin a montré autrefois que le

mordant des indienneurs, préparé avec des proportions d'acétate de plomb variant de 75 à 125 pour 100 d'alun (ou la quantité équivalente de sulfate d'alumine), donne des résultats peu différents, comme intensité des nuances. Avec la première quantité, on précipite seulement les $\frac{3}{10}$ de l'acide sulfurique du sulfate d'alumine, contenu dans l'alun : avec la seconde, la totalité. On en peut conclure qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre le point de saturation dans le double échange. Les deux acides en présence se partagent la base proportionnellement à leurs masses, et le mordant renferme du sulfate d'alumine basique, de l'acétate d'alumine basique, et de l'acide acétique libre, à la faveur duquel les deux sels basiques sont maintenus en dissolution. Il a du reste été établi par une expérience directe, que le sulfate basique d'alumine joue le rôle d'un excellent mordant, en préparant ce sel par la décomposition d'une solution d'alun, saturé par la potasse, sous l'influence de la chaleur et en dissolvant le précipité dans l'acide acétique. On voit donc qu'il sera possible dans bien des cas d'éviter l'emploi de l'acétate de plomb, relativement très cher, et d'opérer économiquement, en préparant les sels basiques d'alumine, qu'on emploiera en dissolution acétique.

L'aluminate de soude s'emploie surtout dans les cas, où son alcalinité peut être avantageuse, pour réserver, par exemple, le noir d'aniline. L'acide carbonique de l'air le décompose aisément, et l'alumine se dépose en partie dans la fibre, par la simple exposition des pièces à l'air. La fixation est complétée par un passage dans un bain de sel ammoniac, ou d'acétate de zinc : dans ce dernier cas, il se forme un mordant double, d'aluminate de zinc.

D'autres sels d'alumine sont employés pour les couleurs dites vapeur, c'est-à-dire qui renferment à la fois le mordant et la matière colorante. Ce sont surtout le nitrate, le chlorure et le sulfocyanate, et leurs dérivés basiques. De ces trois classes de sels, seul le dernier, à l'état basique, se dissocie par la chaleur. Aussi la fixation de l'alumine avec le chlorure et le nitrate, ne s'explique-t-elle que par la présence d'acétate de chaux, qui entre toujours dans la composition de ces couleurs. Le sulfocyanate ne réagit pas sur le fer des *râcles* (lames d'acier qui, appliquées sur les rouleaux gravés en creux, enlèvent l'excès de couleur); c'est un grand avantage, car il suffit de quantités presque impondérables de fer pour ternir, en la violaçant, la nuance d'un rose à l'alizarine.

Le mordantage de la laine en alumine se fait par un bouillon en alun et crème de tartre. C'est ainsi, par exemple, que l'on prépare les draps destinés à donner le rouge garance militaire.

11. Mordants de fer. — Pour déposer sur la fibre l'hydrate de peroxyde de fer, on se sert généralement de l'acétate ou du pyrolignite ferreux. Ces sels, après l'impression, s'oxydent peu à peu en dégageant de l'acide acétique, et en laissant sur la fibre un acétate ferrique basique, qu'on achève de décomposer par un passage en bain saturant. L'acétate ferrique ne peut être substitué à l'acétate ferreux, car la pratique a démontré que l'oxyde ferrique se fixait mal directement.

Le pyrolignite de fer s'obtient en dissolvant de la ferraille dans de l'acide pyroligneux, séparé par distillation de la plus grande partie du goudron. Les matières goudronneuses, qu'il renferme toujours, loin de nuire, facilitent la fixation régulière du mordant, en formant sur la fibre une mince couche, qui s'oppose à une oxydation trop rapide. L'acétate ferreux, préparé par double décomposition entre le sulfate ferreux et l'acétate de plomb, s'oxyde beaucoup plus promptement. D'après H. Schlumberger, un

bon mordant de fer doit renfermer de l'oxyde ferreux et ferrique. Persoz est contraire à cette opinion et n'a pu retrouver d'oxyde ferreux dans le mordant de fer d'une toile mordancée, dissous dans l'acide chlorhydrique. Pour régulariser l'oxydation des mordants de fer, on leur ajoute différents ingrédients, sels de cuivre, chlorure de zinc, acide arsénieux ou acide phosphoreux : les uns agissent en ralentissant l'oxydation, les autres en hâtant la combinaison de l'oxyde avec le tissu. Persoz admet, à juste titre, que les corps de cette nature introduits dans les mordants de fer, soit directement, soit par le dégommeage, entrent en combinaison avec l'oxyde ferrique et l'empêchent en même temps de passer à l'état de déshydratation ou plutôt de polymérisation, où il perd ses tendances chimiques, c'est-à-dire ses propriétés tinctoriales. Ces polymérisations par déshydratation ont été étudiées par M. Carnelley sur Al^2O^3 , SiO^2 , SnO^2 , PbO^2 , Sb^2O^3 , et plus récemment M. L. Vignon a montré que l'oxyde stannique est capable de subir des condensations successives, fournissant des corps dont les fonctions acides sont d'intensité décroissante. Avec une matière colorante basique, comme la safranine, l'acide stannique soluble se teint en rouge, et l'acide méta-

stannique reste incolore. Le fer peut s'employer aussi à l'état de dissolution alcaline et Persoz avait indiqué la solution ammoniacale de pyrophosphate ferrique. On peut se servir avantageusement d'un mélange de nitrate ferrique, de glycérine et d'ammoniaque, ou même de soude caustique. Un simple lavage à l'eau est la seule opération à effectuer.

12. Mordants de chrome. — L'hydrate d'oxyde de chrome, avant d'être employé comme mordant, le fut, à l'instar de l'oxyde de fer, pour sa nuance propre, verdâtre et de faible intensité (1832). Un passage à chaud en arsénite de soude le transforme en arsénite de chrome d'une nuance verte assez agréable et d'un ton suffisamment rehaussé. Il existe pourtant une variété d'oxyde de chrome, connue sous le nom de *vert Guignet*, remarquable par l'éclat et la beauté de sa nuance vert émeraude. Sa génération est due à l'action d'une température élevée sur un mélange de bichromate de potasse et d'acide borique, puis à celle de l'eau sur le produit brut. L'hydrate formé a pour composition $2\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. Depuis l'époque de sa fabrication industrielle (1859), ce corps a été très employé comme couleur à l'albumine.

C'est à Camille Kœchlin, qu'on doit le pre-

mier emploi des mordants de chrome, appelés à jouer un rôle si important dans l'impression et dans la teinture. Les débuts ne semblent pas en avoir été bien heureux, ni fort appréciés, car Persoz, vers 1846, trouve que les laques de chrome avec le campêche, la garance, le quercitron, etc., donnent des couleurs peu franches. On est bien revenu de cette première opinion, surtout depuis ces vingt dernières années, après la découverte de l'alizarine artificielle et d'autres matières colorantes de la même famille, pour la fixation desquelles les mordants de chrome constituent un auxiliaire des plus précieux.

Les mordants de chrome, primitivement employés, étaient l'acétate et les sulfoacétates, préparés en dissolvant l'oxyde de chrome dans l'acide acétique, ou en décomposant par l'acétate de plomb l'alun de chrome rendu plus ou moins basique. L'acétate de chrome normal $\text{Cr}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^6$ ne se dissocie pas à l'ébullition : il n'est précipité à froid ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins, ni par les phosphates, silicates, etc. : mais à l'ébullition la précipitation est complète, après un temps variable avec la dilution de la liqueur. Cet acétate ne cède à la fibre du coton, sous l'influence du vaporisage,

que 8 à 9 % de son oxyde, tandis que l'acétate le plus basique $\text{Cr}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3(\text{OH})^3$ en abandonne 66 %.

Plus tard, on a préconisé le nitrate et les nitroacétates de chrome fabriqués directement en partant du bichromate de potasse, qu'on réduit par la glycérine en présence des acides acétique et nitrique. Le bichromate de potasse peut être employé en nature avec certaines matières colorantes, telles que le bleu d'alizarine, la céruléine, à l'état de combinaison avec un bisulfite alcalin. Le vaporisage met en liberté de l'acide sulfureux qui réduit le bichromate en oxyde de chrome. Le bichromate de potasse sert aussi à fixer la matière colorante du cachou, du campêche, etc.

La fixation d'oxyde de chrome pour la teinture proprement dite présente des difficultés. Une des meilleures méthodes consiste à utiliser la propriété curieuse que présentent les solutions alcalines d'oxyde de chrome, de se coaguler spontanément, en abandonnant de l'oxyde de chrome hydraté. Cette coagulation est presque instantanée en présence des matières organiques, ce qui rend compte de l'impossibilité d'épaissir cette solution alcaline même à l'amidon grillé, et de l'employer en impression. Au contact de

la fibre du coton, la précipitation de l'oxyde de chrome est très rapide : on l'accélérera encore, par un court passage du tissu en vapeur. A la solution alcaline on peut ajouter d'autres oxydes solubles dans la soude, comme l'oxyde stanneux, qui se fixera en même temps que l'oxyde de chrome. La solution alcaline d'oxyde de chrome jouit même de la propriété de dissoudre par entraînement des oxydes comme ceux de cuivre et de fer, ce qui permet d'appliquer sur la fibre des mordants composés.

Un autre procédé de fixation de l'oxyde de chrome consiste à imprégner le tissu d'un mélange de bichromate de potasse, d'hyposulfite de soude et d'acétate de magnésie, qui réagit au vaporisage, en amenant la réduction du bichromate : on peut aussi se servir d'une dissolution de chromate neutre, additionné de sulfite d'ammoniaque et d'un léger excès d'ammoniaque, qu'un vaporisage de quelques minutes décompose aisément.

Les mordants de chrome sont aussi fréquemment employés sur laine, soit sous forme de bichromate, soit à l'état de sels de chrome. La quantité de chrome absorbée par la fibre mordancée avec le bichromate, varie avec la concentration et la température du bain et la durée de

l'immersion. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique, la quantité de chrome fixée est plus grande. L'addition de tartre au bain de mordantage n'a aucune influence sur la quantité de chrome absorbée par la laine. Lorsqu'on mordance avec de l'alun de chrome, en proportions équivalentes au bichromate de potasse, la quantité de chrome fixée passe du simple au double. Le métal n'est pas combiné de la même façon ou sous le même état à la fibre. Le composé du chrome, provenant du bichromate, joue le rôle d'un acide : celui qui vient de l'alun, se comporte comme une base.

13. Mordants d'étain. — Les acétates stanneux et stannique sont employés concurremment avec les mordants d'alumine et de chrome, pour la fixation de certaines matières colorantes, surtout de celles à nuance jaune (quercitron, graines de Perse, etc.). Le bichlorure d'étain, suffisamment étendu, cède une partie de son oxyde à la fibre du coton, par suite de l'action absorbante et dissociante de celle-ci : il en est de même du sel d'étain, associé au bichlorure. Après un contact de douze heures environ, on se contente d'un simple lavage, pour éliminer l'excédent de mordant. Le mordantage en bioxyde d'étain se fait aussi au moyen des stan-

nates : le tissu foulardé en stannate de soude, de concentration convenable, est passé en acide sulfurique étendu. Cette préparation a beaucoup servi, à une autre époque, pour la fabrication des bleus de Prusse : elle se prête avantageusement à la fixation des couleurs d'aniline vapeur au tanin.

14. Mordants divers. — Les autres mordants le plus employés sont les acétates de chaux et de magnésie, etc., qui entrent toujours dans la composition des couleurs vapeur, pour concourir à la formation d'un mordant double, indispensable à la solidité de la laque. Le nickel, le cobalt ont donné dans certains cas d'excellents résultats, comme nuance et solidité (bleu d'alizarine, quinone-oximes), et il est fort probable que la liste encore assez restreinte des mordants usuels, s'accroîtra d'un certain nombre d'oxydes, pour lesquels il suffirait de trouver les oxydes correspondants, les mieux appropriés à la constitution d'un mordant composé.

CHAPITRE III

FIXATION DES MORDANTS

15. Oxydation. Vaporisage. — Nous laisserons de côté les détails mécaniques de l'impression des mordants. Immédiatement après cette opération, le tissu se sèche en glissant le long de plaques en tôle, chauffées à la vapeur. Puis les pièces sont suspendues en plis, dans de vastes locaux, appelés étendages chauds, ou chambres d'oxydation, terme qui n'est juste, du reste, que dans le cas des mordants de fer. Ces étendages sont chauffés à une température moyenne de 30-35°. L'atmosphère y est maintenue à un certain degré d'humidité, au moyen de rigoles pleines d'eau, placées au-dessous des tuyaux de chauffage. L'humidité s'évalue au moyen du psychromètre d'Auguste, qui se

compose de deux thermomètres, accolés à faible distance. La boule de l'un est librement à l'air, celle de l'autre est entourée de mousseline, plongeant dans une petite cuvette pleine d'eau. Pratiquement, on établit une différence de 3 à 4 degrés entre les deux thermomètres. Les pièces séjournent dans ces conditions de vingt-quatre à quarante-huit heures. C'est seulement vers 1849 que ce traitement méthodique des mordants a été inauguré. Auparavant, on se contentait d'étendre les tissus dans de grandes pièces non chauffées, où l'humidité était répartie fort inégalement, de sorte que les variations atmosphériques déterminaient une fixation peu régulière des mordants. Les pièces imprimées restaient plusieurs jours, quelquefois dix, dans ces étendages primitifs.

Un peu plus tard, Walter Crum imagina l'*oxydation continue*. C'est une chambre garnie de roulettes horizontales, sur lesquelles passent les pièces, et où l'on entretient une température de 40 à 60°, et une humidité constante. La durée du passage est d'environ vingt minutes : parfois, on le répète. Depuis, vers 1874, l'industrie des toiles peintes s'est enrichie d'un nouvel appareil de petites dimensions, à marche rapide, consistant en une caisse métallique, à

doubles fonds chauffés à la vapeur, et munie intérieurement de roulettes : la vapeur y est amenée directement. La température dans la caisse est d'environ 98°, ce qui permet de fixer les mordants par un ou deux passages d'une à deux minutes. Le débit de la marchandise est réglé par un petit moteur indépendant. Cet appareil sert aussi à passer les pièces qui doivent subir un vaporisage de longue durée, enroulées en sac. Le départ de l'acide acétique, qui entre en grande quantité dans la préparation des couleurs vapeur, et le commencement de fixation de la laque colorée, permet d'enrouler, après ce passage, les pièces l'une sur l'autre, sans qu'on ait à craindre l'accident appelé *rappliage*.

On voit donc qu'actuellement les mordants à teindre se fixent souvent par l'action de la vapeur, malgré l'opinion admise autrefois que, dans ces conditions, ils sont impropres ou peu aptes à la teinture.

Les couleurs vapeur sont fixées par un vaporisage d'une durée de une à deux heures, ou plus. Les pièces sont enroulées sur elles-mêmes, et forment des poches, qu'on suspend sur des axes en bois ou en métal, à section polygonale, animés d'un mouvement de rotation, qui fait

varier d'une manière continue la position des poches dans le sens vertical. D'autres dispositions ont du reste été employées, pour suspendre les pièces dans les cuves à vaporiser. La pression de la vapeur dans celles-ci est généralement d'une atmosphère. Certains appareils construits spécialement sont à haute pression, de $1\frac{1}{2}$ à 3 atmosphères. La fixation des couleurs est très rapide dans ce cas, mais toutes ne supporteraient pas ce traitement. Enfin, on a préconisé l'introduction dans les cuves d'air chaud, qui pourrait avoir, comme oxydant, un effet utile sur certaines couleurs, telles que les noirs au campêche, les bleus de Prusse, etc.

Dans ces dernières années, la marche mécanique à la continue tend aussi pour le vaporisation à supplanter les anciennes méthodes, exigeant un personnel et une main-d'œuvre hors de rapport avec les rendements obtenus. Le principe de ces nouveaux appareils consiste dans l'emploi de deux chaînes sans fin en bronze, dont les maillons portent des tubes creux en laiton, chargés de recevoir les pièces à vaporiser. Celles-ci sont appelées par deux rouleaux en cuivre chauffés, entrent dans la cuve, et descendent verticalement d'une hauteur de quelques mètres, presque jusqu'au fond. A ce

moment, une sorte de taquet vient presser à la fois sur le tissu et le premier tube en laiton : la pièce se déroule parallèlement au premier pli, en formant une poche entre le premier et le second tube. Celui-ci vient à son tour automatiquement jouer le rôle du premier, et ainsi de suite. L'ensemble des plis verticaux se déplace parallèlement à eux-mêmes, jusqu'à la sortie de la cuve, dans un intervalle de temps variable avec la vitesse, qu'on peut régler à volonté. Ce système est surtout employé dans les pays de grande production comme l'Angleterre, les États-Unis, et la Russie.

Quand les couleurs peuvent dégager au vaporisation des vapeurs acides, capables d'attaquer le tissu, comme les noirs d'aniline par exemple, les pièces sont au préalable passées par une caisse, dans laquelle on provoque un dégagement de gaz ammoniacal.

16. Bousage. Dégommage. — Si l'on pouvait être sûr d'avoir fixé sur l'étoffe la quantité de mordant nécessaire, pour obtenir la teinte désirée, et que de simples lavages pussent enlever l'excès du mordant et l'épaississant de la couleur, il ne resterait plus, avant la teinture, qu'à laver le tissu dans des machines appropriées. Mais malheureusement, il n'en est pas

ainsi. Le simple nettoyage à l'eau donne lieu à la production de nuances râclées, irrégulières, dues à l'inégale fixation du mordant, et à l'altération des blancs. Des particules du mordant mal fixé se détachent et viennent se porter sur les places, qui, réservées par la gravure, devraient rester blanches. On a remédié aux inconvénients des simples lavages à l'eau par l'emploi de certains bains chauds, tels que ceux de bouse de vache, de sels à bouser (phosphates et arséniates de chaux ou de potasse), de silicate de soude, de craie, etc. Le passage des tissus dans ces bains constitue l'opération du *bousage* ou du *dégommage*. Il est probable que l'introduction de la bouse s'est produite par analogie avec l'emploi du crottin de mouton, dont on faisait usage pour la fabrication du rouge turc, dans le but de rendre le coton plus apte à attirer les matières colorantes. Quoiqu'il en soit, elle a été un progrès, surtout depuis les recherches de D. Koechlin, qui a déterminé les meilleures conditions de son emploi. D'après cet éminent praticien, l'opération du bousage a pour but : 1° de déterminer l'entière combinaison des sous-sels d'alumine et de fer avec l'étoffe, en s'emparant de l'acide acétique non entièrement volatilisé, pendant la dessicca-

tion et l'aération ; 2° de dissoudre et d'éliminer la majeure partie des substances ayant servi à épaissir et colorer le mordant ; 3° de séparer de l'étoffe les parties du mordant non combiné ; 4° d'empêcher par la nature des substances qui composent la bouse, que le mordant non combiné, ainsi que l'acétate d'alumine ou de fer, dont le bain finit par être chargé, ne se portent sur les parties blanches. Les effets de la bouse sont intimement liés à la nature des éléments, qui entrent dans sa composition ; albuminoïdes, phosphates, acides gras, etc., qui précipitent ou saturent les mordants. L'emploi de cet ingrédient tend du reste à disparaître et à céder le pas aux produits chimiques proprement dits, tels que les phosphates, arséniate, silicates, etc., dont la composition et les propriétés connues permettent des dosages appropriés. Le silicate de soude a été introduit en 1852, dans l'industrie des toiles peintes, pour remplacer la bouse de vache.

17. Teinture. Finissage. — Après le dégomme et les lavages subséquents, les pièces entrent en teinture. Sur le tourniquet de la cuve à teinture, on place le nombre voulu de pièces et on en réunit les deux extrémités, de manière à former autant de bandes sans fin, ou

de boyaux, qu'il y a de compartiments dans la cuve. Il existe aussi des cuves à spirale, où les pièces sont attachées l'une à l'autre, et passent chacune dans tous les compartiments de la cuve. Enfin, la teinture au large se fait au moyen des *jiggers*, ou cuves munies de roulettes. La pièce, enroulée à une des extrémités de la cuve, se déroule, la traverse et s'enroule à l'autre extrémité. Un mécanisme spécial permet de renverser le mouvement. Tous ces systèmes de cuves sont chauffés à la vapeur. La durée d'une teinture varie avec la nature de la matière colorante employée et avec le mordant : l'opération se fait en chauffant graduellement le bain, quelquefois jusqu'à l'ébullition. Comme limites de temps, on peut indiquer une à deux heures. Les opérations de nettoyage et d'avi-vage, qui suivent la teinture, comprennent des lavages, passages en son, savonnages, etc. ; pour les articles vapeur, passages en craie, en émétique, en bichromate, etc., lavages et savonnages. La tendance toujours croissante à simplifier la main-d'œuvre a fait adopter pour les savonnages des appareils continus au large. Une dernière opération, qui a pour but de blanchir complètement les parties non mordancées constitue le *chlorage*. Il consiste à im-

prégnier les pièces d'une solution très faible d'hypochlorite de chaux ou de soude, et à les faire passer au large, soit dans une grande caisse, où arrive de la vapeur d'eau, soit sur des tambours en cuivre, chauffés à la vapeur. Le chlorage, qui remplace si avantageusement, au point de vue du blanc et de la rapidité d'exécution, l'ancienne exposition sur pré, a été employé pour la première fois à Mulhouse en 1847.

18. Épaississants. — La fixation des mordants imprimés dépend, pour une large part, de l'épaississant employé à la confection de la couleur. On entend par *épaississants*, des corps capables de donner assez de viscosité et de corps à la partie liquide d'une couleur, pour que celle-ci ne s'étende pas, en subissant la force d'attraction capillaire du tissu, et, une fois séchée, reproduise, sans coulage ni bavure, les formes du rouleau gravé, avec la précision absolue de leurs contours. Ces corps appartiennent par leur composition à la classe des substances hydrocarbonées : leur formule est la même que celle de la cellulose, et leurs propriétés chimiques sont aussi très voisines de celles de ce corps. Les principaux épaississants végétaux, servant dans l'impression des tissus, sont : l'amidon, la farine, diverses variétés d'amidon

désagrégé et rendu soluble par la torréfaction, telles que l'amidon grillé, le léiogomme ou féculé grillé, la dextrine, etc., les gommes proprement dites, arabe et du Sénégal, gomme adragante, etc. La féculé de pommes de terre n'est employée que pour les apprêts, car elle épaisit mal les couleurs.

