MANUELS PRATIQUES D'ANALYSES CHIMIQUES

PUBLIÉS SOUS LA DIRECTION DE

M. F. BORDAS ET M. EUGÈNE ROUX

LES MATIÈRES CELLULOSIQUES

par

J. G. Beltzer et Jules Persoz

PARIS ET LIÉGE

CH. BÉRANGER, ÉDITEUR

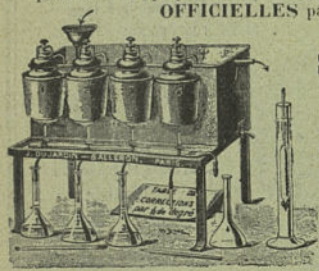
J. DUJARDIN ✻, Sr de SALLERON

Fournisseur des Laboratoires de Répression des Fraudes, Stations œnologiques, Administrations, Contributions indirectes, Douanes et Laboratoires du Ministère des Finances.

24, rue Pavée, PARIS (IVe)

INSTRUMENTS ŒNOLOGIQUES

spécialement appliqués à la **VULGARISATION DES MÉTHODES OFFICIELLES** par les laboratoires et par le commerce.



Modèle déposé.
Batterie d'Alambics Dujardin,
chaudières verre ou cuivre, en usage aux Labor. du Ministère des Finances.

Seuls Véritables ALAMBICS SALLERON
adoptés par la Régie, la Douane, etc.

ÉBULLIOMÈTRE

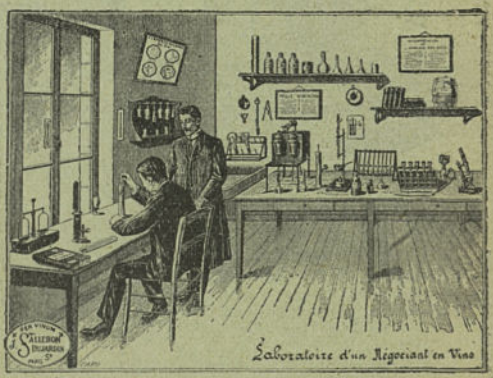
SALLERON-DUJARDIN

le plus précis, le plus rapide, donnant le *degré légal* concordant avec la distillation et divisé en 1/10e de degré.

ACIDIMÉTRIE TOTALE
FIXE ET VOLATILE
Méthodes officielles mises à la portée du commerce.

EXTRAIT SEC
Dosage rapide et exact avec l'
EXTRACTO-ŒNO
DUJARDIN
Méthode densimétrique

ARÉOMÈTRES, DENSIMÈTRES
de
TOUS MODÈLES
appliqués à
L'ŒNOLOGIE



Notre *Notice générale sur nos Instruments œnologiques* est le Manuel le plus pratique que le chimiste ou le négociant puisse consulter sur la *Vulgarisation de l'Analyse des Vins.* — 550 pages, 250 fig. : **4** fr. cart. Franco, **4** fr. **85**.

Catalogue et tous renseignements sur demande.

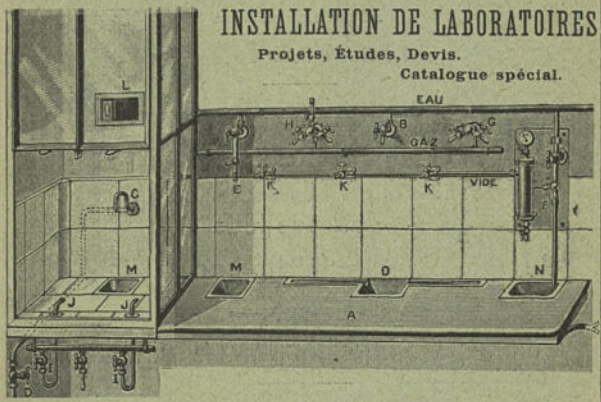
FLICOTEAUX, BOUTET & Cie

83, rue du Bac, PARIS

INSTALLATION DE LABORATOIRES

Projets, Études, Devis.

Catalogue spécial.



TABLES EN LAVE ÉMAILLÉE

Matière inaltérable aux acides usuels.

TABLES DE DIMENSIONS COURANTES (Stock livrable immédiatement)

CUVETTES ET CANIVEAUX

Robinetterie spéciale de Laboratoires

POUR L'EAU, LE GAZ ET LE VIDE

Trompes à vide et Soufflerie hydrauliques

—

MEUBLES COMPLETS

avec bâti métallique ou en menuiserie.

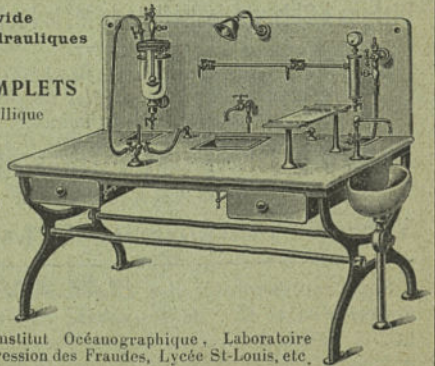
—

HOTTES - SORBONNES

—

TRAPPES de ventilation.

—



RÉFÉRENCES :

Institut Pasteur, Institut Océanographique, Laboratoire central de la Répression des Fraudes, Lycée St-Louis, etc.

A. COLLOT* et Cie

Ingénieurs des Arts et Manufactures

8, boulev. Edgar-Quinet et 226, boulev. Raspail

PARIS (XIVe)

BALANCES et POIDS

de précision

BALANCES A PESÉES RAPIDES

Appareils de projection lumineuse

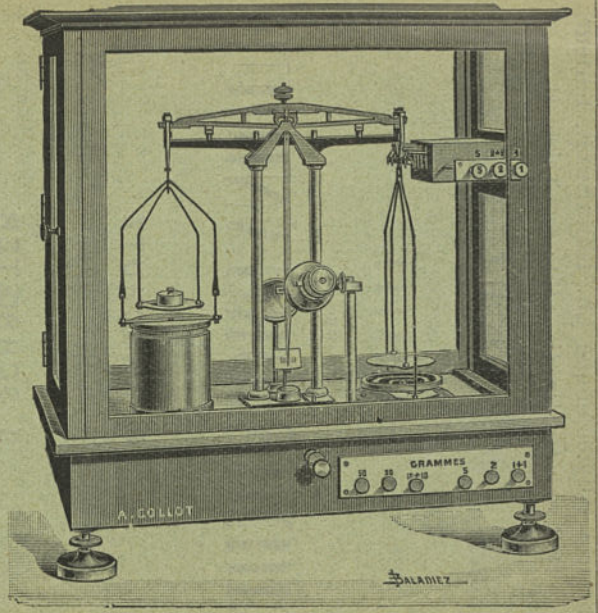
AMORTISSEURS A AIR ET A LIQUIDE

VERRERIE

divisée et jaugée de précision

MACHINES A VIDE DE BIANCHI

Envoi du Catalogue sur demande.



Nouvelle Balance à pesées très rapides.

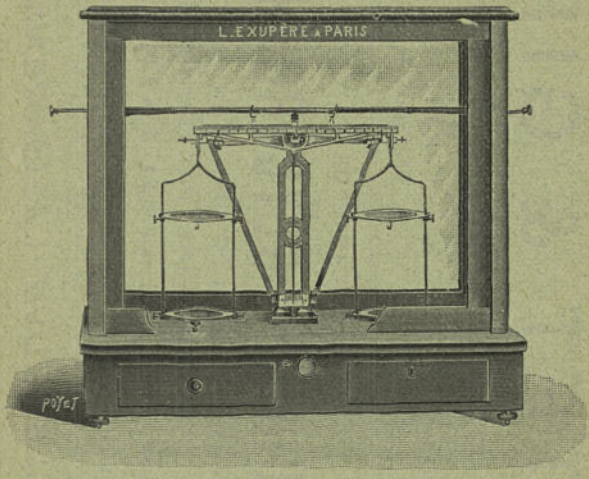
EXUPÈRE

Constructeur d'Instruments de Pesage

PARIS, 71, Rue Turbigo, PARIS

TÉLÉPHONE 1031-33

Adresse télégraphique : EXUPÈRE-PARIS



BALANCES DE PRÉCISION

Pour Analyses

BALANCES

Pour essais d'or et d'argent

TRÉBUCHETS DE LABORATOIRES

Librairie Polytechnique Ch. BÉRANGER, Éditeur
PARIS, rue des Saints-Pères, 15. — LIÉGE, rue de la Régence, 21.

MANUEL
D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE

A L'ESSAI DES COMBUSTIBLES,
MINERAIS, MÉTAUX,
ALLIAGES, SELS ET AUTRES PRODUITS
INDUSTRIELS MINÉRAUX.

PAR

EUG. PROST

Docteur en sciences,
Chargé de cours à l'Université de Liège.

Un volume in-8°, contenant 45 figures dans le texte

PRIX RELIÉ : 12 fr. 50

Librairie Polytechnique Ch. BÉRANGER, Éditeur
PARIS, rue des Saints-Pères, 15. — LIÈGE, rue de la Régence, 21.

TRAITÉ COMPLET

DE LA

FABRICATION

DES

BIÈRES

PAR

G. MOREAU

ET

LUCIEN LÉVY

Professeurs à l'Ecole Nationale des Industries agricoles de Douai.

UN VOLUME IN-8°

Contenant 173 Figures dans le Texte et 5 Planches Hors Texte.

PRIX RELIÉ : 25 Francs.

Maison WIESNEGG

P. LEQUEUX

Ingénieur-Constructeur

64, rue Gay-Lussac, PARIS

TÉLÉPHONE
— 806,25 —

Adre se télégraphique :
VIESNEGG-PARIS

Appareils pour les Laboratoires

Scientifiques et Industriels

Autoclaves, Bains-Marie, Centrifugeurs, Etuves, Filtres, Fours, Régulateurs de pression et de température, Stérilisateurs.

ETUVES A TEMPÉRATURE CONSTANTE

Appareils à germination et à dessiccation, etc.

Fournisseur des Ministères des Finances, de l'Instruction publique, des Facultés et des principaux laboratoires.

Projets, Devis, et Catalogues sur demande

Exposition Universelle Paris 1900
2 Grands Prix

Exposition Universelle Bruxelles 1910 : 2 Grands Prix

BREWER FRÈRES

A. MANONCOURT, ING^R SUCC^R

PARIS, 76, Boulevard Saint-Germain, PARIS

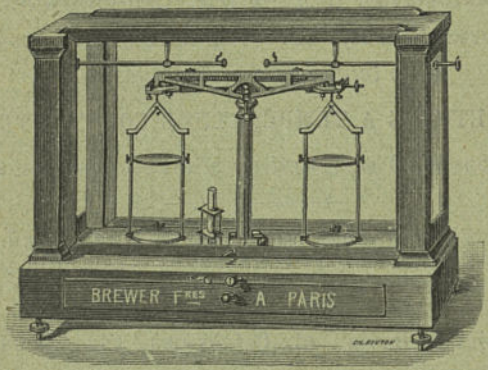
Verrerie française.
Verrerie de Bohême
Porcelaine.
Terre-grès.
Soufflage.
Alcoométrie.
Thermométrie.
Centrifugation.

Verrerie jaugée.
Dessiccation.
Chauffage.
Distillation
Electricité.
Filtration.
Outillage.
Instruments de précision, etc.

Seuls concessionnaires pour la France et les Colonies des

PAPIERS BERZÉLIUS SUÉDOIS

MÉDAILLE D'OR, PARIS 1900



HORS CONCOURS, LIÈGE 1905

Les véritables balances BECKER'S SONS sont hollandaises et doivent porter la plaque BREWER FRÈRES, seuls concessionnaires.

MATÉRIEL COMPLET DE LABORATOIRES

COLLECTION

DES

MANUELS PRATIQUES D'ANALYSES CHIMIQUES

A L'USAGE DES

LABORATOIRES OFFICIELS ET DES EXPERTS

PUBLIÉS SOUS LA DIRECTION DE

M. F. BORDAS

DIRECTEUR DES LABORATOIRES DU MINISTÈRE DES FINANCES

ET

M. Eugène ROUX

DIRECTEUR DU SERVICE DE LA RÉPRESSION DES FRAUDES
AU MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

Secrétaire de la Rédaction
Samuel BRUÈRE
Chimiste

LES

MATIÈRES CELLULOSIQUES

LES

MATIÈRES CELLULOSIQUES

TEXTILES NATURELS ET ARTIFICIELS

PATES A PAPIER ET PAPIERS

PAR

Francis J.-G. BELTZER
INGÉNIEUR-CHIMISTE
PROFESSEUR DE CHIMIE
INDUSTRIELLE

JULES PERSOZ
DIRECTEUR DE LA CONDITION
DES SOIES ET DU LABORATOIRE
D'ESSAI DES PAPIERS DE PARIS

PARIS & LIÈGE
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER, ÉDITEUR
Successeur de BAUDRY et Cie
PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES
LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1911

PREMIÈRE PARTIE

PAR

FRANCIS J.-G. BELTZER

PRÉFACE

—

Malgré le prodigieux développement des industries dérivées de la cellulose et les progrès techniques apportés dans la fabrication des textiles artificiels cellulosiques pendant ces dix dernières années, nous devons constater que les connaissances chimiques relatives à ces matières sont encore très restreintes ; elles reposent, le plus souvent, sur des bases empiriques et sont inférieures à celles que l'on possède sur la chimie des sucres et autres hydrates de carbone analogues.

Nous savons que les progrès scientifiques réalisés sur les produits de la grande industrie chimique et sur ceux des industries des matières colorantes et substances pharmaceutiques ont rendu possible le développement de leur production ; ces industries ont pu fournir aux chimistes, *en assez grande quantité*, une foule de composés rares auparavant, qu'il a été par suite facile d'étudier.

Quoique les industries dérivées de la cellulose donnent aussi, en abondance, des produits commerciaux très intéressants, elles ne fournissent pas

cependant d'individus chimiques suffisamment définis pour permettre une étude véritablement scientifique.

La cellulose ou *les celluloses* restent des termes génériques, qui indiquent, pratiquement, au lecteur la nature des matières dont nous nous occuperons dans cet ouvrage. Nous aurions désiré *définir scientifiquement le type cellulosique*, ou l'unité à laquelle on devra rapporter toutes les celluloses, (qu'on rencontre dans la nature ou qui sont régénérées des solutions cellulosiques) ; malheureusement, l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de le faire.