Deux mordants de même densité, mais épaisis avec des substances différentes, donnent des teintes, dont l'intensité varie, suivant la nature de l'épaississant. Un mordant épaisi à l'amidon se combine plus facilement à l'étoffe et fournit des teintes plus foncées, que le même mordant épaisi à la gomme : mais pour certaines couleurs, celle-ci est préférable, parce qu'elle communique aux nuances plus de transparence. Si l'on donne beaucoup de consistance à un mordant au moyen d'une forte proportion de gomme, celle-ci dessèche trop vite et le mordant ne se combine que peu à l'étoffe : on peut, au contraire, augmenter sans crainte la consistance d'une couleur à l'amidon ou à la farine. Un mordant fort et acide ne s'épaisit pas facilement à l'amidon, et la couleur se liquéfie rapidement : il est préférable d'employer dans ce cas de la gomme ou de l'amidon grillé. Ces exemples suffisent pour montrer l'influence de

l'épaississant sur la fixation des mordants : les mêmes considérations s'appliquent aux couleurs vapeur, qui renferment ensemble le mordant et la matière colorante. Les couleurs alcalines, soude caustique ou aluminate de soude, s'épaississent à l'amidon grillé. Depuis quelques années, un épaississant très en vogue pour cet usage, est le *britishgum*, qui provient de l'amidon de maïs, plus ou moins fortement grillé. Parmi les corps nouveaux, destinés à l'épaississage des couleurs, nous signalerons l'*amidon soluble*, obtenu en traitant l'amidon et la fécule par l'acide sulfureux, sous pression et à haute température. Suivant le degré de la transformation, le produit obtenu est plus ou moins soluble dans l'eau froide, mais il l'est complètement dans l'eau chaude.

Les gommes de l'Inde, à la suite des événements du Soudan, ont paru à la fin de 1884 sur le marché européen, où elles venaient faire concurrence aux gommes d'Égypte et du Sénégal, sur lesquelles se manifestait déjà une hausse considérable. Celle-ci ne fit que s'accroître, car le prix de ces dernières a quadruplé de 1882 à 1889. Malheureusement, les gommes de l'Inde, assez blanches et transparentes, n'ont qu'une faible solubilité, même à chaud. Dans

l'eau froide, elles se gonflent, sans se dissoudre et produisent un mucilage gélatineux, dépourvu de viscosité, comme la gomme de cerisier. M. J. Meyer a réussi à dissoudre ces gommes, en les chauffant avec de l'eau, dans un autoclave et à la pression de un kilogramme. Actuellement la gomme d'Inde vaut 70 francs les 100 kilogrammes et la gomme Sénégal est revenue au prix normal de 110 francs.

CHAPITRE IV

GARANÇE ET SES SUBSTITUTS ARTIFICIELS

De toutes les matières colorantes naturelles, la garance est celle qui, par l'éclat et la solidité de ses nuances, ainsi que par la généralité de son emploi, a joué le rôle le plus important, jusqu'à la découverte de l'alizarine artificielle. (1869). A l'heure actuelle, ce rôle n'est presque plus qu'un souvenir, et bientôt la précieuse rubiacée n'aura plus que l'intérêt, qui s'attache à un brillant passé. En 1865, le département de Vaucluse cultivait une surface d'environ 1400 hectares, produisant plus de trente millions de kilogrammes de garance. En 1876, ce chiffre était tombé à 500 hectares. Aujourd'hui, la culture de cette plante a été abandonnée et

remplacée par celle de la vigne, bien qu'en France le drap de soldat continue à être teint en rouge avec la garance : celle-ci provient de Hollande et du Levant.

19. Corps renfermés dans la garance. —

La nature et la constitution des matières colorantes, qui se trouvent dans la garance, ont été établies par MM. Schützenberger et Rosenstiehl. L'étude de leurs propriétés tinctoriales a été traitée à fond par ce dernier savant dans un travail qui date de 1875. Nous reproduirons les points principaux de ces recherches, tant pour l'intérêt qu'elles présentent, que pour la comparaison à établir avec les matières colorantes artificielles, qui accompagnent l'alizarine, ou dont la fabrication est parallèle. Les corps renfermés dans la garance sont au nombre de six :

1 ^o Alizarine	$C^{14}H^8O^4$
2 ^o Purpuroxanthine	$C^{14}H^8O^4$
3 ^o Purpurine	$C^{14}H^8O^5$
4 ^o Purpurine hydratée	$C^{14}H^8O^5 + H^2O$
5 ^o Pseudo-purpurine	$C^{14}H^8O^5.CO^2$
6 ^o Acide purpuro-xantho-carbonique	$C^{14}H^8O^4.CO^2$

Ces pigments comprennent donc deux dioxyanthraquinones, une trioxyanthraquinone, celle-ci à l'état d'hydrate, et deux corps qui, par départ de CO^2 , reproduisent la purpurine et la

purpuroxanthine. Quel est leur rôle respectif au point de vue de la teinture ? La purpuroxanthine, dont les deux hydroxyles sont en méta, ne teint pas les mordants : nous avons vu qu'en général ils doivent être en ortho, pour que le colorant tire sur mordants. L'alizarine ne sature pas seule les mordants de fer et d'alumine : pour arriver à la saturation, il faut la présence d'un peu de carbonate de chaux. En présence de l'eau calcaire, l'alizarine se comporte d'une manière caractéristique. A froid, les deux substances agissent lentement l'une sur l'autre : à chaud, l'acide carbonique est partiellement déplacé, et la laque d'alizarine formée colore le liquide en violet. A l'ébullition, la laque calcaire se sépare sous forme d'un précipité très ténu, qui ne teint plus à moins qu'on ne le redissolve dans l'acide carbonique. Ce dernier agent joue donc un rôle important dans le garançage. Le rendement maximum est atteint, quand le bain contient un équivalent de sel calcaire, pour un équivalent de matière colorante. La purpurine, au contraire, teint facilement les mordants dans l'eau distillée. L'acide carbonique n'agit que lentement sur sa laque calcaire. Sous l'influence de l'eau bouillante, ou mieux du savon, les nuances que prennent les mordants d'alumine subissent un virage remar-

quable : elles perdent leur ton violacé. Cette transformation serait due au passage de la purpurine à l'état de purpurine hydratée, qui seule existerait sur les tissus ayant subi l'avivage.

La pseudo-purpurine ne teint les mordants que dans l'eau distillée. Les passages en bain de savon dégradent rapidement les nuances. La présence du bicarbonate de chaux est toujours nuisible. Quand la quantité de chaux correspond à une laque monocalcique, toute la pseudo-purpurine est précipitée sous forme de laque, sur laquelle l'acide carbonique est sans action. Lorsqu'on teint en garance d'Avignon, qui contient du carbonate de chaux, la pseudo-purpurine reste dans le résidu, combinée à la chaux. Avec la garance d'Alsace, qui n'est pas calcaire, la laque qui se forme sur le tissu renferme beaucoup de pseudo-purpurine, et ne résiste, ni au savon, ni à la lumière. Les couleurs obtenues sont au contraire solides, si l'on a ajouté préalablement de la craie à cette garance. Si la craie a été employée en excès, il se précipite en même temps que la pseudo-purpurine une certaine proportion d'alizarine et de purpurine. La présence de ces matières colorantes a été longtemps méconnue, et on les perdait jusqu'en 1843, époque de laquelle date la découverte du *garanceux*. Celui-

ci se prépare par l'action de l'acide sulfurique sur les résidus de teinture, dans lesquels la matière colorante régénérée est transformée surtout en purpurine. La pseudo-purpurine se change du reste facilement en purpurine dans beaucoup de circonstances, et en particulier par l'ébullition avec l'eau ou l'acide sulfurique étendu.

L'alizarine seule produit de beaux violets avec les mordants de fer. Plus un dérivé de la garance renferme de purpurine libre, moins il est apte à produire des violets. Telle est la *garancine*, (traitement de la garance, préalablement lavée, par l'eau acidulée bouillante), qui, sous ce rapport, est bien inférieure à la *fleur de garance*, (racines soumises à la fermentation, et débarrassées des matières pectiques), qui contient encore la pseudo-purpurine, sous forme de laque calcaire insoluble. Dans la *garancine* la pseudo-purpurine a passé à l'état de purpurine libre, avec un gain de matière colorante de 70 à 80 %.

Pour les violets, on choisira donc de préférence la fleur de garance, ou un extrait, riche en alizarine : ou bien on se mettra à l'abri de l'action de la purpurine, par une addition convenable de craie, en sacrifiant une partie du colorant. L'alizarine commerciale, connue sous le nom de *pinkoffine*, provenant de l'action de la vapeur d'eau

surchauffée à 150° sur la garance, ne renferme plus de purpurine, par suite de ce traitement et c'est à l'absence de ce produit qu'elle doit de fournir des violets d'une beauté remarquable.

Les rouges et roses exigent le concours de l'alizarine et de la purpurine. Un beau rouge garancé correspond à une proportion d'environ une molécule d'alizarine, pour une molécule de purpurine. L'acide carbonique dissous dans l'eau du bain de teinture joue un rôle important en s'opposant à la formation des laques calcaires d'alizarine, de purpurine ou de pseudo-purpurine. On s'explique ainsi, qu'on ne puisse faire deux teintures consécutives dans le même bain, même en le renforçant avec des quantités convenables de garance et de craie. Cet inconvénient disparaît par la substitution au carbonate de l'acétate de chaux, qui s'emploie aujourd'hui couramment pour la teinture avec l'alizarine artificielle et ses congénères.

20. Extraits de garance. — L'emploi de la garance ou de ses dérivés présente de graves inconvénients, provenant en partie des substances étrangères, qui accompagnent la matière colorante. Au sortir du bain de teinture, les rouges, les roses et les violets sont fortement ternis, parce que l'oxyde métallique a non seulement

fixé l'alizarine et la purpurine, mais encore des matières jaunes et fauves. Ces mêmes principes se sont également attachés aux parties blanches réservées par l'impression. Il est donc indispensable de donner, après la teinture, une série d'opérations pour aviver les nuances, opérations multiples et coûteuses. De plus, une partie seulement des colorants renfermés dans la garance se trouve utilisé en teinture.

Pour toutes ces raisons, l'idée de débarrasser la garance de toutes les substances étrangères, nuisibles ou inutiles, a dû préoccuper de bonne heure les industriels qui emploient cette matière colorante. Nous donnerons quelques indications sur la préparation des principaux extraits employés industriellement.

L'extrait de garance Schaaf et Lauth se prépare au moyen d'un procédé fort élégant, imaginé par E. Kopp en 1856, et basé sur cette observation, qu'une solution d'acide sulfureux dissout, sans les modifier, les glucosides de l'alizarine et de la purpurine. On fait macérer une douzaine d'heures la garance avec une solution faible d'acide sulfureux, additionnée d'un millième d'acide chlorhydrique, destiné à décomposer les carbonates de chaux et de magnésie, contenus dans la racine. Cette opération est répétée

trois fois. On ajoute au liquide 3 % d'acide sulfurique et on chauffe vers 50°. Il se dépose des flocons rouges, qui, lavés et séchés, constituent la *purpurine commerciale*. Le liquide clair est chauffé à l'ébullition deux heures : refroidi, il abandonne un dépôt vert foncé, qui, après lavage et dissication, est livré au commerce sous le nom d'*alizarine verte*. Des traitements ultérieurs permettent de purifier ce produit.

L'extrait Pernod s'obtient en épuisant la garancine par des lavages méthodiques avec de l'eau bouillante, additionnée de cinq millièmes d'acide sulfurique. Par refroidissement, il se forme un précipité rouge orangé, qu'on lave, jusqu'à ce qu'il soit parfaitement exempt d'acide. On le traite ensuite dans un appareil spécial par de l'alcool bouillant : la solution alcoolique de matière colorante est mélangée avec le quart de son volume d'eau et distillée dans une cornue, pour recueillir l'alcool. Le résidu est jeté sur filtre et lavé à l'eau.

Ces extraits, surtout à cause de leur prix élevé, n'ont pas répondu à l'attente générale au point de vue des services qu'on en attendait pour la teinture. Mais ils ont été largement employés en impression pour couleurs vapeur, et la maison Scheurer-Rott de Thann a été la première à

les appliquer avec succès vers 1866. On peut se rendre compte de l'importance de cette application, en comparant la simplicité du procédé d'impression directe (impression, vaporisage, lavage et savonnage), avec la série des manipulations (impression du mordant, exposition à la chambre chaude, bousage, teinture, lavage, savonnages, avivages, etc.), que nécessite par l'ancienne méthode, la production d'un genre garancé.

Un des plus grands services rendus par les extraits de garance est d'avoir amené l'usage des mordants de chrome qui, seuls permettent d'obtenir de beaux puces au vaporisage. Le mélange de mordants de fer et d'alumine, qui en teinture fournit les puces garancés, s'applique mal aux couleurs vapeur et donne difficilement de belles teintes. L'usage des mordants de chrome, acclimaté par cette première application, s'est étendu rapidement à nombre d'autres matières colorantes solides, dont la découverte a suivi celle de l'alizarine artificielle, et qui, sans cet heureux auxiliaire, seraient probablement restées sans emploi. Les extraits de garance à leur tour ont dû peu à peu céder le pas à d'autres matières colorantes : ils sont certainement destinés à disparaître. Néanmoins, quelques maisons en em-

ploient encore certaines quantités, pour la production des puces et grenats nourris, dans des dessins meublés riches.

21. Alizarine artificielle. — Nous avons vu que les matières colorantes effectives de la garance se réduisaient à deux, l'alizarine et la purpurine : la première seule donnant avec les mordants de fer de beaux violets, un mélange des deux produisant les rouges et les roses avec les mordants d'alumine et les puces avec les mordants de chrome.

Quelles sont les matières colorantes artificielles que la synthèse de l'alizarine a fait éclore, pour remplacer celles de la garance ?

L'alizarine artificielle date de 1868, mais ne fut produite industriellement qu'en 1869, en fondant l'antraquinone monosulfonée avec des alcalis caustiques : c'est une dioxyanthroquinone. En variant les proportions d'acide sulfurique et la durée du traitement, il se formait une certaine proportion d'antraquinones disulfonées. Aussi, dès les premiers temps de la fabrication, voit-on paraître des alizarines dites *pour rouge*, mélanges en proportions variables d'alizarine et de deux corps nouveaux, provenant de la fusion avec les alcalis de deux acides disulfonanthraquinoniques, α et β , qui se forment con-

curremment dans le traitement de l'antraquinone par l'acide sulfurique. Avec les progrès de la fabrication, les sels de soude de ces deux acides purent être séparés, en se basant sur leur inégale solubilité et les matières colorantes correspondantes être préparées isolément. Le dérivé β donne naissance à une trioxyantraquinone, appelé *anthrapurpurine* : le dérivé α , à la *flavopurpurine*. La constitution de ces deux matières colorantes a été établie en 1873 et 1876. Peu d'années après, à une époque où l'emploi des alizarines artificielles avait déjà pris un large essor, le fabricant de toiles peintes et le teinturier avaient donc à leur disposition les trois corps : alizarine, anthrapurpurine et flavopurpurine, dont les deux derniers ne se trouvent pas dans la garance, et qui, en principe, doivent équivaloir à la purpurine.

Quelles sont, au point de vue tinctorial, les propriétés de ces deux nouvelles matières colorantes ? Avec les mordants d'alumine elles donnent des roses jaunâtres, que la présence d'alizarine peut amender, et de forts beaux rouges, mais dont le ton écarlate diffère de l'ancien rouge à proportions égales d'alizarine et de purpurine, à ton carminé. Les violets ont une mauvaise nuance gris violacé : les puces, soit au fer et à

l'alumine, soit au chrome, manquent d'éclat et de fond. En résumé, l'alizarine seule donnant de beaux violets, la disparition de la purpurine ne se faisait réellement sentir d'une manière regrettable que pour la production des nuances puce et grenat. Or, quelques années auparavant (1874) M. F. de Lalande avait fait la synthèse de la purpurine, en oxydant l'alizarine en solution sulfurique, au moyen de l'acide arsénique ou du bioxyde de manganèse. Il semblait donc que ce procédé, qui est pratique, dût s'imposer. Par une fatalité inconcevable, cette fabrication ne s'est pas établie industriellement d'une manière suivie.

Il est certain que, depuis le remplacement des matières colorantes de la garance, par le trio, alizarine, anthrapurpurine et flavopurpurine, la nuance des rouges et des roses couramment employés a subi une modification très sensible, mais à laquelle, par degrés, l'œil du fabricant et de l'acheteur a fini par s'accommoder. La facilité et la sûreté dans l'emploi de ces nouvelles matières colorantes, ont puissamment aidé à cette véritable révolution dans l'art de l'indienne, et imposé silence aux objections puisées dans le long et brillant passé de la garance. Le bon marché des alizarines artificielles a été aussi une des

causes les plus actives de leur succès. A la création de cette nouvelle industrie, le kilogramme d'alizarine 10 ‰, se vendait de 25 à 30 francs. Aujourd'hui (1894), l'alizarine de première qualité ne vaut plus qu'environ 1 franc le kilogramme 10 ‰. Quant à la production, elle n'a fait que suivre une marche ascendante. De 1 000^{kg} en 1869, elle s'était élevée en 1890 à 24 000 000^{kg} à 10 ‰. L'Allemagne compte sept fabriques en activité, l'Angleterre trois. Les $\frac{5}{6}$ environ de la production totale proviennent de l'Allemagne, pays d'origine de cette industrie.

22. Matières colorantes de la série de l'anthracène. — La découverte de l'alizarine artificielle, de l'antra et de la flavopurpurine, a été suivie à bref délai de celle de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène, dont certaines présentent, surtout pour les couleurs vapeur, un réel intérêt. Ce sont d'abord, par ordre de dates, l'orange et le bleu d'alizarine. L'orange d'alizarine, ou β -mononitroalizarine, découverte en 1874, est un isomère de l' α -mononitroalizarine de Perkin, qui, elle, n'a pas trouvé d'emploi direct comme matière colorante. Avec les mordants d'alumine, elle donne un bel orange, avec ceux de chrome un grenat. Les teintures sont très solides, résistent au savon, à

l'avivage et au chlore, comme les rouges d'alizarine.

Le bleu d'alizarine, découvert en 1877, se prépare en chauffant un mélange de β -nitroalizarine, de glycérine et d'acide sulfurique. Cette réaction a été l'origine du procédé général de préparation des quinoléines, dû à M. Skraup, après que M. Græbe eût montré dans un savant travail que le bleu d'alizarine est une dioxyanthraquinone-quinoléine. Cette matière colorante donne des nuances violettes avec l'alumine, bleues verdâtre avec le fer, bleues avec le chrome et le nickel. Ce dernier métal donne la nuance bleue la plus pure. Le bleu d'alizarine forme avec les bisulfites alcalins une combinaison soluble dans l'eau, tout comme la céruléine, pour qui cette propriété avait été établie antérieurement. Sous cette forme, le bleu d'alizarine s'emploie beaucoup en couleurs vapeur, soit à l'acétate de chrome, soit à l'acétate de nickel : l'addition d'acétates de chaux ou de magnésie est avantageuse. En mélange avec des éléments rouge et jaune, tels que l'alizarine et la graine de Perse, il fournit des nuances grises d'une grande pureté.

Traité par l'acide sulfurique renfermant une certaine proportion d'anhydride, le bleu d'aliza-

rine se transforme en deux nouvelles couleurs, l'une à nuance bleu indigo, l'autre d'un vert bleuâtre, se combinant aux bisulfites alcalins, et s'appliquant sur coton et sur laine, avec les mordants de chrome (1888).

L'action de l'acide fumant, riche en anhydride (70 à 80 %) sur l'alizarine, la purpurine, la xanthopurpurine, etc., a donné naissance dans ces dernières années (1890), à une série de matières colorantes nouvelles, désignées sous le nom générique de *Bordeaux*, en raison des nuances qu'elles donnent avec les mordants usuels d'alumine, de fer et de chrome. Ce sont des tétraoxyanthraquinones, dont les hydroxyles sont répartis dans les deux noyaux beuzéniques. L'oxydation des bordeaux d'alizarine donne naissance à la *cyanine d'alizarine R*, dont les nuances avec les mordants parcourent la gamme des bleus. L'action de l'acide sulfurique riche en anhydride, sur le bordeaux d'alizarine, ou de l'anhydride sulfurique sur l'anthraquinone, fournit la *cyanine d'alizarine G*. Ces cyanines sont probablement des pentaoxyanthraquinones.

D'autres corps de la série de l'anthracène, connus depuis longtemps, ont été exhumés et ont revu le jour, comme matières colorantes : tels sont, le marron d'alizarine ou α -amidoaliza-

rine, le brun d'anthracène ou anthragallol. Enfin, des oxycétones, plus simples que les dérivés de l'anthraquinone, ont fait leur apparition, comme suite logique d'une série de travaux sur cette classe de corps. Nous citerons notamment les *jaunes d'alizarine A et C*, qui sont simplement la trioxybenzophénone (1, 2, 3) et la gallacétophénone (1, 2, 3). Toutes ces matières colorantes se fixent sur les mordants, soit par teinture, soit en couleurs vapeur, à la manière des dérivés hydroxylés de l'anthraquinone (1).

23. Rouge Turc. — D'après J. B. Dumas, on fait remonter à la plus haute antiquité la connaissance des procédés très compliqués qui sont nécessaires pour obtenir ce rouge, car on admet qu'à l'époque des conquêtes d'Alexandre, ils étaient déjà connus et pratiqués des teinturiers de l'Inde : de là le nom de rouge des Indes, sous lequel on désigne souvent cette couleur.

(1) Nous n'aurions garde d'omettre d'autres colorants, qui, par leur solidité et leur mode d'application, au moyen des mordants de chrome, présentent beaucoup d'analogie avec les dérivés de l'anthracène. Ce sont la céruléine, la galloxyaniline, qui donnent des verts et des violets, et le noir d'alizarine : ce dernier est la dioxy-naphtoquinone ou naphthazarine de Roussin, reparaisant sous forme de combinaison bisulfite.

Les Levantins eurent à leur tour une connaissance très complète de ces procédés, et ils ont fourni pendant longtemps le coton rouge au commerce d'Europe : de là le nom de rouge turc et de rouge d'Andrinople, qu'il porte encore aujourd'hui. L'introduction de ces procédés en Europe remonte à 1747. Le rouge turc possède une intensité de ton et une vivacité, dont on ne saurait approcher à l'aide des autres procédés de garançage : mais en outre, il jouit de la propriété de résister bien mieux à l'action des acides, des alcalis, du chlore et du savon.

Cette fabrication, tant de fois séculaire, a subi des modifications profondes depuis la découverte et l'introduction de l'alizarine industrielle dans l'industrie. Elles n'ont affecté tout d'abord que le principe colorant, sans rien changer aux opérations consacrées par un long usage. Nous donnerons quelques indications sur les procédés de rouge turc, où la garance a fait place à l'alizarine artificielle, en les désignant sous le nom d'*anciens procédés de rouge turc sans garance*. Quelques années plus tard, à la substitution de la matière colorante, venait s'ajouter une transformation complète, dans les procédés d'huilage, qui constituent la base du rouge turc. Nous

décrivons ce procédé sous la rubrique de *nouveau procédé de rouge turc*.

Ancien procédé de rouge turc sans garance.—

Voici un tableau de la série des opérations usitées :

1° Décreusage de la toile dans une dissolution de carbonate de soude 6 à 8 heures ;

2° premier huilage, au moyen d'une émulsion d'huile tournante et de carbonate de soude. Cette opération se répète de sept à huit fois. Après chaque huilage, l'étoffe est soumise à un séchage intermédiaire à la température de 40°. Repos plus ou moins prolongé ;

3° dégraissage (immersion à deux reprises pendant 24 heures, dans une solution de carbonate de potasse à 2°) ;

4° engallage. (Cette opération a pour but de favoriser la précipitation de l'alumine sur la fibre. Elle est inutile, si on prend la précaution de saturer préalablement l'alun, qui sert au mordantage) ;

5° alunage ou mordantage en alun ;

6° dégomme en craie ;

7° teinture en alizarine pour rouge, en présence d'acétate de calcium ;

8° premier avivage en chaudière close sous pression, dans un bain de carbonate de potasse et de savon ;

9° deuxième avivage sous pression, en savon et deutochlorure d'étain.

Ce dernier traitement se répète deux ou trois fois.

Nous ne saurions entrer dans le détail de ces opérations, qu'on trouvera, ainsi que la discussion des théories du rouge ture, dans les ouvrages spéciaux. Leur seule énumération suffit à donner une idée de leur longueur et de leur complication.

Une sérieuse amélioration a été apportée à ce procédé, en ce qui concerne l'huilage des pièces. Dans le procédé, dit *de Steiner*, du nom de son inventeur, l'huile est donnée en une seule opération. A cet effet, les pièces sont passées au large, dans un bain d'huile chauffé à 110°, et exprimées entre deux rouleaux métalliques. On les porte dans un étendage, dont la température est amenée aussi rapidement que possible à 70° : on la maintient deux heures à ce degré. Les pièces sont ensuite passées dans un bain de carbonate de soude à 3° B^é, et suspendues deux heures dans un étendage à 70-75°. Cette opération se répète sept fois. Les pièces séchées sont dégommees dans un bain faible de carbonate de soude, chauffé à 40°. Les autres opérations, mordantage, teinture, etc., ne présentent rien de par-

ticulier. Cette méthode, intermédiaire entre l'ancien et le nouveau procédé de rouge turc, donne un rouge d'un brillant et d'une intensité exceptionnels, et supérieur, si c'est possible, à celui qu'on obtient avec l'ancien procédé.

Nouveau procédé de rouge turc. — Ce qui caractérise ce procédé, c'est non seulement le remplacement de la garance par l'alizarine artificielle, mais encore celui des émulsions alcalines d'huile tournante, par des corps gras solubles dans l'eau, désignés sous le nom d'huiles pour rouge, de sulfoléates, de sulforicines, etc. Ces corps se préparent par l'action de l'acide sulfurique concentré sur les huiles d'olive, de ricin, etc.

Nous reviendrons plus loin sur leur préparation, leurs propriétés et leur constitution. Enfin l'intervention du vaporisage dans le nouveau procédé constitue le troisième point important de cette fabrication.

L'ouvrage de Runge (*Farbenchemie*, 1^{re} partie, 1834), renferme déjà des détails assez curieux sur la transformation que subit l'huile d'olive par l'action de l'acide sulfurique, et sur l'emploi éventuel de l'acide sulfoléique pour la teinture du rouge turc. Une dissolution de cet acide dans la potasse servait à imbiber le co-

ton, qu'on exprimait légèrement. On le suspendait quelques jours à l'air, puis on le rinçait et on le séchait. On procédait alors au mordantage en alumine, au nettoyage et à la teinture. Le rouge garancé, ainsi obtenu, se rapproche considérablement du rouge turc, puisqu'il supporte un savon bouillant beaucoup mieux que le rouge garancé ordinaire.

L'ouvrage de M. Schutzenberger sur les matières colorantes (1864) parle de l'emploi des acides gras sulfoconjugués pour la fixation des couleurs d'aniline, mais sans entrer dans aucun détail sur cette application.

En 1867, la maison Braun et Cordier de Rouen, exposait des rouges turcs fabriqués en cinq jours, délai très court, si on le compare au temps que nécessite l'ancienne fabrication du rouge turc. Les pièces étaient foulardées en aluminat de soude, dégommees en chlorhydrate d'ammoniaque, teintées en garancine, foulardées en bain gras, séchées et vaporisées une heure : puis, on les avivait comme à l'ordinaire. Le bain gras se préparait en traitant l'huile d'olive par l'acide nitrique (Persoz, t. III, p. 451). C'est la première fois que mention est faite de l'emploi du vaporisage dans ce genre de fabrication.

En 1868, la maison Weiss-Friess, de Kin-

gersheim (Alsace) employait l'acide sulfoléique. La maison Gros Roman de Wesserling, imprimait depuis 1869 ses beaux meubles à la main, sur tissus foulardés au préalable en acide sulfoléique, ce qui permettait d'imprimer toutes les couleurs sur table. Il suffisait en effet de vaporiser et de laver les pièces, pour obtenir des rouges et des roses aux extraits de garance, plus beaux que les anciens rouges et roses par teinture, produits à grand renfort d'acidulages et de savonnages. C'est dans cette maison que, vers 1874, M. Horace Koechlin institua une méthode complète de fabrication rapide du rouge turec, basée sur l'emploi de l'alizarine artificielle et de l'acide sulfoléique, combiné au vaporisage. Ce procédé, importé en Angleterre, en revint et se répandit sur le continent, avec quelques modifications. Mais, quelles que soient les revendications pour la préparation ou l'emploi plus ou moins secret des huiles traitées par l'acide sulfurique, l'origine du nouveau procédé, complet et pratique, est bien celle que nous indiquons. Le procédé primitif peut se résumer ainsi :

1° Impression ou foulardage d'un mordant d'alumine qu'on fixe et nettoie à la manière ordinaire ;

2° teinture en alizarine pour rouge, avec addition d'acétate de chaux ;

3° foulardage en sulfoléate alcalin, et séchage ;

4° vaporisage ;

5° avivage et savonnages.

Actuellement, le procédé employé pour la fixation du mordant, est en quelque sorte calqué sur celui de l'ancien rouge turc, c'est-à-dire qu'on imprègne d'abord le tissu du corps gras. On sèche, vaporise et passe dans un sel d'alumine (acétate ou sulfate basique). Après dégommeage, on teint et vaporise. Un des perfectionnements les plus saillants nous est venu d'Angleterre. Comme l'huile de ricin arrive dans ce pays à bien meilleur compte que l'huile d'olive, c'est à elle qu'on eut recours pour fabriquer les huiles pour rouge. Par un heureux hasard, le produit obtenu jouissait de propriétés particulières, entre autres de pouvoir être, avec certaines précautions, introduit dans le bain de teinture : ce qui permet d'économiser l'opération du placage en huile, qui suit généralement la teinture. D'après M. H. Koechlin, en ajoutant au bain de teinture de l'hydrate de bioxyde d'étain, préparé en précipitant le nitromuriate d'étain, par le carbonate de soude, on

est dispensé des avivages au savon sous pression.

Il est facile, en additionnant la durée des différentes opérations, de vérifier qu'avec ce nouveau procédé, on pourrait fabriquer des pièces de rouge ture en une seule journée. Quand on songe aux quelques semaines que nécessitait l'ancien procédé, on peut juger du progrès accompli. Dans certains cas, on peut même réduire encore ce temps, en abrégant considérablement la durée de la teinture. Cette modification n'est pas applicable aux pièces de rouge uni, mais aux genres fond noir d'aniline, ou bleu indigo du procédé Schlieper et Baum, dans lesquels la gravure réserve des dessins qui doivent sortir en rouge ; les inégalités de la teinture y sont peu sensibles. Les pièces passent alors au large, en trois à quatre minutes, dans une cuve montée avec de l'alizarine et de l'eau de chaux, la température du bain étant d'environ 98°. Il est à remarquer que la teinture se fait en milieu fortement alcalin.

24. Huiles pour rouge. — On appelle communément acide sulfoléique le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'oléine ou l'acide oléique, et acide sulforicinique le produit dérivé de l'huile de ricin. Ces substances neutralisées

par la soude ou l'ammoniaque, sont livrés au commerce à l'état de liquides oléagineux, sous le nom de sulfoléates ou de sulforicinate, ou simplement d'*huiles pour rouge* (à la soude ou à l'ammoniaque). L'huile d'olive n'est plus employée industriellement à cause de son prix trop élevé, et parce qu'à côté de l'oléine elle renferme de la margarine, de la stéarine et de la palmitine, qui sont plutôt nuisibles. Les huiles de coco et de coton, quelquefois employées, sont d'un usage peu général.

La constitution des huiles pour rouge, qui a donné naissance à de nombreux travaux, est bien établie depuis les dernières et récentes recherches de M. Paul Juillard et de M. Scheurer-Kestner (1891-1892). Nous examinerons en particulier les dérivés de l'acide ricinique et de l'huile de ricin, et comme exemple de préparation, nous donnerons celle du produit dérivé de l'huile de ricin. On introduit peu à peu 200 grammes d'acide sulfurique à 66° dans 1 kilogramme d'huile de ricin ; la température ne doit pas dépasser 30°, pendant la durée du mélange. Au bout de 48 heures, la masse brun sale est coulée dans l'eau, puis lavée deux ou trois fois avec une solution de sel marin ou de sulfate de soude, à environ 5 0/0. Les eaux de

lavage ne renferment pas de glycérine. L'action des dissolutions salines ne se borne pas à un simple phénomène physique de séparation ; elle fait passer à l'état de sels les acides diricinoléine-sulfurique et monoricino-sulfurique. Le premier se transforme en sel neutre, le second en sel acide.

En général, qu'on opère avec l'huile de ricin ou avec l'acide ricinique, il se forme deux catégories de produits : les uns solubles dans l'eau, les autres insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'éther. L'huile pour rouge, dérivée de l'huile de ricin, contient ou peut contenir à l'état de sels les acides mono et polyriciniques, mono et polyricinosulfuriques, dans lesquels la glycérine est éliminée, et enfin de l'acide diricinoléinesulfurique, qui renferme encore le radical hydrocarboné de la glycérine. Ce dernier acide, par une action subséquente de l'acide sulfurique, peut perdre le reste de la glycérine et former l'acide diricino-sulfurique et ses homologues plus condensés. Quand cette saponification se continue, il y a élimination du groupe sulfurique, de sorte qu'il ne reste en définitive que des acides polyriciniques, exempts de soufre. Habituellement, les quantités d'acides mono et diricinosulfuriques, ricino-

léine sulfurique, mono et diriciniques, surpassent de beaucoup celles des acides plus condensés. Dans les huiles pour rouge du commerce, la partie soluble est principalement constituée par les acides monoricinosulfurique et diricinoléine-sulfurique. La partie insoluble se compose d'acides polyriciniques et de ricinoléine inaltérée.

On peut également partir de l'acide ricinique, qu'on obtient facilement en saponifiant au moyen des alcalis l'huile de ricin, formée en presque totalité de ricinoléine. Celle-ci se scinde en glycérine et acide ricinique, qui est à la fois un acide monobasique et un alcool monoatomique. L'acide monoricinique forme avec lui-même des éthers acides, dont le premier terme est l'acide diricinique. Celui-ci, en se combinant à une nouvelle molécule d'acide ricinique donne l'acide triricinique : par des condensations successives, on obtient une série d'acides polyriciniques. Ces acides prennent naissance sous l'action de l'acide sulfurique (ou chlorhydrique) sur l'acide monoricinique, ou dérivent des acides monoricinosulfuriques et polyricinosulfuriques, par décomposition spontanée des huiles pour rouge acides. Les huiles pour rouge, préparées avec l'acide ricinique sont un

mélange des acides mono et polyriciniques et d'acides mono et polyricinosulfuriques.

Quelles sont les propriétés de ces différents corps ? Les polyricinates alcalins sont solubles dans les solutions aqueuses de monoricinate de soude. L'acide diricinique, type des acides polyriciniques, se scinde en présence de l'eau sous pression, en deux molécules d'acide ricinique : la réaction est incomplète. L'acide diricinosulfurique, type des acides polyricinosulfuriques, est saponifié par les acides dilués, à chaud, en acide sulfurique et acide diricinique. La solution aqueuse d'acide diricinoléine-sulfurique se transforme en quelques heures, entre 40 et 50°, en acide ricinique, glycérine et acide monoricinosulfurique. Additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et amenée rapidement à 90°, elle se décompose en acide sulfurique, glycérine, acide ricinique et diricinoléine.

Au sortir du bain de teinture, les rouges pour acquérir tout leur éclat, ont généralement besoin d'un vaporisage. Une ébullition prolongée avec l'eau fait acquérir à la nuance une certaine vivacité, mais sans atteindre jamais au degré que confère le vaporisage. Quel est le but et le résultat de cette opération ? Très probable-

ment, de réaliser sur la fibre une partie des transformations que peuvent subir les corps gras de l'huile pour rouge, en les ramenant aux termes simples, acide ricinique qui entre dans la composition intime de la laque, acide sulfurique qui se combine à la chaux, on donne un sous-sulfate d'alumine, glycérine, ricinoléine et acides polyriciniques, que les lavages, les savonnages et les avivages auront pour effet de dissoudre et d'éliminer.

M. Albert Scheurer a constaté qu'un chauffage à 120° avec de l'eau pure suffit pour aviver les rouges turcs, teints avec sulfoléate ou sulforicinate. Pour lui, l'avivage est la déshydratation de l'alumine unie à l'alizarine et à un corps gras. Il a en effet établi en même temps que la température, à laquelle l'eau donne à un échantillon rouge le maximum d'avivage (2 heures à 120°), est justement celle, à laquelle le mordant d'un autre échantillon, mordancé dans les mêmes conditions, mais non passé par un bain de teinture, est entièrement déshydraté. Les mordants déshydratés, ou pour mieux dire polymérisés, sont difficilement attaqués par les acides et ne possèdent plus la faculté d'attirer les matières colorantes. La laque de rouge ture, après le vaporisage, serait donc en quelque

sorte une laque saturée, incapable de transformation, et partant d'une grande solidité.

D'après M. Scheurer-Kestner, l'acide ricinique normal donne, comme avivage, des résultats différents des acides polyriciniques. La sulfonation modifie aussi les propriétés d'avivage. Le ton du rose à l'alizarine est plus bleu avec les acides polymérisés qu'avec l'acide normal. L'introduction du groupe sulfonique donne un avivage plus jaune. L'idéal serait d'avoir affaire à de l'acide normal sulfoné, tandis que dans l'huile pour rouge, on a des polymères, dont les propriétés d'avivage bleuâtre viennent détruire en partie, celles de l'avivage jaune, dû à l'introduction dans la molécule du groupe sulfonique.

CHAPITRE V

INDIGO

Cette importante matière tinctoriale était employée dans l'Inde et en Egypte, longtemps avant l'ère chrétienne. Ce n'est pourtant que depuis le seizième siècle, que l'indigo est connu d'une manière générale en Europe. Son application dans l'art de la teinture fut de plus retardée par l'opposition que lui firent tous ceux qui se livraient à la culture du pastel. Ce n'est qu'à partir de 1737, que les teinturiers français eurent le droit de se servir de l'indigo sans restrictions. Quelques années plus tard (1747), la fabrication du rouge turc était introduite en France. Les deux fabrications, les plus importantes de l'art des toiles peintes sont donc con-

temporaires. Mais, bien que la synthèse de l'indigo ait été effectuée, dans ces dernières années, par diverses méthodes, la matière colorante naturelle ne semble pas devoir, comme la garance, disparaître de sitôt devant son substitut artificiel.

25. Provenance des indigos. — Les indigos, classés d'après leur origine, se divisent en :

- 1^o Indigos d'Asie (Bengale, Java, etc.) ;
- 2^o indigos d'Afrique (Egypte, Sénégal, etc.) ;
- 3^o indigos d'Amérique (Guatémala, Mexique, Brésil, etc.).

Les trois variétés les plus estimées sont le Bengale, le Java et le Guatémala. Le premier est l'indigo par excellence, car c'est dans cette espèce, que l'on trouve les qualités les plus variées, depuis les plus belles et les plus riches, jusqu'aux plus ordinaires. Dans les meilleures sortes d'indigo, la matière colorante bleue, l'Indigotine, ne dépasse pas la proportion de 72 %.

26. Teinture en indigo. — La méthode générale employée en teinture avec l'indigo, repose sur la propriété de l'indigotine insoluble, de se transformer sous l'influence des agents réducteurs, en indigo blanc, soluble dans les bases alcalines et alcalino-terreuses, et suscep-

tible de reproduire l'indigotine par simple exposition au contact de l'air. Les fibres textiles (coton, laine), imprégnées de la dissolution alcaline d'indigo blanc, et exposées à l'air se colorent en bleu, par suite de la réoxydation de l'indigo blanc, et de la précipitation de l'indigotine, qui fait corps avec elles.

Les teinturiers donnent le nom de *cuves d'indigo*, aux dissolutions d'indigo réduit, faites dans de grandes cuves : cette expression s'applique aussi aux opérations faites en petit.

Un certain nombre de corps possèdent la propriété de réduire l'indigotine. Ce sont :

1° les métaux alcalins, qui décomposent l'eau. L'hydrogène mis en liberté se combine à l'indigotine, et l'alcali produit en même temps dissout l'indigo blanc ;

2° certains métaux et métalloïdes, en solution alcaline bouillante. Tels sont le zinc, l'étain, l'antimoine, l'aluminium et le phosphore ;

3° quelques oxydes métalliques, capables de passer à un degré supérieur d'oxydation : protoxydes de fer et d'étain ;

4° plusieurs acides capables également de se peroxyder. Les acides phosphoreux et hypophosphoreux, et surtout l'acide hydrosulfureux sont dans ce cas ;

5° certains phosphures, arséniures et sulfures, particulièrement la sulfure d'arsenic ;

6° certaines matières organiques, comme le glucose et l'acide gallique, qui ont une action réductrice en présence d'un alcali ;

7° les matières organiques, qui entrent en fermentation en présence d'un alcali (fermentation butyrique).

En thèse générale, les procédés de réduction peuvent être divisés en deux classes, ceux qui se font à froid, et ceux qui demandent l'intervention de la chaleur. Les premiers sont principalement applicables à la teinture du coton, et les seconds à celle de la laine.

27. Cuves d'indigo. — Les cuves à froid le plus communément employées sont la cuve à la couperose, celle à la poudre de zinc, et la cuve à l'hydrosulfite. Les principales cuves fonctionnant à chaud sont les cuves au pastel, cuve d'Inde et la cuve allemande.

Toutes les applications de l'indigo exigent un broyage préalable. On commence par le tremper dans l'eau pour le ramollir, pendant deux à trois jours ; on emploie environ quatre litres d'eau pour un kilogramme d'indigo. Puis on introduit la masse dans un appareil, formé d'un tambour, tournant autour de

son axe horizontal, et renfermant des boules de fer.

Cuve à la couperose. — Cette cuve est la plus ancienne et peut-être la plus généralement employée. Elle se monte avec du sulfate ferreux et de la chaux. Les proportions usitées sont très variables, mais différent peu des suivantes : Indigo, 1 partie : sulfate ferreux, 3 à 4 : chaux vive 3 à 5.

Quels sont les phénomènes chimiques, qui déterminent la réduction de l'indigotine ? La chaux décompose le sulfate ferreux, en produisant du sulfate de chaux et de l'hydrate ferreux, qui, en présence de l'eau, se transforme en hydrate ferrique, avec mise en liberté d'hydrogène. Celui-ci, en se combinant à l'indigotine, la fait passer à l'état d'indigo blanc, soluble dans la chaux. Il convient d'exagérer les quantités de chaux et de sulfate de fer, indiquées par la théorie. L'excès de chaux et d'hydrate ferreux sert, chaque fois qu'on pallie la cuve, à réparer les pertes éprouvées par l'oxydation au contact de l'air. Il est du reste établi aujourd'hui, contrairement à l'opinion de Berzélius, qu'un excès de chaux ne saurait être nuisible, et que l'indigo blanc ne forme pas avec elle de combinaison basique insoluble,

pouvant entraîner des pertes de matière colorante.

Le sulfate de fer employé doit être aussi pur que possible, et exempt de cuivre, dont l'action oxydante est fort préjudiciable, ainsi que de sulfate basique ou de sulfate d'alumine, qui utiliseraient une partie de la chaux et augmenteraient le dépôt de la cuve, sans effet utile. Pour monter une cuve à la couperose, on commence par délayer l'indigo broyé dans la solution bouillante de sulfate de fer, et on y verse peu à peu le lait de chaux. On brasse une à deux heures, et la cuve prend une couleur jaune olivâtre, qui annonce une réduction parfaite. Elle se recouvre en même temps d'une écume bleue, qu'on appelle *fleurée*, par suite de la réoxydation à l'air. Si la couleur du liquide de la cuve est verdâtre, c'est que la réduction est incomplète, et il y a nécessité d'y ajouter du sulfate de fer. La teinture des pièces se fait généralement à la continue : elles passent au large dans la cuve où elles séjournent quelques minutes, sont exprimées entre deux rouleaux de cuivre garnis de calicot, et entrent dans un grand châssis en bois, muni de roulettes, où se fait la réoxydation à l'air, ou *déverdisage*. Les pièces vert clair, au sortir

de la cuve de teinture, bleussent peu à peu : elles doivent rester exposées à l'air un temps au moins égal à celui de la trempe. Après cette opération, on donne un passage en acide sulfurique à 2° B^e, afin d'éliminer la chaux et d'aviver la nuance, puis on lave et on sèche. Les gradations de nuances, depuis le bleu le plus clair jusqu'à celui qui paraît presque noir, s'obtiennent en variant la force de la cuve, et le nombre ainsi que la durée des trempes.

L'indigotine réoxydée à la surface de la fibre et entraînée par les lavages, peut donner lieu à une perte de matière colorante assez importante. Aussi, fait-on souvent arriver les eaux de lavages dans des bassins spéciaux, où elles sont additionnées d'une certaine quantité d'acide. Par le repos, l'indigo se précipite en flocons, et peut être récupéré, quand le dépôt est devenu suffisamment riche.

Les cuves sont entretenues, pour réparer les pertes dues à la teinture, au moyen d'une certaine dose de dissolution d'indigo : de temps à autre, on y ajoute de nouvelles quantités de vitriol vert et de chaux. Le dépôt insoluble, renfermant une certaine quantité d'indigo, devient assez abondant, à un moment donné, pour nécessiter son enlèvement. On le trans-

vase alors dans de grandes cuves, où il est étendu d'eau. Des additions convenables de chaux et de sulfate de fer amènent tout l'indigo à l'état de dissolution. On laisse reposer et on décante le liquide clair, d'où l'indigo est précipité par l'acide chlorhydrique. En y joignant du sel d'étain, il se forme une laque d'indigo blanc et d'oxyde stanneux, employée en impression pour la préparation du bleu solide.