Nous avons dû choisir empiriquement un *type de cellulose naturelle purifiée*, (*unité cellulosique*, que nous désignerons sous le nom de *cellulose normale pure*), auquel nous rapporterons les autres celluloses par comparaison, en adoptant diverses réactions permettant de les identifier. On a trouvé dans la fibre de coton, le type normal définissant cette unité.

Le coton d'Amérique, (particulièrement *le coton Louisiane mûr*), purifié par des lessivages et des chlorages, menés *avec ménagement*, exactement dans les mêmes conditions, fournira notre *étalon cellulosique*.

Cet étalon, défini *par ses constantes physiques*, *par sa composition centésimale* et *par des réac-*

tions précises, permettra de comparer entre elles les celluloses diverses.

Les savants ont mis en évidence dans la molécule cellulosique, certaines fonctions chimiques ; *les fonctions alcooliques*, *aldéhydiques*, *cétoniques* etc., existent dans les celluloses et dans certains composés cellulosiques ; on a déduit de ces faits, plusieurs hypothèses sur la constitution de la molécule, mais le problème se complique à cause de la difficulté de se procurer une *cellulose simple*, toujours semblable. Les celluloses qu'on rencontre dans la nature ou dans l'industrie étant plus ou moins condensées, (on ne connaît pas leur degré de polymérisation), il est impossible d'établir un schéma de constitution rationnel.

Notre étalon cellulosique possède bien une composition centésimale correspondant à la formule brute : $C^6H^{10}O^5$; cependant, cette formule peut être aussi bien : $C^{12}H^{20}O^{10}$; $C^{13}H^{30}O^{15}$, etc., et d'une façon générale $(C^6H^{10}O^5)^n$, ou n est indéterminé.

Il y a beaucoup de raisons de croire que cet étalon cellulosique se présente sous des formes condensées ; il est en effet très solide et très résistant aux agents.

Les manières diverses dont les celluloses, naturelles ou artificielles, se comportent sous l'influence des divers réactifs, montrent des différences consi-

dérables et, par suite, indiquent des degrés de polymérisation très variables.

Le coton mercerisé par exemple, se comporte de toute autre façon que les *soies artificielles*, sous l'influence des divers réactifs ; on peut rapporter les différences aux degrés de polymérisation de ces celluloses.

En résumé, l'absence d'une base scientifique bien déterminée, nous oblige a définir, conventionnellement, une unité cellulosique pour nous permettre de coordonner d'une façon plus nette les matériaux épars de ce groupe.

Dans ce sens, nous espérons que notre ouvrage facilitera les recherches sur cette importante classe de composés et nous serons heureux s'il peut guider, méthodiquement, le lecteur à travers les nombreux travaux déjà publiés.

FRANCIS J. G. BELTZER.

TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

PAR FRANCIS BELTZER

Les Celluloses et les textiles naturels et artificiels

CHAPITRE PREMIER

GROUPE DES CELLULOSES SIMPLES

CHAPITRE II

GROUPE DES CELLULOSES COMPOSÉES

---

(1) Voir (*Moniteur scientifique*, octobre 1911. F. Beltzer, *Différenciation des soies artificielles entre elles par le Rouge de Ruthénium.*

DEUXIÈME PARTIE

—

Pâtes à papier, Papiers et essais des papiers

Par Jules Persoz

LES

MATIÈRES CELLULOSIQUES

TEXTILES NATURELS & ARTIFICIELS
PATES A PAPIER & PAPIERS

PREMIÈRE PARTIE

LES CELLULOSES

INTRODUCTION

Le groupe cellulosique. — On désigne sous ce nom, *un groupe de constituants organiques, d'origine végétale principalement*, mais aussi, quelquefois, *d'origine animale.*

Au point de vue physiologique, la cellulose constitue en quelque sorte l'ossature des cellules organiques et organisées des végétaux et des animaux.

Depuis la bactérie unicellulaire microscopique, jus-

qu'aux végétaux géants, elle forme les enveloppes ou les parois des cellules de tous les corps animés.

Depuis longtemps, la cellulose est une des plus importantes matières premières dont l'homme se soit servi : *bois*, *pailles*, *fibres*, *fils naturels*, *textiles*, *tissus*, *pâtes de bois*, *papiers*, *textiles artificiels cellulosiques* (1), *matières plastiques artificielles*, *films*, *pellicules*, *vernis*, *collodions*, etc... (2) sont constitués par la cellulose ou ses dérivés.

Au point de vue chimique, les celluloses représentent un groupe spécial d'hydrates de carbone, dit : *groupe cellulosique*. La composition analytique centésimale de la cellulose pure, dite *normale*, est la suivante :

C	Carbone	= 44,2 %
H	Hydrogène	= 6,3 »
O	Oxygène	= 49,5 »
		100,0

Cette composition empirique a été obtenue par l'*analyse élémentaire des papiers à filtrer* suédois ou des papiers de Schleicher et Schüll, qui constituent une des celluloses les plus pures que nous possédions (3).

---

(1) Francis J. G. Beltzer. — (*Monit. Scient.*, p. 596, 1907, p. 5, 1908). Etat actuel de l'Industrie de la soie artificielle. (*Mon. Scient.*, p. 145, 1910; p. 289, 1910; p. 445, 1910). *Revue de l'Industrie des matières plastiques et textiles artificiels.*

(2) Francis J. G. Beltzer. — (*Monit. Scient.*, p. 648, 1908). Dérivés plastiques de la cellulose et de ses composés.

(3) Franchimont. — (*Rec. Trav. Chim.*, II, 241, 1883).

Ils contiennent en moyenne 0,03 à 0,05 % de cendres ou 1/1.000e de milligramme par cm^2, résistant à tout traitement, même à l'acide fluorhydrique.

Leur humidité naturelle ou eau hygroscopique varie de 8 à 10 %.

Les nombres de la composition centésimale précédente, calculés sur le papier ou cellulose à l'état sec, se rapprochent de la formule brute :

$$C^6H^{10}O^5 = 162,$$

qui correspond théoriquement à la composition centésimale calculée :

C	Carbone	=	44,444 %
H	Hydrogène	=	6,172 »
O	Oxygène	=	49,382 »
			99,998

On a donc adopté la formule brute $C^6H^{10}O^5$, pour représenter la *cellulose normale pure* la plus simple qu'on connaisse. Il est évident que la composition précédente correspond également aux formules condensées :

$$\underbrace{C^{12}H^{20}O^{10}}; \quad \underbrace{C^{18}H^{30}O^{15}}; \quad \underbrace{C^{24}H^{40}O^{20}} \ldots \text{ etc.}$$

et en général à la formule globale : $(C^6H^{10}O^5)^n$ dans laquelle n représente un nombre entier.

D'après les analogies établies en chimie atomique, on est généralement amené à prendre l'exposant n aussi petit que possible ($n = 1$) ; mais, pour expliquer la formation de certains composés cellulosiques, nous verrons qu'on doit souvent le prendre plus grand.

Le degré de polymérisation des celluloses est indéterminé.

Il est certain que beaucoup de celluloses très dures et très résistantes *aux agents chimiques*, son très condensées; tandis que d'autres, plus facilement attaquables par ces mêmes agents et peu résistantes, sont de constitution plus simple.

CELLULOSE NORMALE PURE

Dès à présent, nous remarquons que le nombre des *polymères cellulosiques normaux* est considérable et qu'il est nécessaire de définir *la cellulose normale type, à laquelle on rapportera toutes les autres.*

Nous trouvons dans *le coton Louisiane*, une matière cellulosique de composition à peu près constante, assez facile à purifier et donnant en tout cas, après purification, une cellulose presque pure, à laquelle on peut pratiquement comparer toutes les autres.

Cette cellulose normale pure, du *type coton*, s'obtient par des lessivages et des chlorages successifs et ménagés, de façon à éviter la formation d'hydrocelluloses et d'oxycelluloses.

Méthode type de purification et blanchiment du coton Louisiane pour l'obtention de la cellulose pure normale du coton.

Préparation mécanique. — Le coton Louisiane est d'abord *cardé* et *peigné soigneusement*, pour enlever mécaniquement les poussières et les corps étrangers qu'il peut contenir et pour ne conserver que les fibres nettes et les plus longs filaments de coton mûr.

Lessivage. — Les fibres de coton ainsi préparées, sont lessivées pendant 6 ou 8 heures dans une solution bouillante de potasse ou de soude caustique à 1 ou 2° Bé, obtenue en faisant dissoudre, par litre d'*eau distillée*, 10 ou 20 grammes de potasse ou de soude caustique pure. Après ce premier débouillage, on fait écouler la lessive et l'on rince à l'eau distillée ou à l'eau douce tiède, jusqu'à ce que les eaux qui s'écoulent ne soient plus colorées. On procède ensuite, dans les mêmes conditions, à un second lessivage, et on rince à fond. Les lessives de cette seconde opération ne doivent plus être colorées, ou très peu; autrement, il faudrait procéder à un troisième débouillage. Finalement, les eaux de rinçage doivent être parfaitement claires et limpides.

Nota. — Bien souvent, ainsi débouilli, le coton conserve une teinte écrue prononcée. Pour lui donner un commencement de blanchiment, on le lessive avec une solution *de peroxyde ou de perborate de sodium* à 5 ou 10 grammes par litre d'eau distillée, à la température de 50 à 60° C. Ce lessivage décolorant purifie la cellulose du coton d'une façon énergique, et si l'on désire obtenir une grande pureté, il est utile de procéder à cette opération pour terminer la série des lessivages.

On lave à l'eau bouillante et termine par des rinçages à l'eau distillée tiède.

1er Acidage. — Les cotons ainsi débouillis sont passés dans une solution tiède (40 à 50° C.) d'acide chlorhydrique à 1 ou 2° Bé, contenant, par conséquent, 40 à 90 grammes d'acide chlorhydrique pur à 20° Bé, par litre d'eau distillée. On laisse tremper pendant 3 ou 4 heures, puis on rince à l'eau tiède.

Chlorage. — On procède ensuite au *chlorage*, avec une solution d'hypochlorite de soude neutre ou *chlorozone* à 1° ou 2° chlorométriques. Le bain d'hypochlorite est maintenu à une température moyenne de 25 à 30° C. au maximum. Les cotons sont immergés dans ce bain pendant 6 à 8 heures. Ils se décolorent complètement; on lave à l'eau tiède et l'on essore.

2me Acidage. — Après le chlorage on donne un second acidage dans les mêmes conditions que celui précédemment décrit et l'on rince à fond.

Bisulfitage. — Les cotons sont finalement immergés dans une solution tiède (40-50° C.), de bisulfite de soude à 2° Bé. On laisse tremper pendant 5 à 6 heures à cette température, on lave et rince finalement à fond à l'eau douce et tiède, et à l'eau distillée froide. On essore fortement et on sèche les cotons à douce température.

La cellulose ainsi obtenue peut être considérée comme de la cellulose normale pure du *type coton*, à laquelle on pourra rapporter toutes les autres celluloses. On s'assure par des essais qualitatifs sensibles (comme ceux que nous indiquerons dans la suite), que cette cellulose est pure et ne contient ni d'hydro ni d'oxycelluloses, que les traitements trop énergiques décrits ci-dessus peuvent engendrer.

L'analyse élémentaire de cette cellulose desséchée, doit correspondre à celle donnée plus haut; les cendres ne doivent pas dépasser 0,03 à 0,05 %. Dans le cas contraire,

il faudrait procéder à une seconde série d'opérations, avec lavages à l'acide fluorhydrique, pour enlever la silice.

Détermination du degré de pureté de la cellulose. — *La cellulose normale pure du type coton*, doit être résistante à l'action des alcalis caustiques ; elle ne doit pas se dissoudre dans les lessives diluées ou concentrées froides. Après des traitements prolongés dans des lessives de soude, suivis de lavages, acidages et rinçages, son poids doit rester constant. S'il y avait diminution, ce serait l'indice d'une dissolution partielle, décelant la présence d'hydro ou d'oxycelluloses, solubles dans les alcalis caustiques.

Pour purifier cette cellulose, des hydrocelluloses et oxycelluloses qu'elle pourrait contenir, il serait nécessaire d'effectuer un dernier traitement alcalin ; c'est-à-dire : débouillir une dernière fois les cotons dans une lessive de potasse ou de soude caustique à 2° Bé, rincer à l'eau distillée, acider légèrement à 40°-50° C., avec de l'eau acidulée d'acide fluorhydrique à 1° Bé, laver, bisulfiter et finalement rincer à fond avec de l'eau distillée. On essore ensuite fortement et sèche à douce température. Ces dernières opérations se conduisent d'ailleurs exactement comme celles ci-dessus décrites.

On obtient de la sorte une cellulose normale pure, du type coton, exempte d'hydrocelluloses ou d'oxycelloses.

Par distillation avec l'acide chlorhydrique, cette cellulose *ne doit pas donner de furfurol*, (ce qui dénoterait la présence d'un peu d'oxycellulose); elle ne doit pas donner de coloration rose avec le réactif : (phloroglucine + acide chlorhydrique) ; son *indice de*

cuivre, (son action sur la liqueur de FEHLING), doit être nul ou presque nul.

Constantes de la cellulose pure. — Le poids spécifique de la cellulose pure est d'environ 1,54. Sa composition centésimale à l'état sec, déterminée par l'analyse élémentaire, doit correspondre aux chiffres donnés plus haut; (à la formule brute simple $C^6H^{10}O^5$).

La façon dont se comporte la cellulose pure du type coton, vis-à-vis des solutions alcalines caustiques concentrées, des solutions cuproammoniacales, des solutions acides, etc..., constitue autant d'indices permettant l'évaluation de sa pureté.

La réaction xanthique y apporte également une importante contribution.

Nous indiquerons dans la suite : les détails analytiques permettant *d'évaluer la pureté des celluloses*; pour le moment, nous signalons simplement les moyens de l'obtenir.

Nota. — *La cellulose normale pure* étant ainsi définie, nous rapporterons toutes les celluloses à cette unité, prise comme terme de comparaison.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE LA CELLULOSE NORMALE PURE

La cellulose pure, préparée comme précédemment avec le coton, se présente sous la forme de fibres d'un blanc neigeux; lorsqu'elle est préparée avec la pâte de

bois, elle se présente en masses compactes blanches spongieuses, absorbant l'eau avec une grande facilité.