Cuve au zinc. — La poudre de zinc provient de la condensation des premières portions du métal qui distillent, en s'oxydant partiellement, et se déposent sous forme de poussière, dans le premier condenseur des appareils, où se traitent les minerais de zinc. Elle renferme des quantités variables d'oxyde, qui peuvent aller jusqu'à 50 %. Le grand état de division du métal en fait un réducteur énergique, car il décompose lentement l'eau à froid. Le principe de la cuve au zinc repose sur la décomposition de l'eau par le métal en présence de la chaux : il y a formation d'oxyde de zinc, et l'hydrogène dégagé réduit l'indigotine en indigo blanc, qui se dissout dans l'excès de chaux. Les proportions des ingrédients à employer varient surtout d'après la qualité de l'indigo. Comme moyenne, nous donnerons les suivantes :

Eau, 4 000 litres ; Indigo, 40^{kg} : Zinc en poudre, 20^{kg} : chaux vive, 20^{kg}. Cette cuve fréquemment employée depuis une vingtaine d'années, présente certains avantages sur la cuve à la couperose. En premier lieu, le dépôt est réduit dans le rapport de un à sept environ. L'absence de sulfate de fer fait qu'il ne se produit pas de précipité insoluble d'indigotine, comme celui qui se forme avec l'oxyde ferreux. La cuve peut donc être employée beaucoup plus longtemps, sans nécessiter de vidange. Son plus grand défaut est d'être souvent trouble, et de se recouvrir d'une mousse abondante, par suite du dégagement continu d'hydrogène, dû à la présence d'un excès de zinc. On y remédie en la palliant fortement, pour faire dégager l'hydrogène et quelquefois en y ajoutant de l'indigo.

Cuve à l'hydrosulfite. — La solution fraîchement préparée de zinc dans l'acide sulfureux décolore le sulfate d'indigo et d'autres matières colorantes. M. E. Schlumberger a même observé qu'à l'ébullition, l'indigotine est transformée en indigo blanc, dans ce milieu acide. L'interprétation de ces phénomènes était restée sans base sérieuse, jusqu'à la découverte de l'acide hydrosulfureux par M. Schützenberger (1869). Lorsqu'on met en contact de la tournure de zinc

avec une solution de bisulfite de sodium, il se forme de l'hydrosulfite acide de sodium,

$\text{SO}^2 \begin{matrix} \text{H} \\ \text{Na} \end{matrix}$, qui est presque aussi altérable que

l'acide lui-même. Mais l'hydrosulfite neutre, qu'on obtient en saturant le sel acide au moyen de la chaux, tout en conservant les mêmes propriétés réductrices, est cependant moins altérable à l'air, et se prête bien aux applications industrielles (procédé Schützenberger et de Lalande). Le bisulfite employé doit marquer 32 à 33° B^e, être bien saturé d'acide sulfureux et exempt de sulfate de soude. Le contact du bisulfite avec le zinc doit se faire sur une large surface et à l'abri de l'air : il ne doit pas être trop prolongé, car l'hydrosulfite se transforme spontanément, même à l'abri de l'air, en hyposulfite. On peut opérer avec le zinc en feuilles, en grenaille, ou en poudre ; mais la préférence est à donner aux feuilles, car la grenaille est difficile à décaper, quand on veut la faire servir à une seconde opération, et avec la poudre de zinc, de composition d'ailleurs très variable, on risque un échauffement de la masse et la décomposition de l'acide hydrosulfureux.

Pour monter une cuve, on chauffe à 70-75°,

jusqu'à complète réduction, l'indigo bien broyé, avec la solution d'hydrosulfite saturé, étendue de trois à quatre volumes d'eau et additionnée de lait de chaux, en quantité convenable pour dissoudre le précipité d'indigo blanc. Cette solution concentrée d'indigo réduit est versée dans la cuve, dont l'eau a été chauffée vers 50°, et privée d'oxygène par une addition d'hydrosulfite saturé. La cuve doit toujours renfermer un excès d'hydrosulfite, être jaune et claire. Si, par accident, elle avait verdi, il serait nécessaire d'y ajouter de l'hydrosulfite, et au besoin, de l'alcali, et de la chauffer quelque temps à 75°. Pendant le travail, l'alcalinité de la cuve augmente au point de gêner la teinture, et d'attaquer la fibre de la laine : on y remédie en neutralisant partiellement l'alcali libre au moyen de l'acide chlorhydrique.

La cuve à l'hydrosulfite est surtout employée pour la teinture de la laine et des draps de laine : elle l'est moins pour le coton. Dans ces dernières années (1889), on a préconisé l'emploi d'une cuve mixte à l'indigo et à l'indophénol, montée à l'hydrosulfite de soude et à la soude caustique. L'indophénol, employé seul, est difficilement réduit et ne donne que des teintes peu solides, allant du bleu violet, au violet gris. Au con-

traire, mélangé à l'indigo, il donne de beaux bleus à ton légèrement violacé, et sa sensibilité aux acides se trouve très atténuée.

Nous ajouterons que, d'une manière générale, sur fibre végétale contractée à la soude, par la méthode de Mercer, les nuances obtenues par la teinture en indigo sont plus égales, plus intenses et plus vives, que sur tissu non préparé.

Cuve au pastel. — La cuve remplie d'eau bouillante reçoit 100 kilog. de pastel en boule, 10 kilog. de garance, 3 à 4 kilog. de son et un lait de chaux, provenant de 4 kilog. de chaux vive. Après trois heures de repos, on pallie la cuve et répète cette opération toutes les trois heures. Il se développe peu à peu une odeur ammoniacale, et la cuve se recouvre d'une fleurée bleue avec des veines plus foncées, provenant de la dissolution de l'indigo du pastel. On ajoute alors 10 kilog. d'indigo broyé à l'eau, et on brasse bien. Une addition de chaux sert à ralentir la fermentation, quand elle devient trop active ; pour l'accélérer, au contraire, on ajoute du son. La cuve s'entretient par des additions successives d'indigo et de chaux, et peut s'employer quelques mois, sans être remontée.

Cuve d'Inde. — A un bain contenant 3^{kg},500 de son, 3^{kg},500 de garance et 12 kilog. de carbo-

nate de potasse, et chauffé à 90°, on ajoute 8 kilog. d'indigo broyé. On laisse refroidir entre 30 et 40°, température à laquelle se produit la fermentation, en palliant de douze heures en douze heures. Au bout de quarante-huit heures, l'indigo est devenu soluble. Cette cuve demande à être remontée après trente jours de marche. Elle est moins sujette aux accidents que celle au pastel, et cède plus facilement la matière colorante à la fibre.

Cuve allemande. — L'eau de la cuve, portée à 95°, reçoit 20 seaux de son, 13 kilog. de cristaux de soude, 6 kilog. d'indigo, et 2^kg^½ de chaux éteinte. Au bout de cinq heures, on laisse refroidir à 40°. La fermentation se produit, et l'indigo se dissout dans l'alcali. L'emploi de la soude est plus économique que celui de la potasse : de plus, cette cuve présente l'avantage de pouvoir fonctionner près de deux ans.

La réduction de l'indigo dans ces cuves est due à la fermentation spéciale, qui se développe en milieu alcalin et à une température suffisamment élevée, avec les matières azotées et les corps riches en sucre ou les substances hydrocarbonées. Il se forme de l'acide butyrique, avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. La matière azotée est fournie par le pastel, par

la garance ou le son, qui contient en plus des corps hydrocarbonés. On conçoit que les cuves, basées sur les phénomènes de fermentation, variables par eux-mêmes, soient sujettes à des maladies. Les deux plus fréquentes sont dues, l'une à un excès, l'autre à un manque de chaux. Dans le premier cas, le liquide prend une teinte de plus en plus claire, perd sa fleurée et son odeur. La fermentation est arrêtée par la précipitation des matières actives. Il faut alors ajouter à la cuve du sulfate ferreux, qui précipite l'excès de chaux. Dans le second cas, la fermentation devient putride et le liquide prend une teinte rouge. Le seul remède, pour sauver la cuve, est de la chauffer à 90° et d'ajouter de la chaux.

28. Dérives sulfonés de l'indigotine. — L'acide sulfurique fumant, en réagissant sur l'indigotine, donne naissance à l'acide sulfopurpurique, $C^{16}H^9Az^2O^2, SO^3H$, et à l'acide sulfindigotique, $C^{16}H^8Az^2O^2(SO^3H)^2$. Ce dernier a été obtenu synthétiquement, en traitant le phénylglycocolle par l'acide sulfurique fumant (1890). Le sulfindigotate de soude du commerce est connu sous le nom de *carmin d'indigo*. Les dérivés sulfonés de l'indigotine n'ont aucune affinité pour les fibres végétales, même albumi-

nées, mais s'emploient pour la teinture de la laine et de la soie. Un mordantage en alun donne plus de solidité à la couleur.

29. Impression de l'indigo. — L'indigo peut se fixer sur coton par voie d'impression.

Le procédé, dit *de bleu faïencé*, à cause de sa nuance analogue à celle de certaines faïences, consiste à imprimer l'indigo bleu, réduit en poudre impalpable, et convenablement épaissi. Il s'agit alors de faire sur le tissu même une petite cuve locale, c'est-à-dire de réduire et de dissoudre l'indigotine sur place, puis de la réoxyder, sans provoquer de coulages. La réduction de l'indigo s'obtient par des passages alternatifs du tissu imprimé à travers des cuves contenant, l'une de la chaux éteinte, la seconde du sulfate de fer, la troisième de la soude, la dernière de l'acide sulfurique étendu, qui enlève l'oxyde de fer et précipite l'indigo blanc, en hâtant son oxydation. Ce mode d'application, fort intéressant au point de vue théorique, est abandonné depuis longtemps.

Le procédé de *bleu solide*, qui lui a succédé, n'est en réalité qu'une simplification du bleu faïencé. La couleur est moins belle, moins foncée que ce dernier, mais beaucoup plus facile à réaliser. Au lieu d'indigo bleu, on imprime de

l'indigo blanc épaissi, ou plutôt de l'indigotate stanneux en pâte, obtenu en précipitant la partie claire d'une cuve forte à la couperose, au moyen d'une solution acide de protochlorure d'étain, Immédiatement après l'impression, on passe les pièces dans un lait de chaux qui détermine la dissolution de l'indigo blanc, et sa pénétration dans la fibre. La combinaison stanneuse est immédiatement détruite et l'indigo blanc devient momentanément soluble : mais la présence de l'excès de chaux et de l'épaississant, ainsi que l'affinité attractive de la fibre, empêchent tout coulage. Au sortir de la chaux, les pièces tombent dans l'eau courante, où commence la réoxydation. On termine par un passage en acide sulfurique étendu, et des lavages.

Un pas restait à faire pour appliquer directement sur tissu la cuve d'indigo réduit : les nombreuses tentatives dans ce sens avaient échoué devant l'impossibilité de préserver la couleur de l'oxydation de l'air, pendant le travail du rouleau. L'indigo, réduit à l'hydrosulfite de soude, additionné d'une certaine quantité de ce réducteur, de lait de chaux, et épaissi à la gomme, a été employé avec succès (procédé Schutzenberger et de Lalande). Après l'impression, il est bon de suspendre les pièces dans un étendage, pour

arriver à l'oxydation complète. Un lavage à l'eau froide, suivi d'un bain de savon, suffit pour dépouiller la couleur de son épaississant, et faire apparaître la nuance bleue dans toute sa pureté. Le bleu d'indigo, dans ces conditions, peut être associé au noir d'aniline, à l'orange de chrome, au cachou, aux nankins, aux rouges et violets de garance et d'alizarine artificielle.

Nous signalerons aussi, dans cet ordre d'idées, un procédé de M. P. Jeanmaire, qui emploie un mélange d'indigo blanc précipité, de tartrate de fer ou d'étain, et de soude caustique épaissie. Le tartrate double soluble renferme l'agent réducteur, oxyde ferreux ou stanneux, à l'état soluble. Les pièces imprimées sont suspendues à l'étendage, pour favoriser la réoxydation de l'indigo blanc, puis passées en acide sulfurique à 2° B^é et lavées.

Dans son *Traité des matières colorantes*, M. Schutzenberger indique les tentatives infructueuses faites pour fixer au vaporisage un mélange de glucose, de soude et d'indigo. Le glucose, en présence des alcalis, réduit en effet à chaud l'indigotine, mais on n'obtient qu'une teinte grise râpée. En partageant entre le tissu et la couleur d'impression, les ingrédients, qui par leur réunion sont susceptibles de déterminer

la réduction de l'indigo, et en ayant recours à un vaporisage de courte durée, les résultats sont excellents. C'est sur ce principe qu'est basé le procédé industriel de MM. Schlieper et Baum, publié en 1883. Le tissu est préparé en glucose à 8° B^e, et bien séché. On imprime une couleur, renfermant de l'indigo finement broyé et de la soude caustique, épaissie avec de l'amidon de maïs grillé. Immédiatement après l'impression, les pièces passent au large pendant dix à quinze secondes, dans un petit appareil à vaporiser. L'indigo serait détruit par un plus long séjour dans la vapeur. Les pièces traversent ensuite une cuve à roulettes, dans laquelle coule de l'eau froide : la durée du passage est de deux minutes.

D'autres essais ont été faits pour fixer l'indigo par voie de vaporisage. Nous signalerons une couleur de M. E. Schlumberger, composée d'indigo broyé, de cyanure de potassium, d'hydrate stanneux en pâte et d'eau de gomme, qui se réduit au vaporisage, mais est trop coûteuse et dangereuse comme emploi. Le bicarbonate de soude peut être substitué au cyanure de potassium, et donner des résultats assez satisfaisants. Ces méthodes n'ont pas eu d'application industrielle.

30. Indigo artificiel. — La synthèse de l'indigo peut être considérée comme faite depuis 1870, car M. Ad. Baeyer est arrivé à cette époque à transformer l'isatine en indigotine. En 1878, il réalisait la synthèse de l'oxindol et le passage de ce corps à l'isatine. L'indol ayant déjà été produit synthétiquement, la solution du problème était complète, et le cycle des transformations successives accompli. Mais la véritable synthèse industrielle de l'indigo, basée sur la transformation de l'acide ortho-nitrophénylpropionique en indigotine, ne remonte qu'à 1880. Ce corps s'obtient en partant de l'acide cinnamique artificiel, qui provient de la réaction du toluène bichloré sur l'acétate de sodium fondu.

Cet acide traité par l'acide nitrique fumant se transforme en un mélange d'acides ortho et paranitrocinnamique. Le rendement en acide ortho peut atteindre 60 % du poids de l'acide cinnamique employé. Traité par le brome, il donne de l'acide orthonitrodibromocinnamique, qui en présence de la soude en excès, se change en acide orthonitrophénylpropionique.

Ce dernier, chauffé avec un alcali et un réducteur comme le glucose, donne naissance à de petites aiguilles bleues, à reflet cuivré, d'indi-

gotine pure. Le rendement n'est que de 40 0/0, au lieu de 68 0/0 qu'exige la théorie ; le déchet est dû à la formation d'isatine.

L'indigo artificiel, ainsi préparé, est d'un prix trop élevé pour être employé en teinture, car l'indigo naturel, qui renferme de 50 à 72 0/0 d'indigotine, ne coûte que de 20 à 28 francs le kilogramme. Mais son emploi dans l'impression des tissus a été rendu possible, par le fait même que l'indigo pouvait être formé directement sur la fibre. Cette application a été faite industriellement sur une certaine échelle. La couleur primitivement employée renfermait un mélange d'acide orthonitrophénylpropiolique, de glucose et de carbonate de soude. Plus tard, le glucose a été remplacé par le xanthate de soude, et le carbonate par le borax. Le bleu se développe par aérage, à la manière du noir d'aniline, mais sans faire intervenir ni vapeur, ni élévation de température. Malheureusement, la couleur d'impression se conserve mal. Elle a été modifiée, en substituant le xanthate de zinc insoluble au xanthate de soude ; elle s'imprimait alors sur tissu préparé en carbonate de potassé. Après une exposition à l'étendage d'environ quarante-huit heures, on lave et passe en acide sulfurique à 20 B°. Ce procédé d'application de l'indigo ar-

tificiel ne saurait pourtant être considéré, comme réellement industriel.

Depuis 1880, d'autres synthèses de l'indigo ont vu le jour : action de la soude caustique à froid sur un mélange d'aldéhyde orthonitrobenzoïque et d'acétone, où le rendement en indigotine est presque théorique : fusion du phénylglyocolle ou de la bromacétanilide avec les alcalis caustiques, etc. Le premier de ces procédés pourrait devenir industriel, si on arrivait à produire avec un rendement convenable l'aldéhyde orthonitrobenzoïque (1). Il est donc difficile, dans l'état actuel de la question, de préjuger si l'avenir est encore éloigné, où l'indigotine artificielle sera en mesure de faire sérieusement concurrence à l'indigo naturel.

(1) Depuis la rédaction de ces lignes, il a été mis en vente sous le nom de *sel d'indigo*, une combinaison de bisulfite de soude et d'orthonitrophénylactocétone, corps intermédiaire, qui se forme avant l'indigo dans l'action de la soude sur le mélange d'ortho-nitrobenzaldéhyde et d'acétone. Ce sel, soluble dans l'eau, est transformé en indigo, à froid, par la soude caustique et peut être employé en impression. La nitro-benzaldéhyde provient de la transformation du chlorure de benzyle orthonitré.

CHAPITRE VI

—

NOIR D'ANILINE

31. Historique. — Par son mode de génération, sa solidité vis-à-vis des agents physiques et chimiques, par les recherches ingénieuses qu'il a suscitées, le noir d'aniline peut être considéré, comme le plus important et le plus intéressant des colorants artificiels, On peut faire remonter l'origine du noir d'aniline aux travaux déjà très anciens de Runge, Fritzsche et Hofmann. Dès 1834, le premier observa la formation d'une couleur vert foncé, tournant au noir, quand on ajoute du chlorure de cuivre au nitrate de kyanol (aniline), sur une plaque de porcelaine chauffée à 100°. Dans les mêmes conditions, un mélange d'hydrochlorate de kyanol et de chro-

mate rouge de potasse produisait des taches d'un noir intense. Enfin, l'hydrochlorate de kyanol imprimé sur du coton, coloré par le chromate de plomb, donnait, dans l'espace de douze heures, des dessins verts résistant au lavage. D'autre part, Fritzsche constata (1840), qu'en ajoutant aux sels d'aniline, dérivée de l'indigo, de l'acide chromique, il se forme un précipité, tantôt vert foncé, tantôt noir bleuâtre. Une solution de sel d'aniline, additionnée d'alcool, et mélangée à une dissolution de chlorate de potasse, acidifiée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer un précipité floconneux d'un beau bleu indigo. Enfin, Hofmann obtenait ce corps bleu instantanément par l'action de l'acide chloreux sur le chlorhydrate d'aniline.

M. Willm eut le premier l'idée d'appliquer la réaction de Fritzsche à la coloration des fibres végétales (1860). En imprégnant un tissu de coton d'un mélange de chlorate de potassium et de chlorhydrate d'aniline, il vit, au bout de peu de temps, ce mélange se colorer en vert foncé, intimement fixé à la fibre. Peu après, Crace Calvert, Clift et Lowe brevetèrent l'emploi pour l'impression d'une couleur ainsi composée : 60 kilog. empois d'amidon, 3 kilog. tartrate ou chlorhydrate d'aniline, 1 kilog. chlorate de po-

tassium. La couleur verte, qui s'est développée après un aérage de 24 à 48 heures, devient bleue par un passage en solution alcaline. E. Kopp a répété les expériences de Fritzsche, et fait un grand nombre d'essais, relatifs à l'action des oxydants sur l'aniline. Il a établi que la matière verte ou émeraaldine est identique à la matière bleue, et que la différence des nuances dépend de la neutralité ou de l'acidité du mélange, que les couleurs obtenues sur tissu sont très solides, et résistent à l'action du soleil, du savon et aux opérations du garançage.

32. Impression du noir d'aniline. — Tel était l'état de la question, quand, en 1863, J. Lightfoot introduisit dans la production du noir d'aniline un perfectionnement si important, que son auteur est généralement considéré comme le créateur de l'impression en noir d'aniline. Sa couleur, outre le sel d'aniline et le chlorate de potasse, renferme une certaine proportion de *chlorure cuivrique*. Après l'impression, les pièces sont exposées de 24 à 48 heures dans les chambres d'oxydation chauffées à 30°-35°, puis passées en bain alcalin et savonnées. Ce procédé présente malheureusement de graves inconvénients. La couleur très acide attaque et désorganise la fibre végétale : elle se conserve

mal. Enfin la présence d'un sel de cuivre soluble détermine un dépôt de cuivre sur les râcles en acier, dont le rôle est d'essuyer en quelque sorte la couleur déposée sur les parties non gravées du rouleau : la surface de la râcle devenue inégale et rugueuse laisse passer une certaine quantité de couleur, qui ternit le blanc et gâte la marchandise, sans qu'on puisse généralement s'en apercevoir à temps.

Camille Kœchlin eut alors recours à une méthode, qui a souvent permis dans l'industrie des toiles peintes, de tourner des difficultés dans le genre de celles que présentait le procédé Lightfoot. Elle consiste à répartir méthodiquement partie des éléments de la couleur entre celle-ci et le tissu. A cet effet, les pièces étaient plaquées en sulfate de cuivre et imprimées avec un mélange de ch'orate de potasse et de chlorhydrate d'aniline. Ce procédé assez dispendieux limitait le nombre des couleurs pouvant être associées au noir d'aniline. C'est à M. Ch. Lauth qu'on doit un procédé simple et pratique de noir d'aniline (1864), qui, après avoir été seul employé pendant de longues années, reste encore en usage de nos jours, concurremment avec d'autres, dont nous parlerons plus loin. Il eut l'ingénieuse idée de remplacer le sel de cuivre soluble par

un composé insoluble, inactif au moment de l'impression, mais devenant ultérieurement soluble et actif. Le sulfure de cuivre remplit ce but : à l'étendage chaud, il est transformé en sulfate par l'acide chlorique de la couleur. Un dernier perfectionnement fut apporté par C. Kœchlin, et vint clore définitivement la phase des essais. C'était la substitution ~~du~~ chlorhydrate d'aniline du tartrate, sel absolument inoffensif pour les tissus les plus délicats, et qui a l'avantage de ne pas attaquer les mordants, à côté desquels il peut se trouver imprimé. Ce sel serait incapable de produire du noir, mais en présence d'une quantité suffisante de sel ammoniac, il se fait peu à peu sur le tissu une double décomposition, qui le transforme en chlorhydrate d'aniline. Enfin, au lieu du tartrate qui est cher, on peut revenir au chlorhydrate, en prenant la précaution d'ajouter à la couleur de l'aniline libre, qui, dans de certaines limites, n'entrave pas le développement du noir. On jugera de l'importance de la découverte du noir au sulfure de cuivre par les évaluations toutes récentes du nombre de pièces de 100 mètres, imprimées avec cette couleur dans le monde entier. La production totale ne saurait être au-dessous de 50 millions de pièces, représentant

environ une valeur de deux milliards et demi de francs.

Les sels d'aniline, à acides organiques, sont impropres à la production du noir, à moins qu'ils ne se trouvent en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, avec lequel ils font la double décomposition. Le nitrate d'aniline peut remplacer le chlorhydrate, mais sans aucun avantage. Le chlorate d'aniline a été employé dans les cas, où on avait à imprimer des objets très fins, et où les couleurs devaient être faites à la gomme, dont le pouvoir réducteur est assez considérable. Ce sel se prépare, soit en saturant d'aniline l'acide chlorique, soit par un procédé assez élégant, qui consiste à passer par le chlorate d'alumine, dont on précipite la base au moyen de l'aniline. Le chlorate d'alumine lui-même provient de l'action réciproque de deux solutions concentrées de sulfate d'alumine et de chlorate de potasse. Le noir au chlorate d'aniline se fait au sulfure de cuivre.

Les sels de cuivre ne sont pas les seuls qui puissent donner lieu à la production de noir d'aniline. Le fer, le manganèse, l'urane, le cérium, et surtout le vanadium jouissent de la même propriété. Ce dernier métal indiqué par Lightfoot en 1871, possède au plus haut degré

la faculté de déterminer la déshydrogénation de l'aniline. On doit à MM. A. Guyard et G. Witz des études très intéressantes sur l'emploi du vanadium pour la production du noir d'aniline. La faculté de transformation de ce métal est réellement extraordinaire, car il suffit d'en prendre $\frac{1}{270\ 000}$ du poids du chlorhydrate d'aniline, en présence de chlorate de potasse, pour obtenir en impression une oxydation suffisante en peu de jours, à la température de 25°. Pratiquement, on emploie pour l'impression une proportion correspondant à 0^{sr},0012 en vanadium par litre de couleur contenant environ 80 grammes de chlorhydrate d'aniline, soit $\frac{1}{81\ 700}$ du poids de ce sel. Les sels de vanadium sont donc près de 3000 fois plus actifs que le sulfure de cuivre. Le vanadate d'ammoniaque, qu'on trouve ordinairement dans le commerce, est transformé pour l'usage en chlorure vanadeux, en le chauffant avec de la glycérine et de l'acide chlorhydrique étendu. Pour la confection de la couleur, le chlorhydrate d'aniline est légèrement basifié par l'addition d'un centimètre cube d'aniline par litre de couleur. Le rapport entre le sel d'aniline et le chlorate de potasse est d'environ 1 à 0,425. Le noir, ainsi préparé, monte facilement, est très riche de ton et, depuis 1875, a, dans cer-

taines fabriques, remplacé le noir au sulfure de cuivre.

Le chlorate de potasse cristallise souvent dans les couleurs en petits cristaux très durs, qui ont l'inconvénient de donner lieu à l'accident connu sous le nom de *traits de râcles*. Aussi son emploi a-t-il grandement diminué, par suite de la fabrication, devenue industrielle depuis une vingtaine d'années, du chlorate de soude.

Dès 1863, M. Cordillot proposait de remplacer, dans la couleur de Lightfoot, le chlorure de cuivre par le ferricyanure d'ammonium. Cette nouvelle couleur, pour monter, demande une température de 40 à 50°. Elle est chère et se décompose facilement, par suite d'une réaction ignorée à cette époque, et qui se produit à la température ordinaire entre les ferricyanures et le chlorate de potasse. Pourtant ce noir qui ne se développe pas bien à l'étendage, donne convenablement modifié un excellent noir vapeur. La modification consiste à remplacer le ferricyanure par le ferrocyanure de potassium. Sous cette forme, on obtient une couleur qui se conserve bien, se développe par un simple passage en vapeur de une à deux minutes, et qui, vaporisée une heure, donne un noir *inverdissable*.

L'introduction de chromates insolubles (chro-

mates de chrome, de sesquioxyde de fer, de plomb, etc.) dans une couleur, contenant du sel d'aniline et du chlorate de potasse, a été conseillée par M. A. Paraf. Depuis qu'on emploie des appareils continus de vaporisation à courte durée, un noir dû à M. Schmidlin, et renfermant du chromate de plomb, du chlorure d'ammonium, du chlorhydrate d'aniline et du chlorate de soude, est devenu d'un usage courant. Ce noir qui se développe par un passage en vapeur de deux minutes environ est aussi inverdissable. Enfin, une couleur au chlorate d'aniline et au chlorate de fer, employée depuis 1874, dans la maison Schlumberger fils de Mulhouse, jouirait des mêmes avantages, comme mode de fixation et résistance du verdissage.

33. Verdissage du noir d'aniline. — Le noir d'aniline comptait à peine quelques années d'existence, et déjà on commençait à constater que cette belle couleur réputée si solide, subissait les atteintes d'une véritable maladie. Les pièces, conservées en magasin, changeaient de nuance aux plis exposés à l'air, et prenaient une teinte verte. On ne vit là tout d'abord qu'un simple accident, auquel on remédiait d'ailleurs facilement, mais non sans frais, en donnant aux pièces verdies un passage en savon ou en bain

alcalin. Le mal s'étendant, il fallut se rendre à l'évidence, et s'avouer que le noir d'aniline était normalement sujet au *verdissage*. Il fut vite établi que celui-ci provenait des vapeurs acides et en particulier de l'acide sulfureux, produit par la combustion du gaz d'éclairage dans les magasins. Peu à peu, les perfectionnements opérés dans la séparation des benzols avaient introduit dans l'industrie de l'aniline presque pure, au lieu des anilines lourdes, contenant de l'ortho et de la paratoluidine et même des xylidines, qui donnent des noirs beaucoup moins verdissables. Il eût été facile de revenir aux anilines lourdes, et cela a même été fait à un moment donné sur une certaine échelle. Mais l'expérience avait déjà enseigné que, sous certaines actions oxydantes, le noir d'aniline peut être obtenu plus ou moins solide.

Dès 1869, M. Ch. Lauth indiquait qu'on peut modifier à volonté la nuance du noir par une oxydation nouvelle que l'on produira, en faisant passer les fils ou les tissus teints dans une solution tiède ou bouillante de différents corps, tels que les sels de chrome, de cuivre, de fer, de mercure, seuls ou associés au chlorate, au ferricyanure de potassium, aux chromates, etc. Il revenait sur le même sujet en 1873, et disait

que l'augmentation d'intensité de la couleur, obtenue au moyen de divers agents, semble indiquer que la matière colorante, produite en premier lieu et qui possède toutes les propriétés du noir, est néanmoins encore dans un état intermédiaire, et qu'une oxydation ultérieure semble utile pour l'amener à son état définitif.

Dans un brevet du 10 mars 1875, M. Coquillon décrit des procédés d'obtention du noir, basés sur la réaction qu'exercent les sels de fer, en présence des chlorates, sur les sels d'aniline. Après la teinture, il passe le coton dans un bain de bichromate de potasse à 40 ou 50°, dans le but de donner plus de résistance au noir et d'empêcher le verdissage. D'autres auteurs ont préconisé l'emploi de divers oxydants à des températures plus ou moins élevées. Mais c'est le pli cacheté de MM. Kœchlin frères du 9 avril 1876, qui clôt, pour ainsi dire, ce genre de recherches, en exposant méthodiquement les agents oxydants à employer et les conditions exactes de leur emploi. Cette méthode, due à M. P. Jeanmaire, consiste à soumettre le noir d'aniline, fini comme à l'ordinaire, à une oxydation acide dans un bain porté à une température supérieure à 75°. L'acide chromique, les sels ferriques acides, les chlorates en présence de sels de cuivre

et de chlorhydrate d'ammoniaque, les chromates acides, les hypochlorites, etc., transforment le noir d'aniline ordinaire en noir inverdissable. Le bichromate de potasse seul, sans acide, ne rend pas inverdissable un noir ordinaire, tandis que le bichromate de soude le fait. Les noirs très chargés en aniline paraissent être moins verdissables que ceux obtenus avec une proportion plus faible d'alcaloïde.

Les noirs qu'on est convenu d'appeler *inverdissables*, ne verdissent sensiblement, ni sous l'influence des acides, ni sous celle de l'acide sulfureux. Cependant, il ne semble pas qu'il existe de noirs, résistant absolument à l'action de l'acide sulfureux ou aux influences atmosphériques. Un procédé dû à M. Brandt permet, non de rendre le noir inverdissable, mais de masquer le verdissage. Il consiste à le teindre en violet d'aniline, qui est facilement absorbé et résiste à un chlorage énergique.

34. Composition des noirs d'aniline. —

Le noir d'aniline n'est pas constitué par un corps unique. Dans l'action des oxydants sur l'aniline, il se forme une série de produits divers, qu'on peut diviser en trois classes : 1^o Le dérivé le moins oxydé, qui renferme, en grande partie, ce qu'on appelait autrefois l'*éméraldine*. Ce corps

est bleu à l'état de base, vert vif à l'état de sel. On ne connaît pas la composition de l'émeraaldine, qu'on a probablement toujours obtenue à l'état de mélange avec la nigraniline. 2° Par l'action ultérieure des oxydants, il se forme le noir d'aniline proprement dit, ou *nigraniline*. Celle-ci est de couleur bleu indigo violacé, très foncé. Les sels sont verts, mais d'une nuance plus sombre que ceux de l'émeraaldine. Ce corps, d'après les analyses de divers auteurs, a pour formule un polymère de $C^6 H^5 Az$. Il constitue sans doute la partie principale des noirs ordinaires, et est contenu dans le produit moins oxydé, ou émeraaldine. La nigraniline verdit sous l'influence des acides, et en particulier sous celle de l'acide sulfureux. Ce dernier la transforme en partie ou totalement en émeraaldine. 3° Un produit plus oxydé encore est le *noir inverdisable*, qui se forme dans l'action des oxydants à chaud, ou même dans certaines conditions à froid, sur la nigraniline. Il ne verdit pas sensiblement sous l'influence des acides, probablement parce qu'il ne forme pas de sels, ni sous celle de l'acide sulfureux. Ce corps renfermerait de l'oxygène, et serait capable de se combiner aux oxydes métalliques, à l'oxyde de chrome en particulier. Enfin, pour M. Nietzki, le noir in-

verdissable, obtenu par l'action du bichromate de soude sur la nigraniline, serait le chromate de la base du noir.

35. Théorie de la formation du noir d'aniline. — Pendant longtemps, on a cru que la présence d'un métal, susceptible de plusieurs degrés d'oxydation, était indispensable à la production du noir d'aniline. On admettait qu'au contact du sel d'aniline, le sel de cuivre par exemple, qui est au maximum d'oxydation, passe au minimum, en cédant de l'oxygène à l'aniline, qui se transforme ainsi en noir. Le sel de cuivre réduit reviendrait au maximum d'oxydation aux dépens du chlorate, et se trouverait mis de cette façon en état de recommencer le même cycle de transformations, tant qu'il y a de l'aniline à oxyder ou du chlorate à réduire. M. Rosenstiehl a démontré par une série d'expériences remarquables et absolument probantes, que la fonction du sel métallique est bien plutôt de former un chlorate instable, et que ce sont le chlore et surtout les dérivés oxygénés du chlore inférieurs, acides hypochloreux, chloreux et hypochlorique, qui oxydent l'aniline d'abord à l'état d'émeraaldine, puis de noir. L'acide chlorique ne transforme pas l'aniline en noir : on peut faire bouillir une solution de chlorate d'ani-

line, sans qu'elle se décompose, mais dès que l'on ajoute une goutte d'acide ou un peu d'un sel métallique, dont le chlorate est facilement décomposable (Va, Ce, Cu, Mn, Fe), le noir se forme instantanément. L'acide chlorique est alors décomposé, et ses produits de réduction oxydent l'aniline. C'est le phénomène réalisé dans les anciennes expériences de Fritzsche et de Hofmann. L'ozone et l'eau oxygénée déterminent aussi la formation de noir d'aniline avec les sels d'aniline. Enfin, les expériences électrolytiques de MM. Coquillion et Goppelsrøder montrent également, que l'intervention d'un métal n'est pas nécessaire pour la formation du noir. Néanmoins, la théorie du métal à plusieurs degrés d'oxydation ne doit pas être tenue pour absolument erronée. Suivant les conditions, il est probable que les deux réactions peuvent avoir lieu simultanément. Si l'on oxyde en effet l'aniline avec une quantité insuffisante de chlorate, le mélange renferme, après la formation du noir, du chlorure cuivreux. Comme le chlorate, le bichromate d'aniline à l'état pur est relativement stable, mais si à une solution de ce sel on ajoute de l'acide, le noir se forme immédiatement. De tous ces faits on tirera la conclusion générale, que, sans acide, il n'y a pas formation de noir.

Parmi toutes les amines aromatiques, susceptibles de donner par oxydation des matières colorantes insolubles, seule la naphtylamine a reçu quelques applications. Le grenat ainsi obtenu n'a pas généralement beaucoup d'éclat, et les conditions de son développement régulier sont loin d'avoir été établies avec autant de netteté, que celles du noir d'aniline. Aussi, cette couleur n'est-elle pas d'un usage bien répandu.

36. Teinture en noir d'aniline. — Bien que Lightfoot indique en 1863, que son procédé s'applique indifféremment à la teinture et à l'impression, c'est seulement depuis une quinzaine d'années que la teinture en noir d'aniline a pris une sérieuse extension. La baisse de plus de moitié des prix de l'aniline et du bichromate de potasse, le perfectionnement des méthodes, qui permettent d'obtenir des noirs inverdissables, ont largement contribué à ce résultat. Le premier brevet pour la teinture en noir d'aniline fut pris le 15 juillet 1865 par M. Bobœuf. L'auteur prescrit de passer les tissus en bichromate de potassium, puis en chlorhydrate d'aniline, ou inversement : ou bien, d'effectuer la teinture en un seul bain, en mélangeant les solutions neutres des deux sels, et en y ajoutant de l'acide. Le 5 août 1865, M. Alland prenait un brevet.

analogue pour la production du noir, par passages alternatifs en bichromate de potassium, et en chlorhydrate acide d'aniline. En passant la matière textile plusieurs fois dans ces deux bains, on obtient un noir de plus en plus foncé. Le dépôt noir, qui se forme dans les bains de teinture, peut être filtré et employé, comme couleur noir élastique pour l'impression. La même année, M. Paraf-Javal indique pour la teinture un procédé analogue à celui de Bobœuf, mais en spécifiant que la dilution des bains, qui contiennent les éléments générateurs du noir, permet de laisser la couleur se développer lentement. En 1867, M. J. Persoz propose deux méthodes pour teindre la laine et le coton en noir. Pour la fibre animale, on commence par mordancer dans un mélange de bichromate de potassium, de sulfate de cuivre, et d'acide sulfurique, puis on teint en oxalate d'aniline. Pour coton, le même auteur indique de fixer sur la fibre d'abord du chromate de plomb, et de teindre ensuite en sel d'aniline, convenablement acidulé. Plus tard en 1871, M. J. Persoz réussit à obtenir pratiquement du noir, en appliquant à la fois ou alternativement le bichromate de potassium et le sel d'aniline, par pulvérisation des solutions, ou au moyen de brosses horizontales,

animées d'un mouvement vertical le long des pièces bien tendues.

En 1869, M. Ch. Lauth avait proposé d'une manière générale de fixer sur les fibres des oxydes supérieurs du manganèse, puis de les passer dans une solution acide d'un sel d'aniline. Ce procédé qui n'eut pas, à son début, tout le succès qu'il méritait, a été repris plus tard pour le virage par l'aniline ou la naphtylamine de l'article « bistres rouges ». En 1872, MM. Jarosson et Mueller-Park prirent un brevet, d'après lequel ils mordantent le coton en chlorure ferreux, qu'on laisse s'oxyder : puis on passe en bain de chlorhydrate d'aniline très acide et de chlorate de potasse. On oxyde en vase clos, dans un appareil rotatif, en montant graduellement de 30 à 50°, en cinq heures. La dernière opération consiste en un passage en bichromate de potasse acidulé à 50°.

Le brevet Pinckney, de 1874, indique l'emploi des sels de vanadium, avec addition de chlorure de nickel, en présence de chlorhydrate d'aniline et de chlorate de potasse, la teinture pouvant se faire en un seul bain, ou par trempes successives, d'abord dans le bain métallique, puis dans le bain contenant le sel d'aniline et le chlorate. Nous citerons encore les brevets de MM. Co-

quillion, Leriche et Jeannolle, datant de 1875 et 1876, en renvoyant pour plus de détails à l'excellente *Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline* de M. Nœlting. Enfin, nous ne saurions passer sous silence la fameuse collection des brevets Grawitz, qui se déroule à partir de 1874, mais uniquement pour constater, qu'ils ne font que reproduire avec habileté, mais sans nouveauté, les résultats obtenus par les travaux de tant de chercheurs.

En résumé, la méthode actuellement employée pour teindre en noir d'aniline, repose sur l'oxydation d'un sel d'aniline par les chlorates ou les bichromates, soit seuls, soit en présence de sels métalliques, fer, cuivre, vanadium, etc. Le plus communément, on opère en un seul bain monté avec sel d'aniline, bichromate de potasse, et acide chlorhydrique ou sulfurique, soit à froid, soit en élevant la température à 50 ou 60°. L'opération peut durer de 1 heure à 3 heures, et s'effectue d'autant plus rapidement que le bain est plus concentré et son acidité plus prononcée. Il est important de n'élever la température du bain de teinture que d'une manière progressive, sans quoi le noir, au lieu de se déposer sur la fibre, se trouverait précipité dans le

bain. Les noirs ainsi obtenus sont en général susceptibles de verdir sous les influences acides : pour les rendre inverdissables, on les soumet à une oxydation convenable en milieu acide. On peut obtenir directement des noirs inverdissables, en teignant à froid pendant trois quarts d'heure et en élevant graduellement la température jusqu'à l'ébullition qu'on maintient au moins un quart d'heure, mais on risque d'altérer assez fortement la fibre.

On a éprouvé de grandes difficultés à teindre la laine et la soie en noir d'aniline. Ces fibres, surtout la première, exercent une action réductrice, de tendance opposée à la réaction oxydante, qui est la base de la génération du noir. M. Lightfoot était arrivé à parer à cet inconvénient, en traitant préalablement la laine, par une solution d'hypochlorite de chaux, additionnée d'acide chlorhydrique. Le peroxyde de manganèse déposé sur la fibre, d'après la méthode de M. Ch. Lauth, permet de teindre les fibres animales en noir d'aniline. Dans ce but, on se sert d'une dissolution de permanganate de potasse. D'après M. Delory, on peut aussi mordancer la fibre animale en bichromate de potasse, acidulé à l'acide chlorhydrique, puis teindre avec un mélange de chlorhydrate d'aniline et de

bichromate de potasse, d'abord à froid, puis en montant jusqu'à 95-100°.

37. Dérivés sulfonés du noir d'aniline.

— Le noir d'aniline se dissout dans l'acide sulfurique fumant, en donnant naissance à un acide sulfoconjugué, insoluble dans l'acide sulfurique dilué, mais soluble dans l'eau avec une coloration vert foncé. Ses sels alcalins sont solubles. En présence d'un excès de soude et d'un réducteur, comme la poudre de zinc, ils se réduisent à l'état incolore, pour se recolorer au contact de l'air. Le noir d'aniline sulfoné ou ses sels sont évidemment impropres à la teinture du coton, mais peut-être réussirait-on à en tirer un parti avantageux, pour la teinture de la laine et de la soie.

CHAPITRE VII

—

COULEURS A L'ALBUMINE

La propriété caractéristique de l'albumine, est de se coaguler par la chaleur. Ce phénomène a été utilisé dès 1820, pour fixer sur tissus, au moyen du blanc d'œuf, la lazulite en poudre, connue sous le nom d'outremer naturel. La découverte faite en 1827 par M. Guimet de l'outremer artificiel vint donner une extension remarquable à ce genre de fabrication. On emploie soit l'albumine d'œufs, soit l'albumine de sang, c'est-à-dire le sérum séparé de la fibrine par battage. La première est beaucoup moins colorée, mais d'un prix plus élevé que la seconde. C'est au vaporisage que se fait la coagulation de l'albumine.

Les premières couleurs d'aniline, la mauvéine et la fuchsine, se fixaient aussi, dans le principe,

à l'albumine; dans ce cas, il se forme pendant le vaporisage une véritable combinaison chimique entre la matière colorante et le composé azoté, analogue à celles que donnent la laine et la soie. Avec les couleurs insolubles, outremer, vert Guignet, gris de fumée, laque de noir d'aniline, jaunes et oranges de chrome, etc., la coagulation par la chaleur produit sur la fibre une espèce de vernis fortement adhérent, qui maintient emprisonnées les petites particules de matière colorée. La fixation de la couleur est due à une action purement mécanique.

L'emploi de l'albumine pour la fixation des couleurs a perdu beaucoup de son importance devant le nombre toujours croissant des matières colorantes, qui se fixent à l'aide des mordants proprement dits. La résistance des laques ainsi obtenues au frottement et au savon, et leur transparence ont un peu relégué au second plan les couleurs minérales à l'albumine, qui ne possèdent ces propriétés qu'à un moindre degré. La consommation de l'albumine, dans ces vingt dernières années, a baissé de près des neuf dixièmes. Certaines fabrications exigent néanmoins l'emploi des couleurs à l'albumine : tels sont les enlevages sur bleu d'indigo cuvé et sur noir d'aniline non développé.

On conçoit que ce genre de fabrication n'ait pas donné lieu à des perfectionnements marquants. Un fait intéressant a trait aux jaunes de chrome (chromates de plomb), qui noircissent parfois au vaporisage, par suite de la formation de sulfure de plomb. M. E. Jacquet a montré que la présence d'un sel de cadmium ou d'antimoine empêche ce virage, à cause de l'affinité prépondérante du soufre pour ces métaux et de la couleur jaune de leurs sulfures.

CHAPITRE VIII

COULEURS D'ANILINE

Pour la simplicité du langage, on désigne sous cette rubrique les matières colorantes artificielles, qui se fixent directement sur laine et sur soie, mais ne tirent pas sur coton mordancé. Elles peuvent se diviser, d'après leurs fonctions chimiques, en deux classes, les couleurs acides et les couleurs basiques. Les premières ne se fixent que sur les fibres animales : les secondes indifféremment sur les fibres animales ou végétales. Celles-ci ont du reste besoin de subir une préparation spéciale, différente du mordantage ordinaire. Il existe enfin une classe à part de couleurs d'aniline, dites directes, qui teignent la fibre végétale sans aucun intermédiaire (p. 28).