Cette faculté d'absorption est une des propriétés les plus importantes de la cellulose. Comme toutes les matières colloïdales, les celluloses attirent l'eau et la retiennent avec une grande énergie.

Si nous envisageons les celluloses comme des hydrates de carbone de formule générale : $[C^{6n}(H^2O)^{5n}]$, la cellulose la plus simple, représentée par : $C^6(H^2O)^5$, s'hydratera plus facilement, en raison du peu de résistance qu'elle présente aux agents chimiques. Au contraire, d'après les lois générales physicochimiques, une cellulose très condensée s'hydratera difficilement, en raison de sa dureté et de sa plus grande résistance aux agents.

COMPOSÉS : « EAU-CELLULOSE »

On doit envisager les composés : *eau-cellulose* à deux points de vue ; l'eau étant considérée : 1° comme *eau hygroscopique* ; 2° comme *eau d'hydratation*.

1° ***Eau hygroscopique ou humidité.*** — Cette eau est absorbée par la *cellulose sèche* qui la prend à l'air humide.

Suivant la température et le degré d'humidité de l'air, la quantité d'eau hygroscopique absorbée, varie de 8 à 12 % dans l'air saturé de vapeur d'eau.

L'eau hygroscopique est éliminée complètement à une température de 100 à 110° C. ; on peut la doser par cette opération dite : *dessiccation*.

2° ***Eau d'hydratation.*** — **Hydracelluloses.** — L'eau d'hydratation se sépare plus difficilement, on doit élever la température au-dessus de 110° C. (jusque vers 160° et 180° C.) pour l'éliminer. On obtient ainsi une nouvelle perte de poids variant de 1 à 3 °/₀ ; mais, la cellulose subit quelquefois un commencement de carbonisation (suivant sa résistance ou sa dureté).

On peut aussi doser l'*eau d'hydratation* en faisant bouillir la cellulose desséchée à l'étuve à 110° C., dans le toluène et en distillant. Après dessiccation complète, on note la nouvelle perte de poids.

L'analyse élémentaire permet encore et plus sûrement de doser l'eau d'hydratation. On peut envisager l'eau d'hydratation des celluloses, comme voisine de celle que contient à la limite la *cellulose mercerisée* $C^{12}H^{20}O^{10},H^{2}O$.

On donne quelquefois à ces composés les noms *d'hydracelluloses* ou de *celluloses hydratées*.

Remarque. — On réserve surtout le nom *d'hydracelluloses* aux produits ultimes obtenus par l'action des lessives caustiques mercerisantes sur les celluloses normales pures.

Le nom *d'hydrocelluloses* est plutôt appliqué aux produits ultimes obtenus par l'action des acides sur les celluloses normales pures.

Les Hydracelluloses contiendraient seulement de l'eau d'hydratation, elles seraient les véritables hydrates de la cellulose normale, tandis que les Hydrocelluloses contiendraient de *l'eau d'hydrolyse*.

HYDROCELLULOSES *(eau d'hydrolyse)*

Les hydrocelluloses proviennent d'une hydrolyse *ou réaction hydrolytique* produite généralement par un acide, sur les celluloses.

On sait qu'une ébullition prolongée avec les acides, transforme finalement la cellulose en un véritable sucre, c'est-à-dire en *une aldéhyde*, dont le pouvoir réducteur sur *la liqueur de Fehling*, permet son évaluation quantitative.

On comprendra facilement que les *termes intermédiaires* de cette hydrolyse, réduisent plus ou moins fortement la liqueur de Fehling, suivant que la réaction hydrolytique est plus ou moins poussée. Ces termes intermédiaires constituent *les hydrocelluloses* et sont évalués par leurs pouvoirs réducteurs ou *indices de cuivre* qu'on désigne sous le nom de *coefficients de réduction.*

Tandis que les *hydrates de cellulose ou hydracelluloses* ne présentent qu'un très faible pouvoir réducteur, *les hydrocelluloses* donnent au contraire un coefficient de réduction très net, qui permet de les différencier des premières.

Les hydrocelluloses fournissent par leurs propriétés bien distinctes, une classe à part, à côté des celluloses normales ; la facilité avec laquelle elle se dissolvent dans les alcalis caustiques peut servir de base à cette distinction.

D'autre part, l'analyse élémentaire et les réactions aldéhydiques dénotent qu'on a affaire à un véritable sucre de formule brute simple $C^6H^{12}O^6$.

Comme les celluloses normales, les hydrocelluloses

possèdent une grande affinité pour l'eau. Cette affinité est même poussée à un plus haut degré, puisque les hydrocelluloses peuvent entrer en dissolution dans les solutions alcalines. Elles absorbent l'eau en toutes proportions, en donnant *des hydrates d'hydrocelluloses*. Le degré d'hydrolyse détermine *la puissance d'hydratation* des hydrocelluloses formées; autrement dit, d'une façon générale : plus une cellulose contient de groupements (OH), plus elle est hygrométrique.

On sait que la cellulose pure normale est moins hygrométrique que l'*hydracellulose du coton mercerisé;* cette dernière est moins hygrométrique que *les hydracelluloses des soies artificielles cuproammonicales et viscose;* ces dernières sont à leur tour moins hygrométriques que *l'hydracellulose de la soie de chardonnet dénitrée* et finalement que les hydrocelluloses obtenues par des réactions hydrolytiques très poussées.

L'indice d'hydratation ou *coefficient d'hydratisation*, peut au même titre que *l'indice de cuivre* ou *coefficient de réduction*, servir de mesure au degré d'hydratation des celluloses.

On peut déterminer l'indice d'hydratation des celluloses par *leur vitesse de dissolution* dans des lessives caustiques plus ou moins concentrées.

Cette réaction associée à celle de la réduction de la liqueur de Fehling, permet de tirer des conclusions intéressantes sur la composition des celluloses à essayer [1].

---

[1] Aimé Girard. — *Mémoire sur l'hydrocellulose et ses dérivés*, 1881.

OXYCELLULOSES

Les oxycelluloses proviennent d'oxydations (plus ou moins profondes) des celluloses à l'aide de divers agents oxydants.

Les oxycelluloses, obtenues par l'action simultanée de solutions d'hypochlorites et d'acide carbonique par exemple, présentent (comme d'ailleurs toutes les oxycelluloses) la propriété remarquable d'attirer les matières colorantes basiques. Cette propriété permet de distinguer de suite le terme « *oxycellulose* ».

D'autre part, les oxycelluloses hydrolysées par une solution aqueuse sulfochlorhydrique, donnent par distillation, de grandes quantités de furfurol, qu'on peut déceler et doser dans le distillat.

L'oxydation de la cellulose normale pure, peut se produire en liqueur acide ou alcaline. Suivant les oxydants et suivant le modus operandi, on obtient des oxycelluloses diverses, possédant plus ou moins d'affinité pour les colorants basiques, et un *indice furfuraldéhydique* plus ou moins fort. La quantité de furfurol obtenue dans le distillat sulfochlorhydrique précédent, sert de mesure à la quantité d'oxygène contenue dans la cellulose (en dehors de celui : O^5, de sa formule propre $C^6H^{10}O^5$).

Cette mesure donne la quantité d'oxycellulose formée dans la réaction.

Comme les hydrocelluloses, les oxycelluloses réduisent fortement la liqueur de Fehling et possèdent un indice de cuivre très prononcé. Elles se dissolvent également dans les lessives caustiques en formant des oxycellulosates alcalins.

L'oxycellulose possède une réaction acide plus marquée et plus nette, à cause de la présence de l'oxygène dans le voisinage du carbone et des groupes (OH).

Les oxycelluloses possèdent aussi une grande affinité pour l'eau et s'hydratent facilement comme les hydrocelluloses. Leur différence d'avec ces dernières, réside surtout dans leur affinité pour les matières colorantes basiques [1].

---

[1] M. Witz. — *Oxycellulose.*
Léo Vignon. — *Bull. Soc. Chim.* (3), **10**, 857; **19**, 790; **21**, 600.
Ch. Lauth. — *Dict. Wurtz*, I, p. 628. Blanchiment.

CLASSIFICATION DES CELLULOSES

D'après les propriétés générales ci-dessus énoncées, nous pouvons diviser méthodiquement, pour la clarté de notre exposé, les celluloses simples en 3 classes.

Remarque. — On appelle ce groupe : *Celluloses simples*, parce qu'il comprend les celluloses débarrassées de leurs constituants non cellulosiques, par opposition aux *celluloses composées* qu'on rencontre habituellement dans la nature et qui contiennent encore des matières ligneuses, pectiques, muciques,... etc.

Ces dernières sont les fibres brutes, les bois, les pailles... qu'on désigne sous les noms de lignocelluloses, pectocelluloses, mucocelluloses, adipocelluloses, cutocelluloses...

D'autre part, dans cet ouvrage, nous adopterons la classification suivante, qui nous permettra d'étudier individuellement les principales celluloses définies et de les différencier les unes des autres :

1° **Groupe des celluloses simples**, comprenant :

I. — **Les celluloses normales ordinaires et leurs hydrates.**
II. — **Les hydrocelluloses et leurs hydrates.**
III. — **Les oxycelluloses et leurs hydrates.**
IV. — **Les hémicelluloses.**

2° **Groupe des celluloses composées**, comprenant :

I. — **Les lignocelluloses diverses.**
II. — **Les pectocelluloses et les mucocelluloses.**
III. — **Les adipocelluloses, cutocelluloses... etc.**

CHAPITRE PREMIER

GROUPE DES CELLULOSES SIMPLES

CLASSIFICATION DES CELLULOSES SIMPLES

Si nous envisageons que les celluloses simples peuvent être modifiées par les trois espèces d'agents chimiques suivants : *Les alcalis*, *les acides* et *les oxydants*, on peut partir de ce point de vue pour effectuer une subdivision dans le groupe cellulosique simple.

L'action à froid, des alcalis caustiques concentrés sur les celluloses (mercerisage), donne des *hydrates de celluloses* ou des *hydracelluloses*, comme terme limite de l'opération.

L'action des acides produisant une hydrolyse, forme des *hydrocelluloses*.

L'action des oxydants engendre enfin une troisième classe de composés, les *oxycelluloses*.

D'après ces réactions types, on partagera les dérivés des celluloses simples en :

1° **Celluloses ordinaires normales et leurs hydrates** caractérisées par l'absence de pouvoir réducteur sur la liqueur de Fehling ou par un indice de cuivre ou coefficient de réduction à peu près nul.

Cette classe ne possède qu'une minime affinité pour

les colorants basiques ; elle est composée d'éléments insolubles dans les lessives alcalines caustiques et qui ne donnent que de très faibles quantités de furfurol par distillation avec la solution sulfochlorhydrique.

A cette classe appartiennent : *les celluloses normales pures*, du type coton, du type pâte de bois, du type papier... etc.; en un mot, *les celluloses purifiées*, extraites des végétaux, des textiles lignocellulosiques ou autres celluloses composées. Elles présentent tous les caractères, ou à peu près, de la cellulose pure tirée du coton. Ces celluloses doivent être insolubles : à l'ébullition dans les lessives caustiques étendues, à froid dans les lessives concentrées.

2° **Hydrocelluloses et leurs hydrates**, caractérisées par leur pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling. *Leur indice cuprique ou coefficient de réduction*, permet une évaluation quantitative du degré d'hydrolyse. Ce groupe est soluble partiellement ou complètement dans les lessives alcalines caustiques, ce qui permet de le différentier du groupe des celluloses normales.

Il ne présente qu'une faible affinité pour les matières colorantes basiques.

3° **Oxycelluloses et leurs hydrates** caractérisés surtout par leur grande affinité pour les colorants basiques et par leur indice furfuraldéhydique, qui peut servir de mesure à leur degré d'oxydation. Les oxycelluloses traitées par le *réactif de Nessler*, se différencient encore des groupes précédents par la formation d'un précipité gris intense, car les autres groupes ne donnent pas de précipités. Les oxycelluloses pos-

sèdent, comme les hydrocelluloses, un fort pouvoir réducteur et sont solubles dans les lessives caustiques diluées.

Les oxycelluloses sont très répandues dans la nature; elles constituent la partie fondamentale des tissus divers des plantes à fleurs. Les bois, les pailles, les céréales (alfa, sparte,... etc.) contiennent des oxycelluloses.

La présence de l'oxygène sous forme de groupements carbonyles $(CO)''$ et de groupes méthoxyles $(OCH^3)'$, dans leur molécule, caractérise cette classe.

4° **Hemicelluloses**. — A coté de ces trois principales classes de *celluloses simples*, nous devons signaler encore la classe spéciale des *Hémicelluloses*.

Les Hémicelluloses peuvent être considérées comme des celluloses naturelles, non parvenues à maturité. Ces *pseudocelluloses* sont peu résistantes à l'hydrolyse; les lessives caustiques les dissolvent facilement; elles sont intermédiaires entre les hydrates de carbone inférieurs (glucoses et amidons) et les celluloses ordinaires proprement dites.

Elles se présentent souvent à l'état fibreux et constituent les différents duvets cotonneux des plantes : (les pollens qui s'échappent des graines lorsqu'elles s'ouvrent), les écorces de pois, de soja, etc...

Par hydrolyse, les *hémicelluloses* fournissent des sucres : du dextrose, du mannose, du galactose, du xylose, de l'arabinose,... etc.

Il existe dans la nature, un enchaînement continu depuis les *hémicelluloses*, *ou celluloses à l'état naissant*, jusqu'aux celluloses mûres et oxycelluloses. Au fur et à mesure de leur croissance, les hémicelluloses

deviennent plus résistantes à l'hydrolyse et aux agents chimiques ; elles y deviennent aussi résistantes que la cellulose normale pure.

Nota. — Nous devons enfin signaler quelques recherches effectuées sur certaines celluloses provenant des champignons et sur les celluloses animales contenant de l'azote en assez forte proportion. Ces celluloses spéciales sont les chainons reliant les hydrates de carbone et les matières albuminoïdes (protéides) [1]; elles sont généralement non fibreuses et peu résistantes à l'hydrolyse ; elles se décomposent facilement par l'action d'enzymes, comme incident soit normal soit anormal de la croissance.

Les celluloses des champignons se composent principalement d'une substance azotée : *la mycosine*, $C^{14}H^{28}N^{2}O^{10}$, possédant des propriétés très voisines de la *chitine* ; (elle donne par l'hydrolyse acide, de la *glucosamine*, comme produit principal).

La tunicine est une cellulose animale de même constitution que celle du coton, à laquelle elle ressemble par un ensemble de propriétés et même de réactions. Elle a été isolée de l'enveloppe de l'ascidie et d'autres espèces d'invertébrés, par des traitements hydrolytiques. Le sucre obtenu comme produit final d'hydrolyse, serait identique au dextrose qui se forme avec les celluloses végétales.

Dans les lignes suivantes, nous étudierons les celluloses qu'on rencontre dans la nature et qu'on purifie par des procédés plus ou moins rigoureux. S'il était

---

(1) Francis. J. G. Beltzer. — Analogies existant entre les celluloses et les albuminoïdes. (*Mon. Scient.* Mars 1909), p. 170.

possible de définir actuellement une cellulose de synthèse, on pourrait en déduire des méthodes analytiques plus précises et plus remarquables ; mais, jusqu'à présent, le chimiste n'a à sa disposition que des celluloses naturelles purifiées, tirées de végétaux divers, et n'ayant pas rigoureusement les mêmes qualités. Les méthodes analytiques ne peuvent donc être qu'empiriques et ne peuvent faire connaître que certaines fonctions chimiques contenues dans les molécules cellulosiques.

En définissant la cellulose normale pure, du type coton Louisiane, nous pourrons seulement comparer empiriquement les celluloses diverses [1].

---

[1] Voir page 5.

PREMIÈRE CLASSE

LES CELLULOSES NORMALES ORDINAIRES ET LEURS HYDRATES

Dans cette classe entrent les celluloses naturelles, dont *le coton* est le type; plusieurs autres fibres textiles cellulosiques *quand elles sont purifiées*, pourraient également s'y classer à côté du coton, (lin, ramie... etc.); mais le plus souvent, on les groupe à l'état brut, dans les celluloses composées.

LE COTON

Le coton est la bourre qui se trouve autour des semences des cotonniers : (*gossypium*, famille des malvacées) [1].

La valeur commerciale du coton dépend de sa provenance et suivant la longueur, la finesse, la souplesse, la tenacité, l'homogénéité et le *degré de maturité* des fibres, cette valeur commerciale varie.

---

(1) Francis. J. G. Beltzer. — *La Grande Industrie Tinctoriale* : La Fibre de coton, p. 34-40.
Le Blanchiment du coton et le mercerisage, p. 41-147.

On peut, d'une façon générale, diviser les cotons en deux catégories :

1° ***Les cotons jumels,*** qui sont la première qualité ;

2° ***Les cotons d'Amérique,*** qui sont de qualité moindre.

Il est évident que cette classification, très résumée, permet de subdiviser encore ces catégories, mais si l'on observe que les cotons « *Jumels* » (*Egypte* et *Géorgie*, longues soies extra), possèdent des filaments : de 50 millimètres de longueur environ et de diamètres variant de 0 mm., 006 à 0 mm. 013, tandis que ceux des cotons " *Amérique* " : (Louisiane, Surate, etc.) sont d'une longueur moyenne de 15 à 25 millimètres seulement et d'un diamètre compris entre 0 mm. 016 et 0 mm. 028, on voit que ces deux sortes sont les qualités extrêmes.

Les qualités commerciales intermédiaires sont comprises entre les dimensions de 25 millimètres et 50 millimètres comme longueur et de 0 mm. 006 à 0 mm. 028 comme diamètre.

Les cotons « *Jumels* » possèdent généralement une coloration plus ou moins foncée, *jaune-beige*, dénommée : *couleur-écrue*. *Les cotons* " *Amérique* " sont ordinairement blancs ou de couleur claire *gris-crème* (Louisiane).

La maturité plus ou moins complète des brins, influe beaucoup sur la qualité des cotons. Le coton non mûr présente des fibres aplaties, dépourvues de canal central, se teignant mal en Indigo ou en Alizarine; c'est le *coton mort*.

Un bon coton doit être net, assez brillant et composé de brins murs, homogènes, fins, nerveux, flexibles, droits et exempts de nœuds.

Les cotons Jumels, de couleur plus foncée, sont plus difficiles à purifier et à blanchir que les cotons Louisiane, qui sont déjà presque blancs et ne contiennent que très peu de matières extractives.

Caractères microscopiques et microchimiques des fibres de coton. — Examinés au microscope, *les filaments cotonneux mûrs* présentent l'aspect de tubes creux, contournés, presque cylindriques, fermés aux deux bouts.

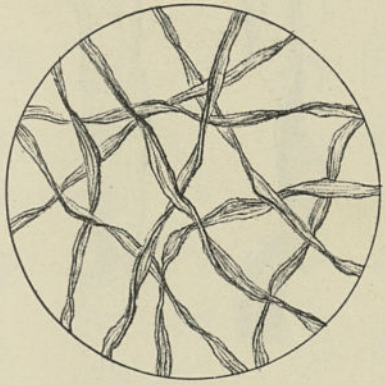


Fig. 1. — Vue microscopique des fibres de coton.

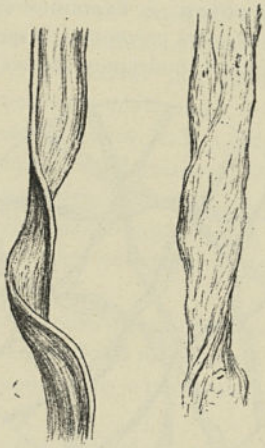
Sous l'influence de la dessiccation, ils s'aplatissent, se tordent et prennent l'aspect de fibres lamellées, rubanées, à direction plus ou moins tourmentée, selon les variétés.

Leur surface *ou cuticule* est marquée de stries irrégulières, présentant souvent une structure grillagée. Le canal central s'étend jusqu'à l'extrémité du brin.

Le *coton non mûr* apparaît comme une sorte de lame mince, translucide, sans cavité intérieure, beaucoup plus large que le coton mûr et marquée à sa surface de plis longitudinaux et transversaux.

La maturité détermine l'épaississement graduel des parois et la formation du canal central.

Les fibres de coton mûr sont à peine altérées dans leur couleur ou leur constitution, par l'ébullition dans des solutions d'acide azotique, de chlorure de zinc ou de protoxyde de mercure.



I Coton mur. II Coton non mur.

Fig. 2. — Filaments de coton mûr et non mûr.

L'examen microscopique des filaments et des coupes de coton mûr teint, montre que la matière colorante est répartie dans l'épaisseur et la cavité centrale de la fibre.

Lorsqu'on soumet à *l'action d'une solution de soude caustique*, d'une densité de 1,3 à 1,4 (27 % à 37 % NaOH, ou 33° à 41° Bé), une fibre de coton demi-mûr, elle s'arrondit et ne diffère de la fibre naturellement développée que par sa forme plus cylindrique, avec une grande ouverture centrale.

La fibre de coton mûr, traitée de la même façon, (*mercerisage*) et examinée au microscope, montre que le canal central a disparu presque complètement sous l'influence

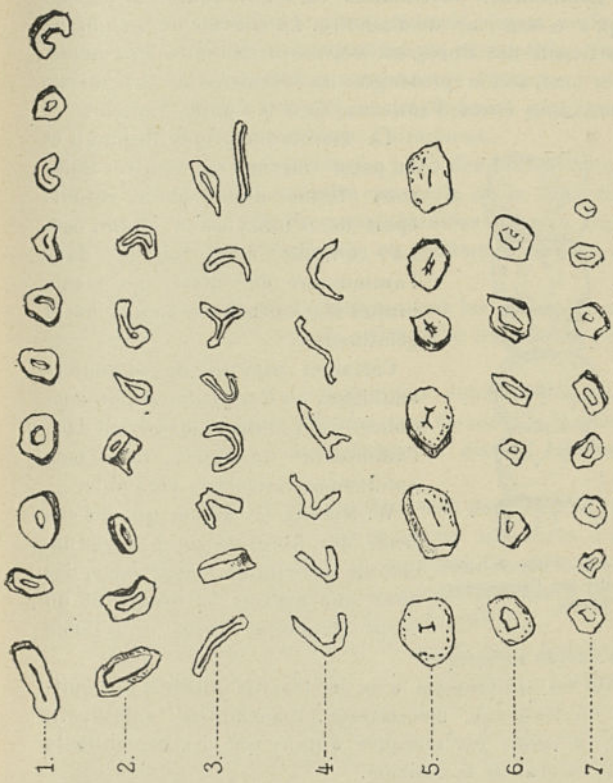


Fig. 3. — Coupes de filaments de coton (d'après Walter-Crum).

Légende. — 1. Coton mûr; 2. Coton aux trois-quarts mûr; 3. Coton à moitié mûr; 4. Coton au début de son développement; 5. Coton mûr traité par la soude caustique (procédé Mercer); 6. Coton aux trois quarts mûr mercerisé; 7. Coton à moitié mûr mercerisé.

des gonflements des parois cellulosiques. La même fibre est aussi *rapidement gonflée par l'acide sulfurique*; elle se colore en bleu par l'action successive de l'iode et de l'acide sulfurique aqueux ou étendu de glycérine; les coupes placées

dans les mêmes conditions, sont bleuies avec production de taches jaunes extérieurement et intérieurement.

L'ammoniure de cuivre détermine sur les fibres de coton, des gonflements vésiculaires caractéristiques, atteignant jusqu'à 0 mm., 07 de diamètre. *La cuticule* ou membrane superficielle des fibres, est souvent déchirée en fragments. Après une action prolongée, les fragments de la cuticule flottent sous forme d'anneaux, dans le liquide ambiant.

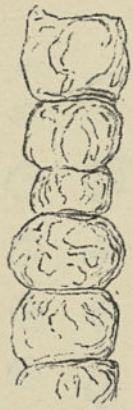


Fig. 4. — Fibre de coton traitée par l'ammoniure de cuivre.

La membrane propre disparaît et la paroi interne se trouve isolée sous forme d'un ruban enroulé épais de 0 mm. 002 à 0 mm. 006. La cellulose étant soluble dans l'ammoniure de cuivre, ces membranes se transforment en une masse gélatineuse.

Certaines espèces de cotonniers analogues au *Gossypium Religiosum*, donnent des fibres se dissolvant dans l'ammoniure de cuivre, mais sans gonflement vésiculaire préalable.

W. Minaief [1] admet que la *cuticule* des fibres de coton renferme comme incrustants, des graisses, des cires, une matière colorante et un corps dénommé *cutine*, insoluble dans l'acide sulfurique.

Dans les traitements avec les réactifs alcalins (débouillage ou lessivage, mercerisage, blanchiment, sulfitage... etc.), la *cutine* est attaquée autant que les constituants cireux et gras de la cuticule.

Dans bien des cas, il est difficile de distinguer la cuticule

---

[1] *Zeit. Farben.*, p. 1-17, 1908.

au microscope, et cela le sera d'autant plus que la fibre aura subi des traitements mécaniques et chimiques plus énergiques.

En étudiant l'action des divers réactifs sur la fibre de coton écru, on remarque que la *cuticule* résiste au traitement par la liqueur cuproammonique concentrée ; l'acide sulfurique de concentration moyenne ne l'attaque pas non plus, mais l'acide concentré et les liqueurs alcalines de débouillage et de mercerisage l'attaquent.

La cuticule de *la fibre blanchie* jouit des mêmes propriétés, mais à un degré moindre que celle de la fibre écrue.

Les parois de cette fibre sont solubles dans la liqueur cupro-ammoniacale concentrée et gonflent fortement dans les solutions étendues.

L'action du sulfure de carbone sur les fibres de coton mercerisées est analogue; la cellulose se transforme en une masse gélatineuse.

Le chlorure de zinc en solution aqueuse concentrée, (40 % $ZnCl^2$) dissout la cellulose vers 60-100° C.; le chlorure de zinc en solution chlorhydrique la dissout rapidement à froid.

Les parois cellulosiques se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, en se transformant en une sorte d'*amyloïde*; elles se gonflent dans les solutions étendues, mais ne montrent pas de changement au microscope après un long contact avec de l'acide étendu (à 10 % SO^4H^2).

Sous l'action des oxydants, les parois de la fibre subissent de grands changements ; il y a formation d'oxycellulose ; elles deviennent cassantes et se dissolvent moins bien dans la liqueur cuproammonique. La couche protoplasmique intérieure de la fibre a presque les mêmes propriétés que la cuticule.

Différences entre les cotons mûrs et non mûrs. — Les fibres de coton qui ne se colorent pas dans la teinture en indigo, (*coton non mûr* ou *coton mort*), montrent, sous

le microscope [1], une cavité centrale paraissant contenir une grande quantité de matières ; les filaments ne semblent pas aussi tordus que ceux du coton mûr. Traité par l'ammoniure de cuivre, le coton mort ne se dissout pas ; un mélange de fibres mûres et non mûres traité par la dissolution d'iode dans le chlorure de zinc montre la coloration rapide des fibres non mûres, tandis que les premières se colorent plus lentement.

La dissolution d'iode dans l'iodure de potassium colore les fibres mûres en brun-jaune foncé, tandis que les non mûres se colorent en jaune clair seulement.

Les fibres non mûres traitées par une solution de soude caustique à 18 % NaOH restent tordues et deviennent seulement plus claires et plus transparentes.

Les deux sortes de fibres se comportent encore différemment à la lumière polarisée ; le fait paraît dû à une composition anormale de la cellulose du coton mort.

Le coton non mûr, qui ne se teint pas en indigo, se teint au contraire avec plus d'intensité que le coton mûr, avec les colorants directs.

Avec les colorants basiques, sur tanin et émétique, le coton mort n'est teint qu'à la surface.

Composition et caractères chimiques des fibres de coton. — Suivant son humidité, le coton renferme 90 à 91 % de cellulose ; le reste est constitué par des matières grasses ou cireuses, des restes de protoplasma, de la substance cuticulaire, des cendres et *de l'eau hygroscopique*.

Humidité ou eau hygroscopique. — Les celluloses qu'on a pu isoler des diverses fibres et les différentes

---

[1] R. Haller. — (*Chem. Zeit.*, p. 838, 1908). Etudes sur le Coton non mûr ou *Coton mort*.

sortes de coton, n'absorbent pas toutes la même quantité d'eau hygroscopique ; les livraisons consécutives d'un même centre de récoltes, donnent souvent des résultats différents. Les plus grandes différences s'observent sur les cotons d'Amérique.