La première couleur d'aniline date de 1856. C'est la mauvéine de Perkin, obtenue en traitant le sulfate d'aniline, renfermant de la toluidine, par le bichromate de potasse. Elle fut suivie peu après (1858) par la fuchsine, puis par le bleu d'aniline (1860), soluble à l'alcool, mais que Nicholson arrive à rendre soluble à l'eau, par un traitement à l'acide sulfurique concentré. Cette importante méthode est devenue générale pour l'obtention des matières colorantes solubles. Enfin, le premier vert d'aniline est le vert à l'aldéhyde découvert en 1862. Ces couleurs, à l'origine, se fixaient sur coton au moyen de l'albumine. Un procédé, qui eut un certain succès, consiste à imprimer la matière colorante avec un mélange épaissi d'acétate d'alumine, et d'arsénite de soude ou de glycérine. La matière colorante forme une laque complexe, avec l'acide arsénieux et l'alumine. Les résultats obtenus sont supérieurs, si l'on opère sur tissu préparé en huile pour rouge. Les couleurs d'aniline, en général, gagnent en intensité et en éclat sur les préparations en acide gras.

38. Fixation au tanin. — Le véritable mordant des couleurs d'aniline est le tanin. L'application de ces matières colorantes, au moyen de l'acide tannique, s'est faite presque immédiate-

ment après leur apparition, mais dans des conditions primitivement défectueuses. On avait bien observé qu'elles sont précipitées par le tanin, à l'état de laques colorées. La fibre du coton imprégnée de matière colorante, pourra donc être teinte par la précipitation chimique d'un tannate. Mais le tanin absorbé par la fibre n'est pas fixé à elle d'une manière définitive. En présence d'un dissolvant, il se fait un partage, dépendant de la charge de la fibre et de la température du bain, et dont la limite correspondra à une teneur finale déterminée du dissolvant en tanin. La partie ainsi abandonnée par la fibre précipitera une quantité équivalente de matière colorante dans le bain de teinture. Outre la perte, provenant de ce chef, il en est une autre, tenant à ce que ces laques sont solubles dans un excès de tanin. Il s'établit donc ainsi un équilibre assez compliqué, qui se traduit par un déchet simultané de tanin et de matière colorante, et par l'impossibilité de dépasser une nuance d'un ton déterminé. Il est cependant possible de fixer le tanin d'une manière complète, tout en lui conservant la propriété d'attirer les couleurs d'aniline en teinture. Il suffira par exemple de passer la fibre imprégnée de tanin dans un bain de gélatine, ou de sels précipitables par l'acide tannique, tels que

ceux d'alumine, de fer, de zinc, d'étain... Mais ce sont les sels d'antimoine, qui donnent les meilleurs résultats. Leur emploi est dû à M. Th. Broocks, dont le brevet à ce sujet date du 20 mars 1861. Dans le but d'associer des couleurs d'aniline aux couleurs garancées, il imprimait en même temps du tanin et des mordants, vaporisait, passait les pièces dans une dissolution de sel d'antimoine, puis dégommaait en bouse, silicate ou phosphate de soude.

Le mordantage pour la teinture soit des écheveaux, soit des pièces de coton, se fait en les imprégnant d'une solution tiède de tanin : on passe ensuite dans un bain d'émétique, additionné d'un peu de cristaux de soude, on lave et on teint.

Les couleurs d'aniline, par vaporisation, ont pris une grande importance et sont devenues d'un usage courant, depuis l'apparition du bleu méthylène (1876). Ce beau produit est un représentant de toute une classe de matières colorantes, renfermant du soufre, dont la première a été découverte par M. Ch. Lauth. Avant cette époque, le coloriste n'avait à sa disposition, comme couleurs d'aniline, que celles que nous avons signalées plus haut, et quelques violets, verts ou bleus, tels que le violet méthyle et les

bleus de diphénylamine ou de triphénylrosaniline, découverts postérieurement. Le bleu méthylène permet soit seul, soit mélangé au violet d'aniline, à l'auramine, etc., d'obtenir des nuances aussi foncées que les bleus d'indigo cuvés. Il se marie facilement aux autres couleurs d'aniline, aux extraits de quercitron, de graine de Perse, et de campêche, ce qui permet d'obtenir un grand nombre de nuances. Il s'associe aux couleurs vapeur à mordants, comme celles à l'alizarine. Il résiste bien au savon et à la lumière. On peut donc le considérer comme le type des couleurs d'aniline, parmi toutes celles qui sont connues de nos jours. Une couleur vapeur au bleu méthylène renferme généralement en tanin, 4 à 6 fois le poids de la matière colorante. Pour dissoudre complètement la laque, soluble en partie dans l'excès de tanin employé à dessein, on y ajoute de l'acide acétique et de l'acide tartrique, de l'alcool ou de la glycérine. Dans le même but, on a préconisé l'emploi de l'acide éthyrtartrique, de l'acétine ou éther acétique, de la glycérine, de l'acide lévulique, etc.

39. Théorie de la fixation des couleurs d'aniline. — La théorie de la fixation du bleu méthylène, qui s'applique à toutes les couleurs d'aniline est des plus simples. Sous l'action de

la vapeur, la dissolution de la laque colorée pénétre dans la fibre, où elle contracte un commencement d'insolubilité, soit par suite de l'attraction de la fibre, soit par le départ des dissolvants volatils. Un passage en bain d'émétique chaud, précipite dans la fibre le tanin qui a servi de dissolvant, et donne lieu à une laque triple, remarquable par sa beauté et sa solidité. La couleur ainsi obtenue supporte les savonnages, et laisse peu dégorger de bleu. La petite quantité qui se détache suffit néanmoins, si le bain de savon s'en charge trop, pour ternir les couleurs fixées avec des mordants, telles que le rouge d'alizarine. On peut remédier à cet inconvénient, en opérant le savonnage en présence d'une certaine quantité de tannate d'antimoine, qui absorbe au fur et à mesure le bleu détaché des pièces.

L'émétique est, de tous les sels d'antimoine, le plus cher. Aussi a-t-on cherché à le remplacer par des sels à acide de moindre valeur. Pour la teinture ou pour l'impression, on peut se servir de chlorure d'antimoine de commerce, qu'on neutralise complètement avec du carbonate de soude. L'hydrate d'oxyde d'antimoine précipité donnerait avec le tanin une laque aussi homogène et aussi solide qu'avec l'émétique. L'oxalate

doublé d'antimoine et de potasse a été aussi recommandé, comme succédané de l'émétique. Ce sel employé par certaines fabriques peut présenter des dangers pour les genres d'impression renfermant des couleurs sensibles aux acides, par suite de la mise en liberté d'oxalate de potasse acide. Pour la teinture, il s'emploie sans inconvénient. Il peut rendre de bons services, quand on l'introduit directement dans les couleurs vapeur à l'état d'oxalate basique d'antimoine, avec de l'oxalate d'ammoniaque. Pendant le vaporisage, l'oxalate basique se dissout et concourt à la formation de la laque tannique. Il est bon de passer les pièces dans un bain de craie. Ce mode opératoire aurait l'avantage de supprimer le passage en émétique après le vaporisage.

Nous mentionnerons enfin un sel double d'antimoine, provenant de l'union d'une molécule de trifluorure d'antimoine et d'une molécule de sulfate d'ammoniaque. Ce sel renferme 47 % d'oxyde d'antimoine, tandis que l'oxalate n'en contient que 24, et l'émétique 44 %. La solution de ce sel fort acide attaque le verre et les métaux : aussi, faut-il l'employer dans des cuves en bois, après l'avoir neutralisé avec son poids de cristaux de soude. Les nuances, avec ce produit, seraient plus vives qu'avec l'émétique, et les blancs

plus purs : l'économie résultant de son emploi, en remplacement de l'émétique, serait de près de 50 0/0.

40. Emploi des couleurs d'aniline. — Les couleurs basiques, le plus couramment employées aujourd'hui sur coton, sont : la fuchsine, les violets méthyle, le bleu méthylène, les verts malachite, l'auramine et la thioflavine (jaune), la nigrisine (gris), etc. Les indulines, qui donnent des bleus foncés ressemblant à l'indigo, ont aussi depuis quelques années conquis leur place parmi les couleurs qui se fixent au tanin.

Certaines couleurs de la classe des phtaléïnes s'emploient quelquefois sur coton. Quelques-unes, comme les rhodamines, qui sont des couleurs basiques, peuvent s'appliquer au moyen du tanin. Les éosines, c'est-à-dire les sels alcalins de la fluorescéïne tétrasubstituée (Br, Cl, I, AzO²), forment des laques insolubles avec certains sels métalliques, en particulier avec ceux de plomb. Cette propriété est mise à profit pour fixer ces matières colorantes sur la fibre.

41. Couleurs d'aniline sur laine et sur soie. — La teinture de la laine et de la soie avec les couleurs d'aniline acides se fait en présence d'un peu d'acide libre, acétique ou sulfurique. Les matières colorantes basiques teignent bien la

laine et la soie dans l'eau distillée ; dans la pratique, on corrige les eaux calcaires par une faible addition d'acide. Certaines d'entre elles, les verts en particulier, tirent difficilement sur laine. M. Ch. Lauth a montré qu'on pouvait surmonter cette difficulté, en mordançant la fibre au bouillon avec un mélange d'hyposulfite de soude et d'acide sulfurique étendu. Le soufre intimement fixé ou combiné à la laine, fonctionne, comme un excellent mordant, pour les verts méthyle ou malachite.

En modifiant la laine par un passage en hypochlorite de chaux, et teignant en vert d'aniline, avec addition de tanin, on obtient des verts assez vifs et assez nourris, mais inférieurs à ceux que donne le mordantage en soufre.

CHAPITRE IX

—

COULEURS AZOÏQUES

Les couleurs azoïques sont caractérisées par le groupe chromophore $Az = Az$. Le terme le plus simple de la série est un colorant basique, le chlorhydrate d'amidoazobenzine. Presque toutes les autres doivent leur solubilité à la présence de groupes, $CO-OH$, SO^3H , et sont des couleurs acides, employées sur laine et sur soie, mais ne se fixant pas sur coton. Les groupes $COOH$, SO^3H proviennent des acides, ou bien des phénols et des amines sulfonés, que l'on fait réagir sur le dérivé diazoïque ou bisdiazoïque des monamines ou des diamines. En partant des phénols et des amines non sulfonés, on obtient des couleurs insolubles. Cette réaction peut s'exécuter sur le

tissu même, comme elle se produit *in vitro*. Prenons pour exemple le rouge et le grenat, dus à l'action du β -naphtolate de sodium sur le chlorhydrate des β et α -diazonaphtylamine. On foularde le tissu en naphtolsodium de concentration convenable, soit environ $\frac{1}{4}$ de molécule par litre d'eau, et on le sèche. Puis on le passe directement à travers une solution de chlorhydrate de diazonaphtylamine (renfermant par litre $\frac{1}{4}$ de molécule pour les monamines et $\frac{1}{8}$ pour les diamines), préparée en présence de glace et maintenue à une température d'environ 5°. La réaction est instantanée; le rouge ou le grenat se précipite à l'état insoluble dans la fibre. Un simple lavage pour éliminer les réactifs en excès, complète l'opération.

Cette même couleur peut être employée pour l'impression : on remplace une partie de l'eau par le même volume d'un épaississant convenable : nous citerons l'eau de gomme ou les empois d'amidon ou d'adragante. Ce dernier paraît le plus avantageux. Au sortir de la machine, on peut sécher les pièces, mais cette opération est inutile. Il suffit de les passer immédiatement en acide sulfurique faible pour empêcher le blanc de se salir, de laver, de sécher et de chlorer. Les couleurs ainsi obtenues se distinguent par leur

vivacité et leur éclat. Elles résistent bien à la lumière, surtout le grenat, et supportent un savonnage à 75°. Les acides n'ont aucune action sur elles. Les couleurs azoïques, dérivées de l'aniline, se subliment facilement sur la fibre. Le phénol, la résorcine, l' α et le β -naphtol ont été les premiers corps utilisés en grand pour la fabrication industrielle : mais c'est surtout au β -naphtol qu'on a eu recours. Ce corps peut être remplacé par l'acide β -oxynaphtoïque, fondant à 216° qui donne avec la dianisidine de beaux bleus indigo, au lieu du violet correspondant au β -naphtol.

On doit à M. Ad. Feer un certain nombre d'observations intéressantes sur la formation des couleurs azoïques. Sur coton le naphtol doit être à l'état de naphtol-sodium et le chlorure du diazo sans excès d'acide. Au contraire, sur laine le naphtol doit se trouver à l'état libre, ce à quoi on arrive, en passant la fibre préparée en naphtolate de soude dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque : la laine doit aussi subir préalablement un chlorage. La soie se place entre le coton et la laine : les couleurs sont aussi belles sur naphtol libre que sur naphtol-sodium. La combinaison a même lieu, si le sel diazoïque renferme un léger excès d'acide minéral. La pré-

sence de chlorure ou de sulfocyanure de zinc assure la stabilité des sels diazoïques.

Les acides diazosulfoniques, obtenus par double décomposition entre les chlorures diazoïques et le bisulfite de soude, se conservent intacts en présence des phénols alcalins, tant que le mélange est à l'abri de la lumière. Mais sous l'influence des rayons solaires, les colorants oxyazoïques prennent naissance. Ni le vaporisage, ni la chaleur sèche ne peuvent déterminer la combinaison. Ce procédé pourrait servir à la reproduction des clichés photographiques, des dessins de machines, etc.

CHAPITRE X

RÉSERVES ET ENLEVAGES

Dans l'industrie des toiles peintes, on entend par *réserves* des préparations imprimées, sur lesquelles on applique par impression, placage ou teinture, des mordants ou des matières colorantes. Elles s'opposent à la fixation sur la fibre des mordants ou des matières colorantes, parfois en détruisant celles-ci. Les *enlevages*, au contraire, ne sont déposés sur le tissu qu'après le mordantage ou la teinture, et ont pour but soit de retirer à la fibre les mordants ou les matières colorantes, fixés en totalité ou en partie, soit de détruire ces dernières. Les réserves sont mécaniques ou chimiques, ou les deux à la fois. Les enlevages agissent toujours chimiquement.

Par réserve *mécanique* on entend toute préparation, qui a pour effet de faire corps avec l'étoffe, sans pouvoir être ni détachée, ni traversée par le liquide dans lequel la teinture s'opère. On conçoit que ces réserves doivent avoir essentiellement pour base des résines, des corps gras, ou des corps ayant besoin de dissolvants spéciaux. C'est de l'Inde et la Chine que nous est venue l'usage des réserves. Dans ces pays, pour produire des dessins blancs sur fond uni, on les trace à la cire fondue, avant de passer le tissu dans un bain de teinture. Pour faire reparaitre le blanc, on fait circuler les pièces dans de l'eau bouillante, où la cire fond, se détache de l'étoffe et vient surnager à la surface du liquide. Ce procédé, tout primitif qu'il paraisse, s'emploie de nos jours dans le teinture de la soie, avec quelques modifications.

Les réserves présentent vis-à-vis des enlevages certains côtés désavantageux. La présence de corps insolubles en rend l'impression au rouleau, sinon impossible, du moins fort difficile. Pendant la teinture ou le placage à la machine à imprimer, elles se trouvent en contact avec une masse de liquide relativement très grande, qui tend à en dissoudre les parties solubles et à occasionner des coulages, au détriment de la

finesse et de la netteté du dessin. Aussi ont-elles généralement disparu et n'aurons-nous qu'un nombre restreint d'exemples de réserves en usage à donner.

42. Indigo. — Les blancs réserves sous bleu indigo cuvé peuvent renfermer des corps qui jouent le rôle d'acides, et qui s'emparant de la base unie à l'indigo blanc, le rendent insoluble, au moment où il touche l'étoffe (acide arsénique, biarséniate et bisulfate de potasse, alun, sulfate de zinc, etc.). Généralement on emploie des corps, qui, outre la faculté de fonctionner comme acides, possèdent celle de fournir de l'oxygène à l'indigo blanc, l'oxydant avant qu'il ait pénétré dans les pores du tissu, et le rendent incapable d'y adhérer (sels de cuivre ou de mercure au maximum). On peut y adjoindre de la terre de pipe ou du sulfate de plomb, qui n'agissent que mécaniquement.

Pour obtenir une réserve petit bleu, on imprimera en principe un corps puissant réducteur qui, sans faire fonction de réserve, s'oppose cependant à la complète oxydation de l'indigo, par conséquent à l'entier développement de la couleur. Un mordant d'alumine et de magnésie, additionné d'une certaine proportion de sels de zinc et de cuivre, fera réserve sous bleu de cuve.

Convenablement nettoyé et teint en garance, il aura donné naissance à une réserve rouge sous bleu.

Les réserves jaune ou orange se composent de nitrate et sulfate de plomb, et de nitrate de cuivre. Le passage en cuve alcaline provoque la précipitation sur le tissu d'oxyde de plomb, qu'une teinture en bichromate de potasse change en chromate de plomb. Au contact d'un acide étendu, ce dernier donne de l'acide chromique : le bleu qui aurait pu se fixer malgré la réserve est détruit. Une nouvelle teinture en bichromate donne le jaune bien pur : on le transformera en orange par un passage en eau de chaux bouillante. Mercer s'est servi de cette couleur réserve, comme enlevage jaune direct sur bleu de cuve.

Le premier procédé d'enlevage blanc sur indigo est dû à J. Thompson (1831). Il consiste à foularder les pièces dans une solution de bichromate de potasse, à les sécher autant que possible à l'abri de la lumière, et à les imprimer avec une couleur renfermant de l'acide oxalique. L'acide, aux points où il touche le tissu, détermine la mise en liberté d'acide chromique, qui détruit instantanément l'indigo bleu. On conçoit la possibilité d'entraver sur certains points

du tissu l'action du rongeur blanc, en imprimant avant lui une réserve bleue sous enlevage blanc : sa composition est toute indiquée, corps alcalins (soude, craie, etc.), capables de saturer l'acide de l'enlevage.

Quelques années plus tard, entre les mains de Basile, l'enlevage blanc donne naissance à l'enlevage rouge. Sur les pièces foulardées en bichromate de potasse, on imprime un mélange d'acétate d'alumine, d'acide nitrique et d'acide oxalique. Quand cette couleur a opéré son action, on sature par l'ammoniaque, pour précipiter l'alumine dans la fibre, on nettoie et teint en garancine.

Un procédé postérieur à ceux-là, donnant à volonté du blanc ou un mordant destiné à la teinture en rouge, repose sur l'action réciproque de la soude caustique et du ferricyanure de potassium, qui donne lieu à la production d'oxygène et de ferrocyanure (Mercer). Les pièces foulardées en solution de prussiate rouge, sont imprimées avec une lessive de soude épaisse, ou une couleur à l'aluminate de soude fortement alcalin. Dans ce second cas, l'alumine en partie fixée par l'acide carbonique de l'air, sera complètement précipitée par un passage en solution de sel ammoniac. Une réaction fort intéressante

est celle qu'appliqua un certain temps la maison Kœchlin Frères pour obtenir des enlevages jaunes ou oranges sur bleu cuvé clair, par l'impression d'un mélange de nitrate de plomb et de prussiate rouge, qui ronge l'indigo, à la température de 35° environ des chambres d'oxydation, en déposant de l'oxyde de plomb sur la fibre. Le procédé au ferricyanure a été heureusement modifié par une simple interversion dans le rôle des agents employés pour le foulardage et l'impression. Sous cette forme, il consiste à imprimer une couleur au ferricyanure, et à passer les pièces dans un bain de soude caustique.

Une modification analogue, apportée vers 1869 par C. Kœchlin au procédé J. Thompson, a donné lieu à la seule méthode employée de nos jours pour les enlevages blancs sur bleu cuvé. On imprime une couleur au bichromate de potasse, saturé à l'ammoniaque, et on passe dans un bain d'acides sulfurique et oxalique. En employant une couleur suffisamment faible, on arrive à n'enlever qu'une couche plus ou moins épaisse d'indigotine, et à réaliser un mi-enlevage, ou enlevage petit bleu. Il est essentiel, pour la production du blanc, de ne pas appliquer plus de chromate que n'en exige la destruction du bleu, car elle serait suivie de celle de la fibre,

transformée en oxycellulose, qui se ferait sentir aux premiers lavages chauds ou alcalins. Comme on n'est pas maître absolument de parer à ce danger, il est prudent d'ajouter à la cuve d'acide des corps organiques, sur lesquels se portera l'action de l'acide chromique en excès, mélasse, glycérine ou alcool : c'est ce dernier corps qui donne les meilleurs résultats à la dose de 10 %.

La réserve bleue sous enlevage blanc (et noir d'aniline), se réalise par l'emploi de réducteurs énergiques, tels que le bisulfite, l'hyposulfite, l'arsénite de soude ou le sel d'étain. Un enlevage blanc sur bleu, réserve sous noir d'aniline, s'obtient en imprimant une couleur au chromate, fortement chargée d'acétate de soude.

On voit que les couleurs enlevage sur bleu cuvé se réduisaient au blanc, au jaune, à l'orange, au petit bleu et au rouge. Encore n'était-il guère possible de les associer pas plus de deux à la fois. En 1873, C. Kœchlin imagina une méthode aussi ingénieuse qu'élégante, qui permet d'obtenir, sur les bleus les plus foncés, toutes les nuances désirables. Elle consiste à imprimer des couleurs à l'albumine, renfermant un chromate alcalin et des poudres ou des laques colorées, capables de résister à un passage en acide sulfurique à 15° B° (vermillon, chromates de plomb,

vert Guignet, noir de fumée, oxydes de fer naturels, etc.). Après séchage, les pièces sont passées, comme pour le blanc, dans un bain d'acides sulfurique et oxalique, qui met l'acide chromique en liberté. Celui-ci coagule instantanément l'albumine, qui se trouve parfaitement fixée et adhérente au tissu, tout en maintenant les couleurs insolubles, qu'on lui avait incorporées. Si les couleurs à l'albumine sont additionnées d'acétate de soude, elles se transforment en enlevages colorés sur bleu d'indigo, réserve sous noir d'aniline. L'article dans ce cas se fait sur bleu cuvé clair.

L'article, dit *Schlieper et Baum*, du nom de la maison où il a été inventé, donne lieu à des réserves d'un genre tout spécial. La fixation de l'indigo se fait, en imprimant sur tissu préparé en glucose, un mélange convenablement épaissi d'indigo broyé et de soude caustique. Un vaporisage de 10 à 15 secondes détermine sur place la réduction de l'indigo bleu en indigo blanc, qui se dissout dans la soude, pénètre à l'intérieur de la fibre, et s'y réoxyde rapidement au contact de l'air. La seule bonne réserve blanche sous bleu, dans ces conditions, est le *soufre précipité*, à la dose maxima de 140 grammes par litre d'épaississant. La réserve jaune consiste

en un mélange de chlorure de cadmium et de soufre précipité, qui se transforme au vaporisage en sulfure de cadmium jaune. Une réserve nankin s'obtient par le mélange d'un sel de fer et de soufre précipité. Pour avoir un bleu clair ou demi-bleu, sur le tissu préparé en glucose, ou imprime de la soude caustique épaissie, vaporise 15 secondes, sèche et surimprime avec la couleur à l'indigo et à la soude caustique. Le glucose, ayant été en partie détruit par cette opération, la couleur ne se développe pas complètement et donne un bleu clair. La réserve rouge sous bleu se compose d'acétate d'alumine, de sel d'étain, d'amidon grillé et de 130 grammes de soufre précipité par litre de couleur. Un passage ultérieur en solution de sel ammoniac sert à fixer l'alumine.