Les cotons des Indes absorbent dans des conditions atmosphériques semblables, 1,5 % d'humidité de plus que les cotons d'Amérique. Cette différence ne se manifeste que dans des limites restreintes par rapport à la saturation de l'air par la vapeur d'eau. Quand l'hygromètre marque environ 50 %, la différence d'humidité absorbée n'est que de 1 %.

Les cotons d'Egypte occupent, au point de vue de l'absorption de l'humidité, un rang intermédiaire entre les cotons d'Amérique et ceux des Indes.

On sait que l'humidité modifie favorablement les propriétés des fibres du coton ; elle les rend plus extensibles, plus élastiques, plus solides à l'étirage, plus molles et plus souples. Une trop grande sécheresse rend le coton rêche, dur, cassant, moins élastique, peu solide au nœud et moins propre à la filature [1].

Quand la bourre de coton possède son humidité normale, on obtient une balle plus serrée; la fibre a meilleur aspect et résiste mieux aux agents d'altération; cependant, il faut veiller aux moisissures qui peuvent s'attaquer aux cotons en magasin, lorsque les fibres sont trop humides.

---

(1) J. Lester (*Oster Wollen u. Leinen ind.* p. 646 ; 1905).
Alcan. — *Filature du coton*, 2e édition.
E. Saladin. — *Filature du coton.*
P. Labens. — *Filature du coton.*

On dose l'humidité des cotons, en séchant à l'étuve à 100-110° C. un poids déterminé de fibres, jusqu'à ce que les pesées n'accusent plus de perte de poids.

Le degré d'humidité des cotons varie de 7 à 8,5 %. Les celluloses extraites des divers textiles accusent environ 8 à 12 % d'eau hygroscopique et les propriétés que cette humidité confère à ces textiles sont semblables à celle qu'elle donne aux fibres de coton.

On sait que la propriété d'attirer l'eau est propre à toutes les matières colloïdales, c'est un phénomène *d'ordre physico-chimique*, en relation directe avec la présence des groupes oxhydriles (OH)′ dans la molécule cellulosique. Les dernières portions d'eau retenues sont certainement liées d'une façon plus étroite avec *la substance colloïdale cellulosique*. On a remarqué par exemple, que les celluloses éthérifiées : (nitrocelluloses, acétylcelluloses, formylcelluloses, acétals et formals de celluloses... etc.), sont moins sensibles à l'humidité, (absorbent moins d'eau), que les celluloses normales ordinaires et a fortiori que les celluloses hydratisées (mercerisées) et que les celluloses hydrolysées. Les groupes (OH)′ de la *molécule cellulosique* étant remplacés par des groupes *éthers*, celle-ci devient moins perméable à l'eau.

C. Schwalbe dans (*Z. Angew. Chemie*, p. 1321, 1908), indique *le mode de dosage suivant*, pour l'eau hygroscopique des celluloses : on fait bouillir la matière cellulosique avec du pétrole (ligroïne) ou du toluène (point d'ébullition 110°-120° C ou 111° C); l'eau est recueillie par distillation dans des tubes gradués, on détermine son volume et par suite, le pourcentage d'humidité de la cellulose essayée.

Expérience. — Faire bouillir 3 grammes de coton, pâte de bois, papier, ou autre matière cellulosique, avec 300 à 500 cm³ de toluène pur, dans un ballon de distillation. L'eau séparée est jaugée ou pesée ; on en déduit le degré d'humidité.

Cette méthode s'applique pour le dosage de l'eau des celluloses mercerisées ou des hydrates définis de matières cellulosiques.

On peut encore chauffer à l'ébullition, dans une cornue, 40 grammes de la matière cellulosique à essayer (coton ou papier mercerisé par exemple), avec 2 litres de *ligroïne*. On distille jusqu'à ce que le liquide passe clair et on recueille le distillat dans un tube gradué. L'eau se sépare, on peut lire son volume, prendre sa température et en déduire son poids, ou peser directement.

On a trouvé :

1° Pour 40 grammes *de papier de coton*, 2 cm³, 6 d'eau hygroscopique = 2,6 × 2,5 = 6,5 %;

2° Pour 52 gr., 2 *d'ouate*, 3 cm³, 5 d'eau = 6,7 %;

3° Pour 40 grammes de coton mercerisé, 3 cm³, 7 d'eau = 9.25 %;

4° Pour 40 grammes de pâte de bois mercerisée, 4 cm³, 1 d'eau = 10,25 %;

5° Pour 40 grammes de soie artificielle Viscose, 4 cm³, 5 d'eau = 11,25 %

Les fibres cellulosiques dont l'eau hygroscopique a été enlevée par dessication à l'étuve à 100°-110° C, par la méthode habituelle, reprennent facilement leur humidité première après 10 ou 12 heures d'exposition à l'air. Lorsque la dessication a été opérée avec ébullition dans le toluène ou la ligroïne, la reprise d'humidité est moindre, à cause de l'imprégnation des fibres.

Lorsqu'on opère la dessication à trop haute tempé-

rature, la reprise d'humidité est aussi moindre, de sorte qu'on peut se baser sur *la reprise normale d'humidité*, pour conclure à un dosage exact de l'eau hygroscopique, sans enlevement d'eau d'hydratation.

Composition immédiate des cotons. — Pour déterminer *la composition immédiate des cotons* ou autres matières cellulosiques analogues, on dose d'abord l'eau hygroscopique comme nous l'avons vu ci-dessus, (à l'étuve à 100°-110° C). On incinère ensuite dans une capsule de platine, un poids déterminé des mêmes fibres, jusqu'à l'obtention de cendres bien blanches que l'on pèse et peut analyser à part par les méthodes générales d'analyse minérale, pour avoir leur composition.

Sur une autre portion de fibres, on dose les matières grasses et cireuses en faisant débouillir un poids déterminé de coton dans la lessive de soude à 1-2° B°, rinçant et séchant à fond. La perte de poids donne ces constituants (cires et graisses).

On peut encore, en faisant bouillir les fibres au Soxhlet, dans l'alcool et l'éther, déterminer ces matières par perte de poids. On évapore les liqueurs, on pèse les résidus et l'on obtient ainsi directement les produits extraits dont on détermine la nature par les méthodes appropriées.

L'azote est ensuite dosé par la méthode de Kjendahl; les matières colorantes par perte de poids après blanchiment aux hypochlorites; la substance cuticulaire par perte de poids après traitement au sulfite de soude. Il ne reste plus que la cellulose à peu près pure, dont on détermine les cendres.

En résumé, après le lessivage avec la soude à l'ébul-

lition, les matières grasses et cireuses sont dissoutes ; le traitement aux hypochlorites, au chlore gazeux ou à l'eau de brôme à la température ordinaire, détruit la matière colorante naturelle du coton écru dont les produits sont dissous dans une solution alcaline bouillante de sulfite, de carbonate ou d'hydrate de sodium, de sorte que les constituants non cellulosiques sont éliminés ; reste seule la cellulose pure du coton.

Cette cellulose renferme toujours une petite quantité de cendres, quelquefois 0,1 à 0,4 % et au minimum 0,03 à 0,05 %, résistant à tous les traitements.

Les analyses immédiates suivantes donnent la composition moyenne des fibres de coton :

Cellulose pure	91,15 à	91.35
Eau d'humidité ou eau hygroscopique.	7,56 à	7,0
Cires et graisses	0,51 à	0,40
Matière azotée, reste de *Protoplasma*.	0,67 à	0,50
Substance cuticulaire.	»	0,75
Cendres	0,11 à	0,12
Total	100,00	100,12

L'analyse des cendres a donné en moyenne :

Matières solubles dans l'eau

Carbonate de potasse, CO^3K^2	44,8	64
Chlorure de potassium, KCl	9,9	
Sulfate de potasse, SO^4K^2	9,3	

Matières insolubles dans l'eau

Phosphate de chaux, $(PO^4)^2Ca^3$	9,0	36
Carbonate de chaux, CO^3Ca	10,6	
Phosphate de magnésie, $(PO^4)^2Mg^3$ . . .	8,4	
Peroxyde de fer, Fe^2O^3	3,0	
Alumine et silice, Al^2O^3 et SiO^2	5,0	
Total.		100

Bien souvent, la silice se retrouve en plus grande proportion et constitue près de la moitié des cendres.

La cellulose du type coton offre une grande résistance à la chaleur, à l'hydrolyse et à l'oxydation; les celluloses qu'on a pu isoler du lin, du chanvre, de la ramie etc..., offrent les mêmes propriétés et elles donnent toutes du dextrose par hydrolyse.

Fibres de l'égrenage des semences de coton. — L'égrenage de la semence de coton, donne des fibres très fines. Lorsque ces fibres ont été débarrassées des poussières qu'elles contiennent (par *battage* et *ventilation énergiques*), elles peuvent être débouillies, blanchies et sulfitées.

On obtient ainsi des filaments cellulosiques pouvant être utilisés, comme le coton, pour la préparation des pâtes à papier et autres matières cellulosiques.

L'analyse immédiate de ces fibres se conduit comme celle du coton :

On détermine d'abord l'humidité à 100° C. sur la matière brute, puis sur la matière débarrassée mécaniquement des poussières qu'elle contient. La seconde valeur donne l'eau hygroscopique propre aux fibres; retranchée de la première, la différence donne l'humidité contenue dans les poussières.

Les poussières se déterminent par des pesées avant et après battage et ventilation (par différence de poids). On peut recueillir les poussières et les examiner à part, à l'aide du microscope et de l'analyse minérale. Elles contiennent beaucoup de silice et de détritus organiques divers. *L'incinération donnera les matières minérales et les matières organiques* par différence; on analysera les cendres par les méthodes analytiques minérales. Les cendres des fibres propres, déterminées par une incinération, seront aussi analysées.

Pour doser les graisses et les cires, on fait bouillir dans des appareils à extraction (Soxhlet), les fibres purifiées mécaniquement et les fibres brutes desséchées, avec les dissolvants, des matières grasses (alcool et éther).

On fait une extraction à l'alcool, puis une extraction à l'éther, et l'on constate par perte de poids de la matière traitée : 1° La perte à l'alcool ; 2° La perte à l'éther.

Par évaporation des solutions alcooliques et éthérées on détermine directement la proportion de ces extraits ; les chiffres obtenus par différence et directement, doivent se contrôler. (*Tenir compte de l'humidité*).

L'étude des graisses, huiles et produits cireux obtenus, s'effectue par les procédés en usages [1].

Pour déterminer les composés pectiques, on procède au lessivage des fibres, précédemment extraites au Soxhlet, avec une solution à 2 % NaOH dans l'eau distillée. On fait bouillir plusieurs heures en remplaçant l'eau qui s'évapore par des additions successives d'eau distillée. Les premières lessives sont très colorées ; elles contiennent beaucoup de matières pectiques ; on les sépare par filtration des fibres en suspension. Ces dernières, lavées à l'eau bouillante et essorées à fond, sont débouillies une seconde fois, lavées et essorées, puis une troisième fois (avec des lessives neuves à 2 % NaOH chaque fois), et jusqu'à ce que les dernières lessives ne soient plus colorées. On filtre, rince à fond et finalement on essore les fibres débouillies.

Les lessives et les eaux de lavages sont réunies pour être traitées à part ; elles contiennent les matières pectiques, les résines, les tanins,... etc., qui ont échappé à l'extraction alcool-éther.

On filtre ces lessives sur des toiles d'amiante, pour sépa-

---

(1) Cross et Bevan. — (*J. Soc. Chem.*, 57, 196).

J. Lewkowitsch. — *Technologie et analyse des huiles, graisses et cires.*

rer *les broutilles* et *les granules* qui ont pu passer, on lave le filtre et recueille ces matières lavées qu'on sèche et pèse. L'étude microscopique et l'analyse immédiate décèlent surtout des détritus de graines.

La liqueur brune filtrée et limpide, est neutralisée exactement par l'acide sulfurique et évaporée à siccité. On obtient une masse brun-noir avec des cristaux de sulfate de soude qu'on redissout exactement. On filtre et recueille une matière brune, qu'on étudiera pour déterminer les propriétés des composés pectiques.

Après plusieurs évaporations à siccité, suivies de reprises par l'eau et de filtrations, on séparera peu à peu la solution de sulfate de soude pure, (ne contenant plus de matières organiques.)

Plusieurs dialyses successives permettraient également de séparer les matières colloïdales pectiques et organiques diverses, des cristalloïdes comme le sulfate de soude.

Finalement par évaporation à sec, on obtient du sulfate de soude exempt de produits organiques.

On examine les produits organiques à part, pour rechercher les matières pectiques, les résines, les tanins.... etc. La pesée à l'état sec donne la quantité extraite. En ajoutant ce poids à celui obtenu plus haut (broutilles et granules), on obtient un total qui contrôle la perte de poids subie par les fibres après débouillage et dessication.

Pour doser finalement la cellulose, on traite les fibres ainsi lessivées, avec une solution d'acide sulfurique à 1° Bé, pendant 1 heure; on lave et l'on passe dans une solution d'hypochlorite de sodium à 1° chlorométrique, à la température maximum de 30° C. Les fibres sont immergées pendant 2 heures dans cette solution, on les lave à l'eau, on les passe pendant 1 heure en eau acidulée d'acide sulfurique à 1 % SO^4H^2, on rince et renouvelle les passages en hypochlorite et la suite des opérations, jusqu'à l'obtention d'une cellulose blanche. On peut encore (pour la décolora-

tion), faire digérer les fibres débouillies, acidifiées et rincées, dans l'eau de brôme. On lave et fait bouillir ensuite avec une solution de carbonate de potasse ou de soude. On lave, on traite à nouveau par l'eau de brôme et l'on répète ces opérations jusqu'à ce qu'on obtienne une cellulose bien blanche.

(On peut noter, dans cette opération, la désagrégation graduelle des parties ligneuses adhérant aux fibres).

Après lavage final, les fibres sont traitées avec une solution acide de bisulfite de soude à 2° Bé, à la température de 35° C., pendant 2 heures. Cette solution a pour but d'éliminer le chlore ou le brôme encore contenus dans les fibres, et d'assurer, en même temps, l'élimination des parties ligneuses.

Les fibres pures et blanches, exemptes de composés ligneux, ne doivent pas jaunir dans ce dernier bain, qui doit au contraire exalter leur blancheur (*preuve* que les *lignones* ont totalement disparu par le traitement au chlore ou au brôme). Si ce résultat n'était pas atteint, il faudrait renouveler le blanchiment à l'hypochlorite ou au brôme.

On rince, on essore fortement et l'on sèche. La différence de poids entre les fibres débouillies, acidées, rincées et sèches et les fibres chlorées, sulfitées, rincées et desséchées, donne la teneur en composés ligneux.

Le poids final des fibres sèches, donne la cellulose pure. On l'incinère, pour avoir la proportion de cendres restant dans les fibres, après ces purifications successives.

On obtient environ 60 % de cellulose pure et blanche, dont on peut doser le Carbone, l'Hydrogène et l'Oxygène, par une combustion, pour s'assurer qu'on a affaire à de la cellulose normale.

On s'assure également de l'absence des hydrocelluloses et des oxycelluloses (qui auraient pu se former dans les opérations du blanchiment, par un essai avec la liqueur

de Fehling et par une distillation sulfochlorhydrique. L'absence d'indice de cuivre et l'absence de furfurol dans le distillat, démontrent qu'on a obtenu une cellulose normale pure, du type coton.

Les Hémicelluloses, s'il y en avait, ont été éliminées par les lessivages à la soude.

L'examen microscopique et microchimique de cette cellulose, indique enfin, si l'on a affaire à des fibres de *coton mûr ou de coton mort.*

L'azote des fibres de coton. — R. Haller a montré que le coton, à un certain point des manipulations qu'il subit, se teint en *safranine* sans être mordancé.

Ce fait pourrait provenir de la formation d'oxycellulose pendant le blanchiment; mais, en l'absence d'oxycellulose, R. Haller attribue cette propriété au cuticule extérieur et à la présence de substances azotées dans ce cuticule et dans le résidu desséché des composants de la cellule.

Schindler a confirmé ces résultats [1]. Lors de la purification de la fibre, l'affinité pour les colorants basiques décroît. Ce fait peut être attribué à la disparition *d'une partie des corps* qui accompagnent la cellulose; or, *ceux-ci* paraissent être de nature albuminoïde et en les éliminant, on diminue la teneur de la fibre en azote.

L'auteur a dosé la quantité d'azote contenue dans le coton d'Egypte séché à l'air, *par la méthode de Kjeldahl.*

Comme la teneur en azote est faible, on a employé pour

---

[1] *J. Soc. Dyers and Colour*, p. 106, 1908).
L'azote dans le coton d'Egypte.

chaque essai, 5 à 6 grammes de coton, 30 à 40 cm³ d'acide sulfurique concentré et 2 à 3 grammes de permanganate de potasse.

L'ammoniaque était absorbée dans un volume connu d'acide sulfurique $\frac{N}{10}$ et titrée avec une liqueur de soude caustique $\frac{N}{10}$, en présence de méthylorange comme indicateur.

Avec du coton écru, on a obtenu 0,250 % d'azote. Ce nombre correspond à 1,6 % de *substances nitrogènes*, (en supposant qu'elles soient à l'*état d'albuminoïdes*).

Avec le même coton, débouilli à la soude caustique à 1°,5 Bé, pendant 8 heures, lavé, acidé, rincé et séché, on a obtenu 0,065 % d'azote.

Il est évident que toutes les substances nitrogènes ne sont pas enlevées par ce traitement ; (par un examen microscopique, on a remarqué que les substances albuminoïdes du protoplasma existaient encore).

Avec du coton débouilli avec une lessive caustique à 6° Bé, pendant 8 heures, lavé, acidé, rincé et séché, on a obtenu 0,028 % d'azote.

Le coton débouilli et blanchi au chlorure de chaux à 1° *chlorométrique*, acidé, lavé et séché, a donné 0,003 % d'azote.

(Ce traitement détruit ou enlève presque toutes les substances nitrogènes).

Le coton écru, débouilli avec de la lessive caustique à 40° Bé pendant 2 heures, dégage de l'ammoniaque.

En recueillant AzH^3 dégagée dans SO^4H^2 $\frac{N}{10}$ et titrant, on a trouvé 0,060 % d'azote. Un quart de l'azote total, contenu dans le coton écru, se dégage donc à l'état d'ammoniaque.

Le coton est blanchi et sa solidité n'est pas diminuée.

Le reste de l'azote : 0,250 — 0,060 = 0,19 %, doit être en solution dans la soude, sous forme de combinaison stable.

Après blanchiment à l'hypochlorite de soude électrolytique, lavage, acidage, bisulfitage, rinçage et séchage, le coton ne renferme plus trace d'azote dosable par la méthode de Kjeldahl.

Détermination du degré de blanchiment des cotons et de la cellulose. — Dans les (*Zeits fur. angew. Chem.* p. 924, 1910), Schwalbe passe en revue les méthodes de détermination des proportions *d'oxy* et *d'hydro*celluloses, formées lors du blanchiment.

1° Vieweg (*Z. off. Chem.*, p. 123, 1909), détermine ce qu'il appelle *l'indice d'acide* de la façon suivante :

3 gr., 2 de coton sec ou 3 gr., 3 de soie artificielle sont débouillis un quart d'heure avec 50 cm³ de lessive de soude demi-normale $\frac{N}{2}$.

On titre l'excès de soude avec de l'acide sulfurique $\frac{N}{2}$ en présence de phénol-phtaléine.

La quantité de soude employée, rapportée à 100 gr. de cellulose, donne *l'indice d'acide*, cet alcali ayant été absorbé pour décomposer *l'oxy* et *l'hydro*cellulose.

2° Piest (*Z. f. angew. Chem.* p. 1222. 1910), a comparé la méthode précédente à celle de Schwalbe (*Z. f. angew. Chem.* p. 2177. 1907), qui consiste à déterminer l'indice de cuivre.

Il a trouvé que la détermination de ce dernier indice était préférable ; elle doit se faire de la façon suivante :

3 grammes de cellulose blanche sont introduits dans une fiole de 1 lit., 5 et additionnés de 300 cm³ d'eau bouillante et de 50 cm³ de liqueur de Fehling. On maintient l'ébullition un quart d'heure au réfrigérant ascendant, on filtre sur du papier Schleicher et Schull (n° 5957) et lave

jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de cuivre. La cellulose restée sur le filtre, avec le précipité cuivreux, est traitée dans une capsule par 15 cm³ d'acide nitrique à 6,5 %. Le cuivre dissous, dosé par électrolyse, donne l'indice de cuivre, déterminant le degré de blanchiment ?

ACTION DES DIVERS AGENTS SUR LES FIBRES DE COTON ET LES CELLULOSES NORMALES ET SES APPLICATIONS

Les fibres de coton mûr sont très résistantes aux divers agents chimiques ; c'est même cette résistance qui caractérise la cellulose normale type que nous avons définie au début de cet ouvrage.

En étudiant l'action des divers agents sur les fibres de coton, nous étudions leur action sur la cellulose normale. Nous diviserons, pour la clarté de ce chapitre, ces diverses réactions comme il suit :

1° Action de la chaleur sèche. — *Distillation de la cellulose.*

2° Action de l'eau à diverses températures.

3° Action des alcalis caustiques : (Potasse, soude, lithine). — *Mercerisage.* — *Similisage.* — (*Alcalicelluloses*, *Hydracelluloses*).

4° Action du sulfure de carbone sur les alcalicelluloses. (Réaction xanthique). — *Xanthates de celluloses.* — *Soies artificielles.* — *Viscose.*

5° Action des hydrates métalliques, seuls ou en présence des hydrates alcalins.

6° Action de l'ammoniaque seule, sous pression. — (*Amidocelluloses*).

7° Action de l'ammoniaque en présence d'hydrates métalliques. — (*Celluloses-cuproammoniacales*, avec $Cu(OH)^2$; *celluloses-nickelammoniacales*, avec $Ni(OH)^2$; *celluloses zincammoniacales*, avec $Zn(OH)^2$, etc...). — *Soies artificielles cuproammoniacales.*

8° Action des acides minéraux et organiques. (Sulfurique, sulfureux, phosphorique, chlorhydrique, nitrique, formique, acétique, oxalique, etc...).— (*Hydrocelluloses*).

9° Action de l'acide nitrique. — *Nitracelluloses.* — *Soies artificielles de Chardonnet.*

10° Action des anhydrides, des acides et des chlorures de radicaux-acides organiques : (Formique, acétique, propionique, butyrique, etc... et acides de la série grasse : oxalique, benzoïque, etc...); seuls ou en présence d'acides minéraux. — *Ethers cellulosiques.* — *Soies artificielles à l'acétate de cellulose.*

11° Action des sels métalliques divers : (Sulfites, bisulfites alcalins, $ZnCl^2$ concentré seul, $ZnCl^2$ en présence de HCl, Sulfate de cuivre, formiates, acétates, etc...). — *Dissolutions zinciques de cellulose.*

12° Action des oxydants : (Peroxydes, persels, hypochlorites, halogènes, etc...). — *Oxycelluloses.*

13° Action des hydrocarbures aromatiques seuls ou en présence de SO^4H^2. — *Phénylcelluloses.*

14° Action des ferments.

15° Action des aldéhydes.

16° Action de composés divers.

1° ACTION DE LA CHALEUR SÈCHE ET DISTILLATION DE LA CELLULOSE

Les fils de coton desséchés pendant 12 heures à 70° C. à l'air, perdent environ 5 % de leur résistance à la rupture; ils deviennent plus cassants et moins élastiques mais ils reprennent vite leur humidité, et par suite, leur tenacité primitive. Jusqu'à la température de 120° C., les celluloses fibreuses séchées à l'air, perdent rapidement leur eau hygroscopique. De 90° à 100° C., elles perdent en moyenne de 6 à 8 % de leur poids et de 100° C., à 120° C. 0,5 % environ. Au delà de 120° C., la perte est très lente et provient d'une décomposition. On constate une nouvelle perte de poids de 1 %, lorsqu'on élève la température à 180° C. et la fibre commence à jaunir par suite d'un commencement de carbonisation.

Si l'on pousse plus loin l'action de la chaleur sèche (à l'abri de l'air), la carbonisation s'opère et des produits divers distillent, variables avec la rapidité de la distillation et avec la température maxima atteinte.

Les principaux produits de cette *distillation pyrogénée*, sont :

1° *des gaz* : (gaz carbonique, oxyde de carbone et gaz-méthane) ;

2° *des liquides* : (eau, acide acétique, furfurol, alcool méthylique et divers hydrocarbures et phénols en *petites quantités*) ;

3° *des solides* : (paraffines et hydrocarbures aromatiques *en faible proportion*).

Il reste comme résidu *du charbon*.

Ci-dessous quelques résultats de distillations pyrogénées : sur coton brut, sur coton blanchi et sur cellulose de coton régénérée de ses solutions xanthiques [1].

Désignation	Coton brut	Coton blanchi	Cellulose
Solides. Charbon % . . .	33	34,44	42
Liquide distillé % . . .	46	51,11	44
Gaz carbonique % . . .	11	7,77	7,4
Autres gaz par différence .	10	6,68	6,6
Totaux	100	100,00	100,0

La composition du liquide distillé a donné à l'analyse immédiate, pour 100 de cellulose :

Désignation	Coton brut	Coton blanchi	Cellulose
Acide acétique	1,31	2,11	2
Alcool méthylique. . . .	7,07	10,24	»
Goudrons	12,00	13,33	»

La composition des gaz distillés a donné :

Désignation	Coton brut	Coton blanchi	Cellulose
Oxyde de carbone % .	76,90	54,14	80
Oxygène %	3,66	8,50	4
Gaz résiduels %	19,44	37,36	16
Totaux	100,00	100,00	100

(1) Cross et Bevan. — *La Cellulose*, p. 107-111.
Ramsay et Chorley. — (*J. Soc. Chem*, II, 872).

Le volume des gaz pour 100 grammes de cellulose, (gaz carbonique non compris), a été de

Coton brut	$4^{cm3},900$
Coton blanchi	2, 240
Cellulose	8

En effectuant la distillation dans un ballon de verre chauffé au bain d'air, on observe : (à 325° C., température extérieure), que la température à l'intérieur du ballon s'élève brusquement de quelques degrés; cette élévation de température est accompagnée d'un abondant dégagement gazeux. (On n'observe pas cette réaction dans le cas du coton blanchi).

2° ACTION DE L'EAU A DIVERSES TEMPÉRATURES

1° Eau Froide. — J. F. Briggs, dans (*Papier-fabrikant Fest und Auslandsheft*, VIII, p. 46, 1910), a étudié l'hydratation de la cellulose lors de la fabrication de la pâte à papier. Le broyage et la trituration de la cellulose avec de l'eau froide, semblent déterminer des réactions.

L'eau se combine temporairement avec la cellulose pour former un *hydrogel* de composition variable avec les conditions mécaniques de trituration et les conditions chimiques. La proportion d'eau fixée augmente avec la durée du broyage ; les fibres se gonflent et se ramollissent.

L'*hydratisation* ainsi produite, est un phénomène réversible; l'eau peut être éliminée par dessication

ou par traitement à l'alcool ; c'est aussi un phénomène *d'absorption colloïdale* ; on peut admettre que l'hydratation produit une sorte de dilatation moléculaire ; la cellulose hydratée ne reprend jamais sa forme primitive, même lorsque toute l'eau *adsorbée* est éliminée par dessication et que la composition chimique est ramenée à $C^6H^{10}O^5$.

2° Eau chaude. — Les fibres de coton chauffées pendant huit heures sous pression, à 150° C. (4 atm. 75), ne sont pas attaquées ; l'attaque commence à 160° C. (pression correspondante = 6 atm. 15). En présence de l'air, à 170° C., l'attaque devient sensible au bout de 8 heures (pression = 7 atm. 85).

Taus a décrit *un produit cellulosique* préparé par l'action de l'eau sur la cellulose, sous une pression de 20 atmosphères ; il aurait pour composition : $C^{12}H^{22}O^{11}$ ou $(C^6H^{10}O^5)^2H^2O$ (*Hydrocellulose*).

La vapeur d'eau, à haute température, altère également les fibres. Lorsqu'on vaporise des cotons sous forte pression, la fibre est brûlée ; elle se désagrège et l'on peut constater l'action hydrolytique produite.

On fait généralement débouillir les cotons à l'eau pour les humecter avant les opérations de la teinture ou du blanchiment. Cette opération s'effectue à la pression de 2 atmosphères dans des antoclaves en fer [1].

---

[1] Voir *La Grande Industrielle Tinctoriale*, p. 41-56, fig. 5, 6, 7 et 8.
Débouillage des fils et tissus de coton.