Le procédé Schlieper et Baum permet de faire des enlevages blancs ou gros bleu sur rouge ture, mais pour cet objet particulier, son application en grand est assez délicate, et la réussite tient à certains tours de main. Aussi, depuis 1883, époque où ce procédé a été publié, a-t-on cherché à obtenir des enlevages rouge bon teint sur bleu cuvé, plus avantageux que celui de Basile ou que celui au ferricyanure, qui laissent toujours dans le mordant d'alumine une certaine

proportion d'oxydes de chrome ou de fer. Persoz indique dans son *Traité de l'Impression*, qu'un tissu teint en indigo, s'il n'est pas humide, souffre peu de son séjour dans le chlore sec, mais que l'indigo est au contraire instantanément détruit en présence de l'eau. En 1884, M. Alb. Scheurer a établi qu'un tissu teint en bleu cuvé, imprégné de soude à 16° B^e, est décoloré complètement en 10 secondes dans une atmosphère de chlore : en remplaçant la soude par l'eau, la décoloration n'est pas instantanée, mais exige 2 à 2 minutes $\frac{1}{2}$. Les vapeurs de brome produisent l'enlevage sur bleu, aussi bien que le chlore gazeux. Les hypochlorites, même à l'état concentré, ne produisent pas sur bleu cuvé un enlevage rapide; les hypobromites alcalins possèdent cette propriété à un degré bien supérieur. En s'inspirant de ces données, M. Brandt est parvenu à produire des enlevages blancs et rouges des plus réussis sur bleu cuvé foncé. La couleur pour rouge se compose de chlorate d'alumine à 15° B^e, épaissi au bain-marie à l'amidon grillé : on y ajoute par litre 200 grammes de bromure de sodium, 25 de sulfure de cuivre, et 25 d'iodure de potassium. Le sulfure de cuivre, comme pour le noir d'aniline, détermine la décomposition de l'acide chlorique,

en composés moins oxygénés du chlore, qui donnent lieu à la production du brome et d'acide hypobromeux. L'iodure de potassium sert à précipiter, à l'état insoluble, les sels de cuivre solubles, qui se forment dans la couleur par l'oxydation du sulfure, et entraînent sa décomposition prématurée. La réaction se fait par un vaporisage d'une à deux minutes. Le blanc s'obtient en ajoutant à la couleur pour rouge une certaine quantité d'acide citrique, qui s'oppose à la fixation de l'alumine.

43. Rouge Turc. — Le procédé d'impression blanc enlevage à la presse écossaise, a été appliqué industriellement à partir de 1818. Les pièces huilées, mais un peu moins que pour les fonds rouge ture uni, puis garancées et avivées, sont pliées et mises sous presse. La liqueur décolorante, formée d'une solution de chlorure de chaux étendue, acidulée d'acide sulfurique, pénètre les plis de l'étoffe, en traversant deux plaques métalliques, sur la surface desquelles le dessin se trouve représenté à jour, et disposées de telle sorte que les ouvertures de l'une correspondent exactement à celles de l'autre. Pour empêcher le liquide décolorant de s'étendre, lorsqu'il a produit son effet, et de nuire à la netteté de l'impression, avant de décharger les presses,

on en enlève l'excès au moyen de lavages à l'eau.

En 1811, D. Kœchlin imagina le procédé d'enlevage à *la cuve décolorante*, qui est encore suivi de nos jours. Il est basé sur ce qu'un tissu, teint en rouge, peut être en contact avec une dissolution de chlorure de chaux, même assez concentrée, sans être attaqué, tandis que la décoloration a lieu sur le champ, alors même que cette dissolution est fortement étendue, quand la réaction est acide. Ces conditions sont remplies, en imprimant un acide, tel que l'acide tartrique, sur toutes les parties destinées à devenir blanches, et en plongeant ensuite l'étoffe dans une dissolution de chlorure de chaux concentrée et fortement alcaline. Le bleu enlevage à la cuve décolorante se compose de bleu de Prusse dissous dans du chlorure stannique et additionné d'acide tartrique. Le jaune enlevage renferme du jus de citron, de l'acide tartrique et du nitrate de plomb. Avant la découverte du noir d'aniline, le noir s'obtenait par la superposition du bleu de Prusse sur le rouge.

Le procédé Schlieper et Baum permet de ronger en blanc et surtout en bleu d'indigo le rouge ture fini, ou le mordant pour rouge. L'enlevage bleu constitue même l'application la plus impor-

tante de cette méthode. On imprègne de glucose le tissu mordancé en aluminate de chaux, on teint en alizarine, et on imprime soit une couleur à la soude seule, soit la couleur à l'indigo et à la soude. Vaporiser, laver, oxyder quelques minutes à l'air, passer en acide sulfurique à 8° B^e pendant 10 à 20 secondes, laver, passer en carbonate de soude faible. Telle est la série des opérations qu'on clôt par un savonnage au bouillon, pour dissoudre l'alizarine, qui se trouve sous l'indigo.

Des imitations de ce genre ont été obtenues, en imprimant sur rouge teint, un bleu vapeur au prussiate, ou des bleus d'aniline au tannin, chargés en acide tartrique. Sur laine, M. H. Kœchlin est arrivé à réaliser ce beau contraste d'un bleu foncé et d'un rouge éclatant, en imprimant sur tissu teint en ponceau azoïque, une couleur à l'indophénol et à la galloxyaniline, réduits à chaud au moyen d'oxyde d'étain et de carbonate de soude. Le bleu se développe au vaporisage, en même temps que le rouge se détruit sous l'action du réducteur.

44. Mordants. — Les genres enlevages sur mordants ont été exécutés pour la première fois par J. M. Hausmann. Ils se composent de fonds uniformément chargés de mordant, sur lesquels

on imprime des dissolutions épaissies d'acides oxalique, citrique et tartrique, de bisulfate de potasse, etc. Les pièces sont suspendues dans un étendage ou vaporisées, pour que l'acide ronge plus facilement l'oxyde qu'il recouvre. On procède ensuite au dégommeage alcalin et à la teinture. Dans certains cas, on trouve avantage à imprimer la couleur acide, avant le placage en mordant, c'est-à-dire à s'en servir comme réserve. Les mordants de fer, d'alumine, de chrome ou leurs mélanges, permettent avec le campêché, le lima, le quercitron, l'alizarine et les autres colorants artificiels, tirant sur mordants, d'obtenir toute la gamme des nuances.

Une couleur au citrate de soude réserve le noir d'aniline, en même temps que les mordants d'alumine et de fer. Cette fabrication s'exécute en imprimant le blanc réserve, soubassant en noir d'aniline qu'on oxyde; on plaque ensuite le mordant au rouleau.

Les enlevages colorés sur mordants ont été tentés au moyen des couleurs d'aniline au tannin, chargées d'une forte dose d'acide tartrique ou citrique. Après le vaporisage, on passait les pièces dans un bain d'émétique et d'arséniate de soude, et teignait. Ce procédé a été modifié tout récemment par M. G. Donald, et donne

d'excellents résultats. Les pièces sont soumises aux opérations suivantes : 1^o Foulardage en tannin à 15 grammes par litre et séchage ; 2^o passage en émétique, lavage et séchage ; 3^o mordantage en alumine, fer, chrome, etc. ; 4^o impression d'une couleur d'aniline basique, additionnée d'acide citrique, et vaporisage ; 5^o teinture en alizarine, bleu et vert d'alizarine, naphthazarine, dinitrosorésorcine, etc. Le tannate d'antimoine fixe bien les couleurs d'aniline, mais ne peut plus se charger d'oxydes d'Al, Fe, ou Cr, que l'acide citrique entraîne facilement.

45. Couleurs d'aniline. — Pour le coton, les réserves sous couleurs d'aniline vapeur, doivent renfermer des corps capables de se combiner à l'excès du tannin qui tient en dissolution la laque colorée, et d'isoler ainsi celle-ci à l'état insoluble. Le blanc de zinc, en couleur à la gomme, répond assez bien à cet objet : mais le nettoyage de l'étoffe est difficile à effectuer. L'émétique, indiqué en 1881, se prête fort bien à ce genre de fabrication, mais son peu de solubilité empêcherait de faire une couleur réserve concentrée. Comme l'hydrate d'oxyde d'antimoine précipité agit sur le tannin à la façon des sels de ce métal, on peut composer une bonne réserve sous couleurs d'aniline foncées, en épais-

sissant à l'amidon grillé un mélange à poids égaux d'émétique et de solution d'ammoniaque à 21° B_é. M. Juste Kœchlin a montré que la solubilité de l'émétique est considérablement accrue par la présence de chlorures d'ammonium ou de sodium. Avec ce dernier, il semble se former un sel double, renfermant 4 molécules de sel marin, pour 1 d'émétique. En se servant de cette propriété, on compose une excellente réserve, avec 300 grammes d'émétique, 300 de sel marin et un litre d'eau, qu'on épaisse à l'amidon grillé. Après le vaporisage, les pièces sont passées en eau chaude, pour en détacher mécaniquement le tannate d'antimoine formé, et savonnées.

Sur soie, on emploie beaucoup les réserves *grasses*, soit à la planche, soit au rouleau, pour obtenir des dessins blancs sur fonds unis teints. Ces réserves se composent essentiellement de résines, cire, stéarine, etc., additionnées de térébenthine, et n'agissent que mécaniquement. Pour empêcher les coulages, au sortir de l'impression, elles sont saupoudrées de terre de Sommières et restent suspendues un certain temps, avant d'être livrées à la teinture. Pour enlever la réserve grasse, on passe les pièces bien séchées dans une cuve montée avec de la benzine, on les essore et les passe à la chambre

chaude, pour éliminer les dernières traces de benzine. Ce procédé reproduit dans ses lignes principales la méthode primitive des réserves à la cire de l'Inde.

La poudre de zinc a été indiquée dès 1864 par M. L. Durand, comme permettant, en raison de son pouvoir réducteur, de réaliser des enlevages sur couleurs d'aniline. Cet agent est très employé actuellement pour faire des enlevages blancs sur des tissus de soie, dits *glacés*, dont la trame et la chaîne sont teintées en couleurs de nuances différentes. La poudre de zinc s'imprime épaissie à la gomme : on peut ajouter à la couleur du bisulfite de soude, qui y détermine la production d'hydrosulfite. La décoloration se fait au vaporisage. Les enlevages colorés s'obtiennent en mélangeant des dissolutions de couleurs d'aniline, avec une certaine proportion du blanc enlevage au zinc.

Les tissus de coton, mordancés au tanin, à 25 ou 30 grammes par litres d'eau, puis passés en émétique, se teignent en nuances foncées, d'un ton correspondant à celui des bleus cuvés foncés, avec des mélanges de bleu méthylène, violets et verts d'aniline, auramine, etc. Il était fort intéressant de produire sur ce mordant, avant la teinture, un enlevage blanc, par des-

truction de l'acide tannique. Dans ces dernières années, M. F. Binder y est arrivé avec un plein succès, en imprimant une couleur à la soude caustique, et en vaporisant au large environ deux minutes.

46. Couleurs azoïques. — Les couleurs azoïques s'obtiennent directement sur tissu, en le préparant en α ou β -naphtholsodium (ce sont les phénols le plus généralement employés), puis en imprimant ou en plaquant une couleur, renfermant le dérivé diazoïque de l'amine. Les réserves s'obtiendront en imprimant sur le naphtholsodium, un corps qui le prive de la faculté de se combiner au diazoïque. On peut employer un acide qui met le naphthol en liberté, ou du nitrite de soude associé à un sel, comme le sulfate de zinc, qui provoque la transformation en nitrosonaphthol. Ces corps agissent donc plutôt comme enlevages, que comme réserves proprement dites. Celles-ci devront se composer de corps aptes à réagir sur le diazoïque, tels que les sulfites, qui le transforment en diazosulfonate, ou le sel d'étain qui le réduit à l'état d'hydrazine. C'est à ce dernier agent que pratiquement on doit donner la préférence. La réserve au sel d'étain renferme environ 1 kilog. de ce sel par litre d'eau de gomme. Après le placage

en diazoïque, on ne sèche pas les pièces, mais on les passe en acide chlorhydrique faible. Un savonnage et un chlorage achèvent de purifier le blanc.

Les colorants azoïques, en général, se scindent sous l'influence des réducteurs en produits incolores. Cette propriété permet de réaliser des enlevages blancs ou colorés, par voie de vaporisation. En imprimant par exemple sur un tissu teint en rouge Congo une couleur renfermant de la graine de Perse et de l'acétate stanneux, on obtiendra un enlevage jaune. Le bleu enlevage consiste en bleu de Prusse vapeur, renfermant du prussiate et de l'acétate stanneux.

47. Noir d'aniline. — Le noir d'aniline, en raison même de son mode de formation (oxydation de l'aniline en présence d'un acide minéral), peut être réservé par les réducteurs, les corps alcalins, ou par les sels à acides organiques (citrate, acétates alcalins, etc.), dont l'acide se substitue à l'acide minéral du sel d'aniline. Les réserves colorées sous noir d'aniline sont généralement des couleurs à l'albumine, renfermant de l'acétate de sodium, de la craie, du blanc de zinc, etc., et des poudres minérales, outremer, vert Guignet, vermillon, jaune de chrome, etc., supportant les traitements alcalins.

lins. Le noir appliqué par impression au rouleau, est oxydé, passé en vapeurs d'ammoniaque, et vaporisé un temps suffisant pour coaguler l'albumine. MM. Storek et Strobel impriment des couleurs à l'albumine, au tanin, à l'acétate d'alumine, additionnées de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium, plaquent un noir d'aniline vapeur, et vaporisent. Ce procédé permet donc l'emploi des couleurs d'aniline et des rouges et roses d'alizarine. Mais, comme toutes les couleurs réserves, celles-là ont l'inconvénient de paraître parfois coulées ou râpées.

Le seul procédé actuellement employé consiste à foularder les pièces dans un bain pour noir d'aniline, composé de sel d'aniline, chlorate de soude et ferrocyanure de potassium. Les pièces séchées modérément restent jaunes. Après le séchage, on imprime aussi vite que possible des couleurs alcalines à l'albumine, vaporise deux minutes au large, passe en bichromate de potassium, lave et savonne.

Une modification à ce procédé permet, en le compliquant, il est vrai, l'application des couleurs d'aniline. Elle consiste, avant de foularder en bain pour noir, à mordancer le tissu en tannate d'antimoine. A cet effet, on foularde en tanin, on sèche et passe en solution d'émétique.

Les pièces lavées et séchées reçoivent seulement alors le bain pour noir. Les couleurs d'enluminage ne renferment que des solutions de couleurs d'aniline basiques, avec de l'acétate de soude. Celui-ci empêche le développement du noir, et le tannate d'antimoine détermine au vaporisage la fixation des couleurs d'aniline.

Les couleurs analogues au noir d'aniline, obtenues avec les toluidines, xyloidines, la naphthylamine, etc., le vert Havraneck (bleu au prussiate, avec addition d'un sel de chrome), se réservent comme le noir d'aniline. Nous rappellerons aussi l'ancienne fabrication des bleus de Prusse, rongés blanc ou jaune, au moyen de couleurs à la potasse caustique et au tartrate de potasse, ou au tartrate double de potasse et de plomb.

M. H. Kœchlin a proposé pour faire sur laine le genre noir d'aniline avec réserve la méthode suivante : on foularde le tissu dans une dissolution chaude de sulfate d'aniline à 100 grammes par litre. Puis on imprime une dissolution épaissie de sel d'étain à 800 grammes par litre et on plaque par dessus une dissolution de 100 grammes de bichromate de potasse dans un mélange à parties égales d'eau et d'acide acétique, formant un litre. Le noir se forme à froid.

48. Bistre de manganèse. — Les fonds bistres s'obtiennent en foulardant le tissu en chlorure de manganèse, puis en soude caustique et en oxydant le protoxyde de manganèse précipité, au moyen du chlorure de chaux ou du bichromate de potasse. Les réducteurs tels que le sel d'étain, les acides oxaliques et tartriques, l'hydroxylamine détruisent facilement le bistre. Les rongeants colorés s'obtiennent avec les couleurs qu'on peut sans inconvénient associer à ces réducteurs (graine de Perse, couleurs d'aniline etc.). En plaquant le bistre en sulfate d'aniline, on le transforme en noir d'aniline. En remplaçant l'aniline par la naphtylamine on obtient un grenat.

49. Couleurs à l'albumine. — Les réserves sous couleurs albumine sont basées sur la propriété que possèdent les sels de cuivre, de zinc etc., de la coaguler sous une forme spéciale. Elle n'a plus alors les propriétés physiques de l'albumine coagulée par la vapeur d'eau, qui forme une membrane continue, souple et élastique, capable de se mouler autour des fibres et de maintenir fortement les poudres colorées, qui lui sont confiées. Au contraire, l'albumine coagulée chimiquement par l'action des sels n'a plus aucune adhérence avec la fibre, et s'en

détache facilement, par l'action mécanique du lavage, et par les savonnages. On emploie généralement le sulfate de zinc à la dose de 500 à 750 grammes par litre d'eau de gomme.

50. Couleurs diverses. — Une réaction très intéressante, observée par M. P. Jeanmaire, permet de faire des enlevages sur toutes les matières colorantes, qui sont détruites par l'oxygène naissant. Ses agents sont le ferricyanure de potassium et le chlorate de potasse. Au vaporisage, le prussiate rouge passe à l'état de prussiate jaune, en dégageant de l'oxygène du chlorate. Puis le ferrocyanure redonne du ferricyanure, qui fait ainsi la navette jusqu'à décomposition complète du chlorate et à sa transformation en chlorure de potassium.

CHAPITRE XI

ALTÉRATIONS DES FIBRES ET DES TISSUS

Les tissus teints ou imprimés, surtout ceux de coton, subissent des manipulations complexes, et sont soumis à l'action d'agents souvent énergiques, physiques ou chimiques, qui peuvent en déterminer l'affaiblissement. La série des opérations, à la suite desquelles cet accident risque de se produire, comprend : le flamage, le blanchiment, le mordantage, l'oxydation ou le vaporisage, les passages en alcalis caustiques, ou en bains acides. On peut ramener les causes d'altération des tissus à l'action des agents suivants : chaleur, acides ou sels acides, alcalis et corps oxydants. Dans certains cas, il faut le concours simultané ou successif de plusieurs de

ces agents pour déterminer la destruction de la fibre, que chacun d'eux isolément n'aurait pas produite. Les recherches expérimentales sur ce sujet et les mesures de l'affaiblissement, faites au dynamomètre, sont dues principalement à M. Alb. Scheurer.

51. Action de la chaleur. — L'opération du *grillage* ou du *flambage*, a pour but de détruire par le feu les aspérités qui se trouvent à la surface des étoffes et toutes les parties pelucheuses et duveteuses qui la recouvrent. Le grillage s'effectue, en faisant passer le tissu sur une plaque métallique chauffée au rouge. Dans le flambage, on l'expose à la flamme d'une rampe de gaz d'éclairage, mélangé d'air. Le temps que la pièce met à traverser la flamme est d'environ $\frac{1}{4}$ de seconde. La température à laquelle le tissu est porté varie entre 80 et 100°, d'après le système de la machine à flamber. Mais des essais directs ont montré que l'action d'une température de 170° ne permet de constater aucune destruction de la fibre. On peut donc affirmer que le flambage est d'une innocuité parfaite, si à l'action de la chaleur ne viennent pas s'ajouter des actions secondaires spéciales : ce cas peut se présenter. Le parement des fils de chaîne, employé par les tisseurs, renferme

généralement des chlorures et sulfates de zinc et de magnésium. On a constaté qu'à 110° ces sels, surtout les chlorures et celui de zinc en première ligne, occasionnent un affaiblissement considérable. Cette température de 110° est trop voisine de celles que donnent certains systèmes de machines à flamber, pour qu'on n'ait pas à redouter un accident, qui s'est du reste produit nombre de fois. La conclusion à tirer de ces faits, c'est que les chlorures et sulfates de zinc et de magnésium ne devraient pas entrer dans le dosage d'un parement. Ils seraient remplacés avec avantage par le chlorure de calcium, qui donne à la fécule, base du parement, une consistance gommeuse des plus remarquables et est presque aussi déliquescent que le chlorure de zinc.

52. Action des acides. — Les acides organiques, acétiques, citrique et tartrique, qui entrent dans la composition de beaucoup de couleurs vapeur, ne semblent pas attaquer sensiblement la fibre de coton à la température du vaporisage. L'acide oxalique, par contre, exerce une action destructive très marquée, et en rapport avec le degré de sécheresse de la vapeur. L'acide chlorhydrique gazeux agit avec rapidité, et le fait est bien connu des blanchisseurs. A la température de 20°, et en une heure et vingt minutes, la ré-

sistance d'un tissu de coton blanc a été réduite au quart de sa valeur originelle. Dans les mêmes conditions, l'affaiblissement, dû aux vapeurs d'acide nitrique est moitié moindre, mais la tension de vapeur de ce corps est bien inférieure à celle de l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique, à 2 pour 1 000, ne produit d'affaiblissement à 80° qu'avec une durée d'action dépassant une demi-heure, tandis qu'à 90° la résistance diminue de près de 20 % en trente minutes. Les tissus de coton peuvent supporter des passages de une à deux minutes en acide sulfurique beaucoup plus concentré, car les enlevages sur bleu cuvé se font, à 30-40°, en acide sulfurique à 13 % : avec de l'acide à 10 ou 5 % la température du bain peut être portée sans danger à 50 et 85°.

53. Alcalis et oxydants. — Les alcalis caustiques ou carbonatés n'ont pas par eux-mêmes d'action nuisible sur la cellulose. On sait même que sous l'influence d'une solution de soude caustique concentrée, les tissus préparés avec les fibres végétales acquièrent des propriétés physiques remarquables. Ils deviennent plus denses, plus serrés, et leurs dimensions superficielles sont diminuées à peu près dans le rapport de 3 à 2. L'emploi que fait le blanchiment des lessives de chaux sous pression, ou de

la soude caustique concentrée avec vaporisage, témoigne bien en faveur de l'innocuité des alcalis vis-à-vis de la cellulose. Mais c'est à la condition que ces opérations s'effectuent à l'abri de l'air. D'après les anciennes observations de Ed. Schwartz, un tissu de coton bouilli en lait de chaux s'affaiblit s'il n'est pas préservé complètement du contact de l'air. Le même affaiblissement s'observe, quand les fibres sont en rapport direct avec des substances qui s'oxydent lentement à l'air, comme les oxydes de fer ou de manganèse. Le blanchiment du coton à l'eau oxygénée, en présence de magnésie ou d'oxyde de zinc, détermine toujours une légère altération de la fibre. Si celle-ci a été mercerisée au préalable, l'affaiblissement est bien plus considérable: la cellulose est même totalement désagrégée, si, après mercerisage, on la traite à l'ébullition par de l'eau oxygénée en présence de soude caustique à 5° B°. Les oxydes métalliques, tels que ceux de fer et de chrome, fixés sur un tissu de coton, servent en quelque sorte de véhicule à l'oxygène actif, et déterminent, aux points où ils sont déposés, une altération considérable de la fibre. M. P. Jeanmaire a observé en 1873, que du coton ou du lin, imprégnés d'acide chromique ou de permanganate de potasse, et lavés après

que la réduction du corps oxydant s'est opérée, sont fortement affaiblis, quand on les soumet à une action alcaline, carbonate, alcali caustique, ou même savon à 50°. Il en conclut que l'acide chromique paraît oxyder ou déshydrogéner la fibre, pour former un corps nouveau, qui serait désorganisé sous une influence alcaline. Cette conclusion était parfaitement juste.