3° ACTION DES ALCALIS CAUSTIQUES

(*Potasse. Soude. Lithine*)

Mercerisage. Similisage.
Alcalicellulcses. Hydracelluloses.

Il y a lieu dans cet important chapitre, de faire les subdivisions suivantes :

1° *Action des alcalis caustiques en solutions aqueuses diluées, à diverses températures.* (*Solutions non mercerisantes*).

2° *Action des alcalis caustiques en solutions concentrées, à diverses températures.* (*Solutions mercerisantes*).

Le premier cas se distingue du second, en ce que les fibres de coton ne fixent presque pas de soude avec les solutions étendues, tandis qu'elles en fixent une certaine quantité avec les solutions mercerisantes.

En immergeant du coton pendant 3 heures, dans 50 fois son poids de lessive de soude à 16 % NaOH, $d = 1,181 = 22°,5$ B^e, à la température de 15° C., Vieweg [1] a obtenu une cellulose sodique ou alcalicellulose de composition $(C^6H^{10}O^5)^2$ NaOH.

L'immersion dans des lessives de concentration supérieure à 35 % NaOH, $d = 1,395 = 41°$ B^e, a donné une cellulose sodique de composition : $(C^6H^{10}O^5)^2$ $(NaOH)^2$.

La proportion d'alcali fixé varie avec la concentration de la lessive de soude.

---

[1] (*Ber. d. Deut. Chem. Gesells.*, 40, t. XI, p. 3876, 1907).

Nous donnerons plus loin, à propos du mercerisage, quelques détails sur cette action.

Les fibres de coton et la cellulose de coton sont très résistantes aux solutions alcalines diluées, même aux températures élevées.

Le lessivage à 100° C. avec une solution à 1 ou 2 % Na^2O est sans action sensible.

Dans une solution à 3,1 % Na^2O, la cellulose se combine avec 5,6 % de son poids d'alcali.

Vignon a démontré qu'il se produit une élévation de température très lente, qu'il y a dégagement de chaleur, et par suite, *combinaison*.

Le coton écru dégage moins de chaleur que le coton blanchi normalement. (Il est probable que ce dernier contient de petites quantités d'oxycelluloses, qui augmentent ses propriétés acides). Pour opérer dans des conditions régulières, il est nécessaire de traiter auparavant le coton blanchi, par la lessive de soude diluée pour éliminer les oxycelluloses, laver à fond, essorer et sécher.

Le tableau ci-dessous donne la chaleur que dégagent comparativement 100 grammes de coton écru et 100 grammes de coton blanchi traités par divers réactifs :

100 grammes de coton	KOH	NaOH	HCl	SO^4H^2
Ecru	1,30	1,05	0,65	0,60
Blanchi	2,27	2,20	0,65	0,58

Le coton blanchi manifeste des propriétés plus acides que le coton écru. Au point de vue *basicité*, le coton écru et le coton blanchi donnent les mêmes résultats.

A haute température et à haute pression, les lessives caustiques à 3 % Na^2O, attaquent la cellulose du coton :

A 1 atm., il y en a.	12,1 %	de solubilisée
A 5 » »	15,4 »	»
A 10 » (1) »	20,3 »	»

Avec une solution à 8 % Na^2O, l'attaque est plus forte :

A 1 atm., il y en a.	22 %	de solubilisée
A 5 » »	58 »	»
A 10 » »	59 »	»

Il s'opère dans ces conditions *une hydratisation suivie d'une hydrolyse.*

L'hydrocellulose formée s'oxyde facilement à 80° — 100° C., en donnant une série de sucres ou de *caramels*, qui brunissent les lessives.

Remarque. — Il existe un enchainement continu des diverses celluloses. Si on augmente la concentration des lessives et la température, on augmente d'autant l'attaque.

---

(1) *Action des détersifs sur le lin et le coton.*

F. Z. Forell et J. N. Goldsmith. (*Jour. Soc. Dyers and Col*, 26, p. 195, 1910).

Ulzer et Ziffer. (*Mitt. K. K. Techn. Gewerbe Museums*, 20, p. 19, 1910).

Cause particulière d'altération dans le blanchiment des tissus de coton.

Trotmann. (*Chem. Ind.*, p. 249, 1910).

Effet des sels neutres sur le débouillage alcalin du coton.

(L'addition de différents sels à la lessive de soude, diminue la perte de poids subie par le coton).

Traité par les alcalis, *le papier à filtrer en pure cellulose*, perd 21,8 % de son poids transformés en produits solubles. *Le papier suédois* perd 15,2 % et la *ouate* 36,1 %.

Quoique ces celluloses soient considérées toutes trois comme de la cellulose normale pure, on remarque qu'il existe, au point de vue de l'attaque par la soude, des différences entre elles.

On sait que finalement, la cellulose fondue avec de la soude caustique, fournit de l'acide oxalique.

La décomposition totale des celluloses par les hydrates alcalins, a lieu entre 200° et 300° C.

Dans la fabrication de l'acide oxalique, la température optima de décomposition est de 240° C.; mais, la quantité d'alcali nécessaire, pour obtenir la décomposition complète, est relativement élevée. (4 p. NaOH pour 1 p. de bois).

Le meilleur rendement s'obtient avec un mélange de 52 p. NaOH et 66 p. KOH; il s'élève à 80 % de $C^2O^4H^2$.

Les différents bois calculés secs, donnent les rendements suivants :

Pin de Norvège.	95 %	d'acide oxalique
Peuplier	93 »	»
Chêne	83 »	»

ACTION DES LESSIVES CONCENTRÉES

MERCERISAGE

L'effet Mercer ou *mercerisage* se produit surtout avec des solutions alcalines concentrées et froides.

Une solution contenant plus de 10 % Na^2O, à la température de 15° C., change la structure et la nature des fibres cellulosiques ; elle les *mercerise*.

Il se forme de l'alcali-cellulose $(C^6H^{10}O^5)^2$ NaOH, qui, lavée à l'eau, donne l'hydrate correspondant $(C^6H^{10}O^5)^2.H^2O$. Le lavage à l'alcool ne décompose pas l'alcali-cellulose et permet, ainsi que nous le verrons dans la suite, de doser les quantités de soude fixées par les celluloses, dans des lessives de concentrations diverses.

L'effet Mercer est variable avec la température des lessives employées. A basse température, le mercerisage peut s'effectuer avec des lessives moins concentrées. *On peut merceriser à toute température, à condition que l'accroissement de densité (degré Baumé, de la lessive caustique employée), soit fonction directe de l'accroissement de température.*

(On admet généralement que dans le coton mercerisé et blanchi, la cuticule a disparu [1]).

---

[1] V. A. Langlet (B.F. 406-744). — *Procédé pour précipiter les substances organiques dans les lessives noires provenant de la préparation de la cellulose mercerisée.*

MERCERISAGE ET SIMILISAGE (1)

Nous devons dès à présent, définir les expressions *mercerisage* et *similisage*, qui caractérisent les *deux modus opérandi* suivants :

Le *mercerisage* est l'opération qui consiste dans la *caustification* des fibres, *à l'état libre*, c'est-à-dire sans le concours d'une tension mécanique ou d'un étirage.

Le similisage, qui a surtout pour but de donner aux fibres, un aspect brillant, semblable à celui de la soie, est aussi une opération de *caustification*, mais effectuée sur des fils ou tissus *à l'état tendu*, soit avec le concours d'un étirage mécanique, *simultané* ou *ultérieur* à l'immersion.

Le mercerisage et *le similisage* sont en quelque sorte une seule et même opération, au point de vue chimique puisqu'on procède dans les deux cas à l'imprégnation des fibres avec des lessives caustiques *mercerisantes*; mais dans le *similisage*, on a surtout en vue l'obtention du brillant, qui se développe par l'effet d'une *tension ou surtension mécanique*, capable de maintenir ou de ramener à leur longueur primitive ou d'allonger même les fils qui se raccourcissent sous l'action des lessives mercerisantes.

En résumé : *le mercerisage* simple a pour but de donner de l'affinité aux cotons pour les matières

---

(1) François J. G. Beltzer. — (*Industrie textile, année* 1909). *Les récents progrès réalisés dans l'industrie du mercerisage.*

colorantes substantives, ou d'augmenter leur pouvoir adsorbant ; le *mercerisage avec tension* ou *surtension*, ou *similisage*, a pour but de donner le maximum de brillant aux fibres traitées.

Le phénomène physique obtenu dans le *similisage*, c'est-à-dire la transparence de la fibre, provient de la disparition du canal central des filaments cotonneux.

Les fibres de coton *similisées*, examinées au microscope, sont translucides ; le canal central a disparu plus complètement que dans les fibres *simplement mercerisées*.

Si on examine comparativement au microscope, des filaments cellulosiques artificiels, de la soie artificielle Viscose par exemple, on remarque l'absence complète de canal central et constate une limpidité parfaite. La *tension* et même la *surtension des fibres*, pendant le mercerisage, diminue leur diamètre et par suite augmente leur transparence.

Les filaments fins des cotons *Jumels et Géorgie*, deviennent plus brillants que les cotons *Amérique*, dont les fibres sont plus grosses.

Quoique le *mercerisage* et *le similisage* procèdent d'une même méthode (action des lessives caustiques concentrées et froides), il existe entre ces deux opérations cette différence que dans le *mercerisage proprement dit*, c'est l'effet *chimique* qu'on a en vue, tandis que, dans le *similisage*, c'est l'effet *physique* que l'on recherche.

Degré de mercerisation des celluloses. — On a proposé diverses méthodes pour déterminer si un échantillon de coton est mercerisé et *quel est son degré de mercerisage*.

La coloration des fibres avec la liqueur d'iode et l'examen microscopique, ne permettent pas toujours de distinguer le coton mercerisé avec des lessives faibles, de celui qui l'a été avec des lessives fortes.

La propriété la plus caractéristique du coton mercerisé, est sa grande affinité pour les *colorants substantifs*. Il demande 20 à 50 % *moins de colorant* que le coton ordinaire, pour se teindre à la *même hauteur de ton*.

E. Knecht [1] a essayé comparativement divers cotons mercerisés et non mercerisés et déterminé la quantité de colorant fixé par chacun d'eux. On teint des écheveaux de 5 grammes pendant 1 heure, en prenant la *Benzopurpurine 4.B pure* comme colorant type [2].

Le bain est monté avec :

20 fois le poids du coton en eau distillée = 100 grammes eau distillée;

5 % de carbonate de soude sec du poids du coton = 0 gr., 25;

10 % de sel marin du poids du coton = 0 gr., 500.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau de la page 55.

Le tableau de la page 56 indique les résultats obtenus sur du coton d'Egypte ordinaire, et du coton d'Egypte mercerisé avec diverses lessives de soude.

Les échevettes employées pesaient 2 gr. 5; elles furent mercerisées dans les mêmes conditions, après débouillage, et la teinture fut effectuée dans un bain ren-

---

(1) *J. Soc. Dyers of Colour.*, p. 68, 1908.

(2) *Farbenfabriken vorm.* F. Bayer.

Degré de mercerisation des Celluloses

Colorant fixé par 100 grammes de coton ou degrés	Nature du coton essayé à la teinture
0°,69	Coton ordinaire non débouilli.
2°,78	Coton ordinaire mercerisé avec NaOH à 33° B.
5°,23	Coton ordinaire traité par NO^3H à 43° B.
1°,55	Coton débouilli non mercerisé.
2°,90	Coton débouilli mercerisé avec tension NaOH à 29° B.
3°,39	Coton débouilli mercerisé sans tension NaOH à 29° B.
1°,50	Coton blanchi non mercerisé.
2°,86	Coton blanchi mercerisé avec tension à 29° B.
3°,54	Coton blanchi mercerisé sans tension à 29° B.

Degrés de mercerisage obtenus avec diverses lessives de soude

Colorant fixé par 100 grammes de coton ou degrés	Concentration des lessives de soude employées pour le mercerisage
1°,77	Coton ordinaire non mercerisé.
1°,88	Coton mercerisé à 10° B.
2°,39	Coton mercerisé à 14° B.
2°,57	Coton mercerisé à 16° B.
2°,95	Coton mercerisé à 19° B.
3°,02	Coton mercerisé à 21°,5 B.
3°,15	Coton mercerisé à 24° B.
3°,27	Coton mercerisé à 26°,5 B.
3°,38	Coton mercerisé à 29° B.
3°,50	Coton mercerisé à 31° B.
3°,56	Coton mercerisé à 33° B.
3°,60	Coton mercerisé à 35°,5 B.
3°,66	Coton mercerisé à 37°,5 B.

fermant 3 % de benzopurpurine 4B, 5 % de carbonate de soude sec et 10 % de sel marin, du poids du coton.

Dosage du colorant sur les fibres teintes.

Les fibres sortant du bain de teinture sont exprimées, légèrement rinçées à l'eau distillée froide et séchées dans un morceau de flanelle.

Chaque échevette est placée dans une fiole de 300 cm^3 où on fait passer un courant de gaz carbonique. On ajoute de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis un volume déterminé d'une solution titrée de chlorure titaneux $TiCl^3$. On fait bouillir jusqu'à disparition complète de la couleur. On laisse refroidir et on détermine l'excès de chlorure titaneux avec une solution titrée d'alun de fer, le sulfocyanure de potassium servant d'indicateur.

Le coton ordinaire et le coton mercerisé teints en Benzopurpurine 4B et traités par l'acide chlorhydrique, deviennent : le premier, de couleur bleue et le second violet-rouge, si l'on n'a pas employé trop d'acide. En chauffant la liqueur et en y ajoutant du chlorure titaneux avec précaution, on constate que la nuance des deux cotons diminue d'intensité. Avant la destruction complète de la couleur, le coton ordinaire devient *bleu indigo* et le coton mercerisé *rouge*.

Cette différence n'est sensible que si le coton mercerisé, l'a été avec de la soude ayant plus de 19° Bé pour du mercerisage sans tension et plus de 21°,5 Bé pour du similisage.

On doit s'assurer de la pureté de ce colorant, car la différence pourrait provenir de la présence de safranine ou d'autres composés, dans la Benzopurpurine commerciale.

On peut, pour le titrage du colorant sur la fibre, remplacer la solution de chlorure titaneux à 5 grammes $TiCl^3$ par litre, par une solution concentrée de chlorure stanneux, mais la réaction n'est pas aussi nette.