Vers 1882, l'étude d'un accident de fabrique a conduit G. Witz à examiner de plus près l'action du chlorure de chaux et des autres agents oxydants sur la cellulose. Il a constaté que l'hypochlorite de chaux en solution, à des concentrations variant de 2° à 4° B^é, altère la fibre du coton d'une manière plus ou moins profonde, surtout en présence de l'acide carbonique de l'air, ou par l'élévation de la température. La cellulose ainsi transformée constitue l'*oxycellulose*, qui jouit de propriétés spéciales. 1° Elle se teint dans les solutions de couleurs d'aniline basiques; les couleurs dites substantives font pourtant exception. Cette teinture n'est du reste pas stable, et ne résiste ni au savon bouillant, ni même aux lavages prolongés à l'eau froide; 2° elle se décompose, quand on la fait bouillir avec une solution de soude caustique, ou de carbonate de soude: la liqueur devient jaune

foncé ; 3^o elle précipite à chaux l'oxydule de cuivre de la solution de tartrate de cuivre alcaline ; 4^o elle possède la faculté de décomposer les solutions salines métalliques et de fixer leurs bases ou un sous-sel. Bien d'autres oxydants que l'hypochlorite de chaux, déterminent cette altération. Nous citerons l'ozone, le chlore, les acides oxygénés du chlore, les mordants de fer, l'ammoniaque de cuivre, etc. Dans la pratique, la formation d'oxycellulose est surtout à craindre, pendant l'oxydation des mordants de fer ou du noir d'aniline, lors des passages acides des enlevages sur bleu cuvé, ou des chlorages, qui terminent les opérations du blanchiment. M. P. Jeanmaire a établi que tout tissu de coton foulardé en mordant de fer (acétate ferreux), est affaibli par un contact plus ou moins prolongé. Le degré d'altération augmente avec la concentration du mordant et la température. Un dégommeage alcalin augmente l'affaiblissement de la fibre. Les réducteurs, acides phosphoreux, arsénieux, bisulfite de soude, retardent les accidents. Il est avantageux d'aérer le tissu après le foulardage. La fixation des mordants de fer affaiblit le coton en moyenne de 25 %. Les noirs d'aniline ont toujours une certaine tendance à affaiblir ou brûler le tissu, si la couleur

est trop forte, trop acide, ou la température trop élevée pendant le fixage. Ce résultat se conçoit, puisque la formation du noir d'aniline est due à la décomposition du chlorate en composés oxygénés inférieurs du chlore. C'est probablement à la présence d'oxycellulose, que le noir d'aniline doit la propriété d'absorber par teinture le violet d'aniline, qui masque le verdissage.

Nous avons déjà parlé (p. 151) de la formation d'oxycellulose, lors des enlevages sur bleu cuvé, et des précautions à prendre pour l'éviter.

L'emploi du chlorure de chaux, dans le blanchiment, est la source de nombreux accidents et exige les plus grandes précautions. On a vu des bulles de chlore, arrêtées dans les parties les plus serrées des tissus, y faire parfois de petits trous, comme à l'emporte-pièce. Les tissus, exposés en tas, après avoir été imprégnés d'une solution de chlorure de chaux, subissent l'action de l'acide carbonique de l'atmosphère, celle de la lumière, et se dessèchent partiellement sous l'influence des courants d'air. Il y a là des causes de concentration et de décomposition inégale, qui se traduisent, après vaporisation, par de larges taches, allant du jaune au brun : après teinture, par des piqûres, provenant de ce que le coton oxydé a attiré avec plus

d'énergie les matières colorantes et les mordants, et enfin après les savonnages, par des places du tissu affaiblies. Aussi, ne doit-on employer que des solutions de chlorure de chaux parfaitement limpides, et peu concentrées. Il faut de plus éviter pour les pièces les courants d'air, l'action de la lumière trop vive, et le contact irrégulier ou trop prolongé des bains de chlorure de chaux avec le tissu.

La nature chimique de l'oxycellulose n'est encore nullement définie. D'après ses propriétés, cette substance paraît se rattacher au groupe des corps à fonctions phénoliques, tandis que la cellulose elle-même appartient plutôt à celle des alcools compliqués. Il paraît résulter des analyses faites avec des échantillons d'oxycellulose, préparés par G. Witz, qu'elle contient plus d'oxygène et moins de carbone et d'hydrogène que la cellulose ordinaire. D'après un travail récent de M. A. Nastjukoff, l'oxycellulose de Witz n'est qu'un mélange de cellulose ordinaire et d'un autre corps, la véritable oxycellulose, à laquelle elle doit ses réactions caractéristiques. Cette dernière jouirait de la propriété remarquable, de fournir avec la phénylhydrazine une hydrazone ou une osazone, ce qui tendrait à y faire supposer la présence

de groupes aldéhydiques ou cétoniques, et sa formule probable serait $C^6 H^{10} O^6$, ou plutôt un polymère.

54. Vaporisage. — Les dernières recherches de M. Alb. Scheurer, sur l'action destructive que le vaporisage exerce sur le coton et la laine, se résument ainsi : pour le coton, le tissu écri et le tissu blanc offrent la même résistance. Les soixante premières heures produisent un affaiblissement de 20 % : à partir de 60 heures et jusqu'à 360 heures, il se détruit des quantités égales de cellulose dans des temps égaux, avec un affaiblissement total de 70 %. Au-delà de 360 heures, l'action destructive se ralentit. Pour la laine, comme pour le coton, les premières heures de vaporisage déterminent un affaiblissement plus considérable, que ne le font les heures suivantes, 420 heures de vaporisage affaiblissent le coton de 75 % ; le même affaiblissement de la laine correspond à 60 heures. Elle résiste donc sept fois moins que le coton, le vaporisage étant effectué à la température sensiblement constante de 99-100°.

CHAPITRE XII

—

SOLIDITÉ DES COULEURS (1)

Les principales causes d'altération ou de destruction des couleurs sont la lumière, les influences atmosphériques, les acides de la transpiration, les lavages et savonnages, le frottement, le foulon, etc. On ne peut raisonnablement exiger que les couleurs soient insensibles à la fois à tous ces agents, ce qui ne serait du reste que d'une utilité pratique contestable. Une couleur *solide* pourra être définie, celle qui résiste aux influences auxquelles elle est soumise par suite de son emploi spécial.

(1) J. HUMMEL. — *Sur la solidité des couleurs*, p. 20, Mon. Scient. Quesneville, 1893.

55. Action de la lumière. — C'est à Chevreul que l'on doit les premières recherches sur la solidité des couleurs à la lumière. Il a tout d'abord établi qu'elle varie avec la nature des fibres. En règle générale, les couleurs sont le plus solides sur laine, le moins sur coton : la soie a un coefficient de résistance intermédiaire. Des échantillons teints de ces trois fibres ont été exposés à l'action de la lumière, dans le vide, dans l'air sec et humide, dans la vapeur d'eau et dans l'hydrogène. Des couleurs fugaces, comme l'orseille, le safranum et le carmin d'indigo, passent très vite à l'air humide, moins vite à l'air sec, mais n'éprouvent pas ou peu de changements dans une atmosphère d'hydrogène ou dans le vide. On peut en conclure, que la lumière seule, sans l'intervention de l'air ou de l'humidité, n'exerce qu'une faible action. L'ancien blanchiment des toiles sur pré, qui nécessite l'arrosage fréquent des tissus exposés à la lumière, en est une preuve évidente. On admet généralement la formation d'ozone ou d'eau oxygénée, pendant l'évaporation de l'eau, comme agents de décoloration. La destruction des matières colorantes est donc due en général à un phénomène d'oxydation. Le bleu de Prusse se comporte d'une manière anormale. Il passe

en effet dans le vide et même dans l'air, mais reprend sa nuance à l'obscurité. Pendant l'exposition à la lumière, il perdrait du cyano-gène ou de l'acide cyanhydrique, tandis qu'à l'obscurité, l'oxygène de l'air serait absorbé à nouveau. La dégradation du bleu de Prusse serait due à une réduction. On s'expliquerait ainsi que le bleu de Prusse et le bleu d'indigo, stables sur le coton à 160°, ne le soient plus sur la laine, dont la fibre jouit à un haut degré du pouvoir désoxydant.

La destruction de la matière colorante paraît dépendre de la nature de la lumière à l'influence de laquelle elle est soumise. Par exemple, une étoffe teinte en bleu de cuve, exposée en été sur le pré aux rayons du soleil, éprouve une forte décoloration, tandis que dans les mêmes circonstances et par le plus beau soleil, la même étoffe n'éprouve en hiver qu'une altération à peine perceptible. L'expérience a montré que les rayons les plus actifs par leur effet chimique sont les rayons bleus, et les moins actifs les rayons rouges.

Les matières colorantes naturelles les seules solides *sur laine* sont le bleu de Prusse et le bleu indigo. Le curcuma, l'orseille, le cachou et le carmin d'indigo sont des couleurs fugaces.

Parmi les colorants ne tirant que sur mordants, il y en a quelques-uns qui donnent des couleurs solides avec tous les mordants usuels, comme la garance et la cochenille. Celle-ci sur drap serait même supérieure à l'alizarine : après une exposition de trois mois aux rayons solaires, la cochenille n'est presque pas altérée, tandis que les rouges à l'alizarine ont pâli passablement et d'autant plus qu'ils renfermaient plus d'étain. Pourtant, sur coton un rouge garance à l'alumine, mélangé d'une certaine quantité d'oxyde d'étain, est infiniment plus stable, que quand il est simplement fixé à l'alumine.

D'autres matières colorantes, comme le santal, le bois de Brésil et le fustel donnent des nuances fugaces avec n'importe quel mordant. La gaude, le quercitron, la graine de Perse donnent des olives solides avec le chrome, le cuivre et le fer, et des jaunes faux-teint avec l'alumine et l'étain. Le campêche donne un noir bleuâtre solide avec le cuivre, tandis qu'avec l'alumine et l'étain les nuances sont peu solides : les noirs au chrome et au fer occupent un rang intermédiaire.

Sur soie, la solidité des matières colorantes naturelles est à peu près la même que sur

laine : dans quelques cas, comme pour le brun au cachou et les nuances au bois de Brésil avec mordants de fer, elle est même supérieure.

Quant *au coton*, il est curieux de constater le caractère fugace que prennent sur lui beaucoup de matières colorantes naturelles. Il y a toutefois une exception à faire pour les couleurs à la garance, surtout pour le rouge ture et les noirs au fer. La cochenille ne donne que des nuances fugaces sur coton : pourtant, fixés à la caséine, les roses cochenille supportent mieux que les roses garancés une exposition de trois mois aux rayons solaires. Certains corps étrangers semblent donc pouvoir accélérer ou retarder l'altération due à la lumière. Ce cas se présente aussi avec les noirs campêche, teints sur un mordant d'alumine et de fer. Si au bain de teinture on ajoute une certaine quantité de quercitron ou de gaude, on obtient un noir d'un ton peu différent, mais infiniment plus solide que celui qui ne renferme pas le principe colorant jaune. On ne peut expliquer ces faits, qu'en admettant que les couleurs absorbent ou réfléchissent inégalement les rayons lumineux et calorifiques, et par conséquent que la couleur jaune dans le noir au campêche absorbe les rayons qui déterminent l'altération

de l'hématine, ou bien en réfléchit qui neutralisent leurs effets. Les matières colorantes jaunes, graine de Perse, quercitron et gaude, fixées à l'acétate de chrome, additionné d'un peu d'acétate d'étain, donnent des jaunes solides à la lumière. Les bleus cuvés, les cachous chromés sont également solides.

Les matières colorantes artificielles tirant sur mordants métalliques donnent en général sur laine, soie et coton des nuances solides : oxycétones, quinone-oximes, etc. Parmi les colorants basiques, quelle que soit la fibre, c'est en vain qu'on en cherche un de véritablement solide. Le bleu méthylène et les indulines sur coton résistent assez bien à l'action de la lumière.

Dans les colorants acides on trouve un certain nombre de ponceaux, de bordeaux et de jaunes, possédant sur soie et sur laine une solidité remarquable. Les verts et les bleus sont, pour ainsi dire tous fugaces. Quelques noirs et violets acides sont de solidité moyenne.

Les couleurs bisazoïques, tirant directement sur coton, sont peu solides sur cette fibre. Sur laine et sur soie le rouge-diamine solide résiste très bien à la lumière. Il existe une douzaine de jaunes et d'orangés de ce groupe, remarquablement solides sur soie. Quelques bleus et violets

sont d'une solidité moyenne sur laine ou sur soie. En règle générale les colorants bisazoïques sont plus solides que les colorants azoïques ordinaires.

N'existe-t-il pas un moyen de rendre solides à la lumière les couleurs fugaces? Comme les couleurs, qui se fixent sur mordants résistent bien à l'action de la lumière, ne pourrait-on pas trouver un mordant, capable de conférer cette propriété, dans la plupart des cas. Les essais, tentés dans ce sens, ont montré que les sels de cuivre pouvaient avoir une action protectrice; ils ont été employés en particulier pour accroître la résistance des colorants tétraazoïques. D'après M. Noelting, la solidité à la lumière des colorants basiques, tels que la fuchsine, le violet méthyle, le vert malachite, est développée par un passage dans une solution de sulfate de cuivre, mais aux dépens de la nuance qui se ternit. M. Alb. Scheurer a montré qu'en foulardant certains tissus teints, dans une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, on arrive à leur faire gagner beaucoup de solidité à la lumière. L'action protectrice ne serait pas due à la propriété du cuivre de former des laques avec certains colorants, mais au passage même de la lumière au travers de la couche

d'oxyde de cuivre, qui la dépouillerait de ses rayons les plus actifs. L'action fortement réductrice de la lumière étant connue, M. Hummel croirait plutôt qu'elle est contrebalancée par le pouvoir oxydant du cuivre. Il a été démontré que l'ammoniure de cuivre est un oxydant énergique, et transforme en particulier la cellulose en oxycellulose. De récents essais de M. C. Schoen semblent aussi plaider en faveur de cette manière de voir. Les différents sels de cuivre, employés dans ces essais, ont toujours provoqué sur les parties blanches du tissu la formation d'oxycellulose. Une étoffe de coton, imprégnée d'un sel de cuivre, additionné de sel ammoniac et exposé à la lumière est fortement altéré : sans sels ammoniacaux, l'oxycellulose ne se produit qu'en minime quantité.

56. Foulon. Lessive alcaline. — L'opération du foulon consiste à travailler mécaniquement dans des appareils de forme spéciale les draps de laine, humectés avec une solution de savon : les fibres se mélangent intimement, et le tissu devient plus ferme et plus serré. Les couleurs ne doivent pas être dissoutes par le savon alcalin ; elles ne doivent subir ni destruction, ni dégradation, ni changement de nuances. Si le tissu est composé de fils de couleurs variées,

celles-ci ne doivent pas déteindre les unes sur les autres. Les colorants phénoliques, ne se fixant que par l'intermédiaire d'un mordant, sont solides au foulon. La portion de la laque, qui se trouve à la surface de la fibre est sans doute enlevée par le foulon ; mais comme la matière colorante est combinée au mordant, elle ne peut se porter sur le mordant des fibres voisines, ni teindre des fibres blanches non mordancées. S'il y a eu insuffisance de mordant ou excès de matière colorante, la partie non combinée ou mal combinée de celle-ci est enlevée par le foulon. Il est donc bon de fixer encore après la teinture une petite quantité de mordant, pour saturer complètement la matière colorante absorbée mécaniquement par la fibre. Parmi les dérivés du triphénylméthane, les couleurs du genre bleu Victoria, dans le groupe des éosines, la cyanosine, la phloxine, etc., sont remarquables par leur solidité au foulon. Il en est de même de l'orseille et du bleu indigo, et des colorants bisazoïques, qui se fixent en bain alcalin. Les colorants qui tirent sur laine en bain acide ont le défaut de s'appauvrir au foulon ou même d'être détruits complètement.

La laine, qui est teinte avant d'être filée, est imprégnée d'huile, dans le but de faciliter

les opérations de la filature. Les filés ou les tissus, fabriqués avec cette laine, doivent être soumis à une cuisson (à 50-60°) avec du savon ou du carbonate de soude. Les couleurs, dont la nuance est altérée ou appauvrie lors du foulon, le seront plus encore par cette lessive concentrée et plus chaude. Les colorants sulfonés sont très sensibles à la lessive alcaline : les couleurs fixées par les mordants, les éosines, les couleurs directes lui résistent bien.

57. Action des acides. — La solidité aux acides est indispensable pour les colorants appliqués sur du coton destiné à être tissé avec de la laine blanche, qui n'est teinte qu'ultérieurement avec des colorants acides. Beaucoup de couleurs, fixées sur mordants, sont solides aux acides. Les couleurs basiques et surtout les matières colorantes tétrazoïques sont très sensibles à leur action.

The following is a list of the names of the members of the American Medical Association, as reported in the official journal of the Association, the Journal of the American Medical Association, for the year 1911.

The names are arranged in alphabetical order, and are given in full, including the name of the State or Territory in which the member practices his profession.

The names are given in the following order: first, the names of the members who are entitled to vote at the annual meeting of the Association; second, the names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association; and third, the names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association, but who are entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State or Territory in which they practice their profession.

The names of the members who are entitled to vote at the annual meeting of the Association are given in the following order: first, the names of the members who are entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of California; second, the names of the members who are entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of New York; and third, the names of the members who are entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of Illinois.

The names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association are given in the following order: first, the names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of California; second, the names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of New York; and third, the names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of Illinois.

The names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association, but who are entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State or Territory in which they practice their profession, are given in the following order: first, the names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of California; second, the names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of New York; and third, the names of the members who are not entitled to vote at the annual meeting of the Association in the State of Illinois.

BIBLIOGRAPHIE

- BERTHOLLET. — *Eléments de l'art de la teinture*, 1804.
- RUNGE. — *Farbenchemie*, 3 parties, 1834, 1842, 1850.
- DUMAS. — *Art de la teinture*, 1846.
- PERSOZ. — *Traité de l'impression des tissus*, 1846.
- SCHÜTZENBERGER. — *Traité des matières colorantes*, 1864.
- CRACE-CALVERT. — *Traité de la teinture des tissus*, 1875.
- HUMMEL. — *The dyeing of textile fabrics*, 1885.
- NOELTING. — *Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline*, 1889.
- DÉPIERRE. — *Traité de la teinture et de l'impression*, 3 vol. 1891, 1892, 1893.
- J. PERSOZ. — *Rapport sur les procédés chimiques de blanchiment, teinture, impression, etc., à l'Exposition Universelle de 1889*, (1891).
- G. SCHULTZ und P. JULIUS. — *Tabellarische Uebersicht der Künstlichen organischen Farbstoffe*, 1891.
- Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse.*
- Bulletin de la Société Industrielle de Rouen.*
- Moniteur Scientifique de Quesneville.*

Bulletin de la Société chimique. (Matières colorantes, mordants, teinture, etc.).

Dictionnaire de Würtz et Suppléments. (Aniline, Alizarine, Teinture, Matière colorantes, etc.).

J. GARÇON. — *Bibliographie de la Technologie chimique des fibres textiles*, in-8° de 170 pages, 1893, (Gauthier-Villars et fils). — Cet important travail est une bibliographie, aussi complète que possible, des ouvrages et périodiques ayant trait aux propriétés des fibres textiles, au blanchiment, à la teinture et l'impression, aux apprêts et aux matières colorantes;

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVERTISSEMENT	5

CHAPITRE PREMIER

Fixation des matières colorantes

Définition	7
Constitution des matières colorantes	9
Propriétés absorbantes et dissociantes des fibres	10
Modifications des propriétés de la cellulose	14
Teinture par dissolution réciproque	16
Fixation des matières colorantes sur le coton	18
Mordants composés	21
Matières colorantes substantives	28
Les mordants et la théorie de Mendeleieff	29

CHAPITRE II

Mordants

Mordants d'alumine	33
Mordants de fer	37

	Pages
Mordants de chrome	39
// d'étain	43
// divers	44

CHAPITRE III

Fixation des mordants

Oxydation, vaporisage	45
Bousage, dégompage	49
Teinture, finissage	51
Epaississants	53

CHAPITRE IV

Garance et ses substituts artificiels

Corps renfermés dans la garance	58
Extraits de garance	62
Alizarine artificielle	66
Matières colorantes de la série de l'anthracène .	69
Rouge turc	72
Huiles pour rouge	80

CHAPITRE V

Indigo

Historique	87
Provenance des Indigos	88
Teinture en indigo	88

TABLE DES MATIÈRES

193

	Pages
Cuves d'indigo	91
Impression de l'indigo	101
Indigo artificiel	105

CHAPITRE VI

Noir d'aniline

Historique	108
Impression du noir d'aniline	110
Verdissage du noir d'aniline.	116
Compositions des noirs d'aniline	119
Théorie de la formation du noir d'aniline.	121
Teinture en noir d'aniline	123
Dérivés sulfonés du noir d'aniline.	128

CHAPITRE VII

Couleurs à l'albumine

Couleurs à l'albumine	129
---------------------------------	-----

CHAPITRE VIII

Couleurs d'aniline

Historique	132
Fixation au tanin	133

	Pages
Théorie de la fixation des couleurs d'aniline	136
Emploi des couleurs d'aniline	139
Couleurs d'aniline sur laine et sur soie	139

CHAPITRE IX

Couleurs azoïques

Couleurs azoïques	141
-----------------------------	-----

CHAPITRE X

Réserves et enlevages

Réserves et enlevages	145
Indigo	147
Rouge turc	155
Mordants	157
Couleurs d'aniline	159
Couleurs azoïques	162
Noir d'aniline	163
Bistre de manganèse	166
Couleurs à l'albumine	166
Couleurs diverses	167

CHAPITRE XI

Altérations des fibres et des tissus

Action de la chaleur	169
Action des acides	170
Alcalis et oxydants	171

CHAPITRE XII

Solidité des couleurs

	Pages
Action de la lumière	179
Foulon. Lessive alcaline	185
Action des acides.	187
 BIBLIOGRAPHIE.	 189

ST-AMAND (CHER). IMPRIMERIE DESTENAY, BUSSIÈRE FRÈRES