A. Knaggs [1] a trouvé qu'on pouvait opérer le titrage du colorant, plus simplement et se passer d'agent réducteur.

On teint les échantillons de coton ordinaire et de coton mercerisé, avec 5 cm³ d'une solution de Benzopurpurine à 0 gr., 1 par litre. On ajoute 2 cm³ d'acide chlorhydrique goutte à goutte, dans la solution bouillante, jusqu'à ce que le coton ordinaire soit noir bleu. A ce moment, le coton mercerisé est rouge.

Le tableau (p. 56), montre que l'affinité du coton pour les colorants directs, augmente continuellement, depuis l'échantillon non traité, jusqu'à celui ou le mercerisage a été exécuté avec des lessives à 37°,5 B.

On peut, pour cette qualité de coton, définir *les degrés de mercerisation* : par la quantité de Benzopurpurine 4B fixée par 100 grammes de fibres. On dira que le degré de mercerisation : 2°,95, correspond à un mercerisage dans une lessive à 19° B.

Quelques essais ont été faits pour déterminer si *les qualités différentes de coton*, mercerisées avec les mêmes lessives de soude, absorbent les mêmes proportions de colorant, quand on les teint ensemble dans le même bain.

La différence est peu sensible; elle n'est pas de nature à affecter la valeur de la méthode.

Le tableau suivant (p. 59), rend compte de ces essais :

---

(1) *J. Soc. Dyers and Colour.*, 112, 1908.

Quantités de Benzopurpurine 4B fixées par diverses qualités de coton, teintes dans un même bain.

Nature du coton teint	Quantités de Benzopurpurine fixées		
	Bain A 1er essai	Bain B 2e essai	Bain C 3e essai
Coton blanchi deux fois .	1,46	1,49	1,59
Coton écru non débouilli .	1,33	1,41	1,50
Coton écru débouilli. . .	1,43	1,42	1,54
Calicot blanchi.	1,47	1,46	1,58

Tableau des résultats obtenus avec divers fils mercerisés sans tension.

	Nature du coton traité	Benzopurpurine 4B	
		Fixée	Calculée
Coton d'Egypte	Ecru.	1,65 %	
	Mercerisé avec NaOH à 21°,5 B.	2,83 »	2,80 %
	» » » à 30° B. .	3,17 »	3,23 »
	Blanchi deux fois	1,11 »	
	Mercerisé avec NaOH à 13° B. .	1,47 »	1,50 »
	» » » 34° B. .	2,29 »	2,21 »
	Ecru.	1,34 »	
	Mercerisé avec NaOH à 27° B. .	2,86 »	3,29 »
	Blanchi deux fois	1,50 »	
	Mercerisé avec NaOH à 29° B. .	2,86 »	2,91 »
	Ecru.	1,55 »	
	Mercerisé avec NaOH à 29° B. .	2,90 »	3,01 »

Nota. — Dans certains cas, la soude a été refroidie pour le mercerisage et on ne peut pas avoir de résultats valables pour toutes les températures.

Degré de similisage des cotons. — *On peut mesurer industriellement le degré de similisage, par le rétrécissement que subissent les fils de coton, sous l'action de lessives de concentration déterminée, à des températures diverses.*

On constate que le degré de similisage décroît sensiblement à mesure que la température augmente [1].

Le graphique (p. 61) permet de rendre compte de ce fait. (Il est évident qu'il n'a rien d'absolu, car suivant les qualités et la torsion des fils, les rétrécissements varient). Nous devons remarquer, à l'inspection des courbes, qu'un phénomène général caractéristique se présente lorsqu'on passe des lessives à 16° B., aux lessives 25° B. La courbe des rétrécissements qui tournait sa concavité en dehors des axes, pour des concentrations de 15° B. et au-dessous, change de direction à partir d'une certaine concentration comprise entre 15° B. et 25° B., et tourne sa concavité à l'inverse.

Pour une certaine concentration moyenne, comprise entre 15° B. et 25° B., il semble qu'on doive obtenir une droite, comme fonction des rétrécissements, par exemple l'axe AB.

Vers 20° à 22° B., les rétrécissements deviendraient inversement proportionnels aux températures, pour une concentration moyenne [2].

M. O. Miller [3] a, dans un autoclave, fait bouillir pendant 8 heures, à 150° C., de la cellulose de coton

---

(1) Francis J. G. Beltzer. — Etudes sur le mercerisage des cotons. — (*R. G. M. C.* p. 25 34, 1902).

(2) Francis J. G. Beltzer. — Les récents progrès réalisés dans l'industrie du mercerisage. — (*Ind. Text.* p. 118, 1909).

(3) (*Ber.* 40. 4903-4905. 1907).

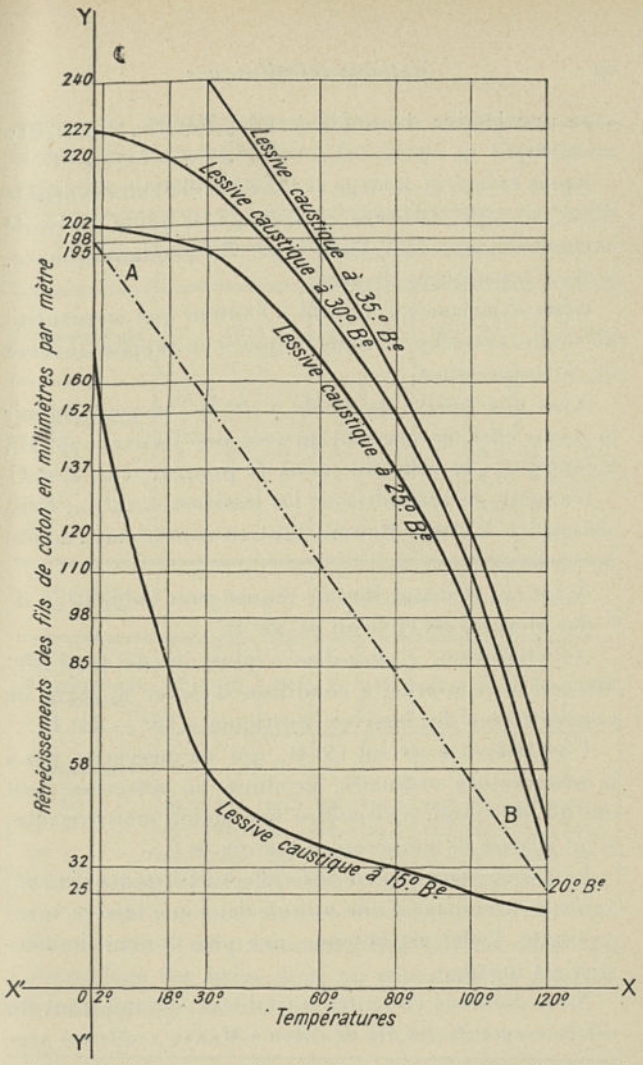


Fig. 5. — Graphique montrant les rétrécissements que subissent les fils de coton sous l'action de lessives de concentration déterminée et à diverses températures.

avec une lessive de soude à 1 $^0/_0$ NaOH . d = 1,012 = 2° B.

Après lavage et acidage avec de l'acide chlorhydrique dilué, rinçage, essorage et séchage, le coton est traité avec une lessive de soude à 25° B., pendant 1 heure, à des températures diverses.

Cette expérience a montré à l'auteur que la quantité de soude absorbée se tient toujours en rapport inverse de la température.

Avec une lessive de soude à 15° B., on peut obtenir le même effet mercerisant qu'avec une lessive à 25° B., à condition de refroidir dans le premier cas à 0° C.

On peut, en refroidissant les lessives — 10° C., baisser encore le degré Baumé, tout en conservant l'action mercerisante.

A 25° C., le degré Baumé requis pour l'obtention de l'effet Mercer, est environ de 25° B..

A l'ébullition, c'est-à-dire à plus de 100° C., l'effet Mercer est conservé, à condition d'élever le degré de concentration des lessives caustiques à 38° — 42° B..

Une lessive à 10° ou 15° B., qui ne mercerise pas à la température ordinaire, produira un rétrécissement des fils de coton, c'est-à-dire une action mercerisante, si on abaisse la température à 0° ou 5° C..

Le mercerisage des cotons s'effectue *instantanément*; après un trempage *d'une minute* dans une lessive mercerisante, l'effet est obtenu; une plus longue immersion est inutile.

Nous donnons ci-contre un tableau (1) montrant *les rétrécissements des fils de coton* « Makko » *obtenus avec*

---

(1) M. Gardner. — *Die Mercerisation der Baumwolle.*

différentes concentrations de lessives caustiques, à diverses températures suivant la durée de l'opération, exprimés en pour cent.

Densités des lessives	5° Baumé			10° Baumé			15° Baumé		
Durée du mercerisage en minutes	1′	10′	30′	1′	10′	30′	1′	10′	30′
Températures									
2° C.	0	0	0	1	1	1	12,2	15,2	16,8
18° »	0	0	0	0	0	0	8,0	8,8	11,8
30° »	0	0	0	0	0	0	4,6	4,6	6,0
80° »	0	0	0	0	0	0	3,5	3,7	3,8

Densités des lessives	25° Baumé			30° Baumé			35° Baumé		
Durée du mercerisage en minutes	1′	10′	30′	1′	10′	30′	1′	10′	30′
Températures									
2° C.	19,2	20,1	21,5	22,7	22,7	22,7	23,5	23,0	23,0
18° »	19,2	20,1	21,1	22,5	22,5	22,5	23,5	23,0	21,0
30° »	19,2	20,3	19,0	19,8	19,8	19,8	20,7	20,5	20,1
80° »	13,4	13,7	14 2	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,4

La nature et la provenance des cotons, ainsi que l'assemblage des brins, joue un rôle dans les rétrécissements des fils [1].

---

[1] Bourcart. — (*R. G. M. C.*, 1902, p. 34). Remarques sur le mercerisage.

Nous avons constaté à maintes reprises, que les cotons *retors* Louisiane, (par exemple 2 fils /20), donnaient, pour la même concentration et la même température de lessive, un rétrécissement plus prononcé que les mêmes fils moulinés [1].

Plus la torsion est floche, moindre est le rétrécissement.

Le degré de rétrécissement des fils, que nous appelons *degré de similisage*, varie proportionnellement, comme on devait s'y attendre, avec le *degré d'absorption des colorants*, ou *degré de mercerisage*, défini plus haut.

Le tableau suivant montre les relations qui existent entre le retrait de la fibre, la quantité de benzopurpurine 4 B fixée, correspondant à chaque retrait, et le temps d'immersion de la fibre.

Le mercerisage a été obtenu avec une lessive de soude à 29° B.

Durée d'immersion des fibres	Retraits correspondants aux temps d'immersion %	Benzopurpurine 4 B fixée pour 100 grammes
1 seconde	15,7 %	3,24 %
10 »	17,4 »	3,62 »
20 »	25,0 »	3,80 »
40 »	25,0 »	3,89 »
1 minute	25,0 »	3,91 »
2 »	27,0 »	4,10 »

(1) Francis J. G. Beltzer. — *La Grande Industrie Tinctoriale*. p. 89-147. Le mercerisage.

Pour ces petites durées d'immersion, le rétrécissement varie proportionnellement au temps jusqu'à environ 20 *secondes* de durée. *Le similisage* atteint son maximum après ce temps.

La Benzopurpurine fixée augmente encore après ce temps d'immersion, et *le mercerisage* atteint seulement son maximum après 2 minutes. Ce fait indique que la combinaison chimique se poursuit encore lentement, après que l'effet physique du rétrécissement (*similisage*) est terminé.

Le mercerisage est le résultat d'une réaction définie entre la cellulose et l'hydrate alcalin.

Il y a d'abord hydratation de la cellulose puis combinaison avec l'alcali, sous forme *d'alcali-cellulose*.

L'adsorption est accompagnée d'une élévation de température.

Vieweg [1] a consigné dans un graphique, les quantités de soude adsorbées par la cellulose de coton, pour diverses concentrations de lessives, à la température ordinaire.

La courbe présente deux points anguleux : le premier pour une concentration correspondant à 16 $^0/_0$ NaOH . d = 1,181 = 22° B. A partir de ce point, on peut augmenter la concentration jusqu'à 24 $^0/_0$ NaOH, d = 1,269 = 31° B., sans que la cellulose adsorbe davantage de soude. Dans cet intervalle, la cellulose a adsorbé 13 $^0/_0$ NaOH, correspondant au composé $(C^6H^{10}O^5)^2$ NaOH, isolé par Gladstone.

Si on élève la concentration de la soude au-dessus

---

(1) (*Ber.* 40, 3876-3883. 1907.)

de 24 % NaOH, il se produit une nouvelle adsorption, jusqu'à un nouveau point anguleux.

Le second coude de la courbe correspond à une concentration de 40 % NaOH . d = 1,347 = 44° B.

Il s'est formé un nouveau composé correspondant à la formule $(C^6H^{10}O^5)^2 (NaOH)^2$.

Les produits ainsi formés sont complètement décomposés par l'eau, qui régénére NaOH, et donne une ***hydracellulose*** se distinguant de la cellulose originelle, par son plus grand pouvoir adsorbant pour la soude, les colorants directs et divers autres corps.

L'examen des composés cellulosiques obtenus montre que leur aptitude à adsorber la soude est d'autant plus grande que la cellulose a été plus fortement mercerisée. Ce fait se conçoit si on observe qu'on a produit des ***hydracelluloses*** contenant plus de groupes (OH)' et possédant par suite des propriétés plus marquées d'adsorption.

On sait que les fibres de coton ou la cellulose mercerisées, manifestent une plus grande réactivité que la cellulose non traitée.

Les usines de soies artificielles et de matières plastiques cellulosiques pour préparer la Viscose, la cellulose cuproammonique ou les dissolutions des éthers cellulosiques des acides gras, emploient souvent, comme matières premières, des *celluloses mercerisées* parce qu'elles se dissolvent mieux dans les réactifs habituels que la cellulose ordinaire.

MERCERISAGE AVEC ADDITION DE COMPOSÉS DIVERS AUX LESSIVES CAUSTIQUES

1° **Avec addition d'hydrates métalliques.** — Si l'on ajoute de l'hydrate de zinc $Zn(OH)^2$ aux lessives mercerisantes, on augmente l'activité de l'alcali pour le mercerisage.

Une solution de soude caustique diluée, de densité 1,1 = 13° B. = 8 % NaOH, n'ayant qu'une faible action mercerisante, devient active par l'addition d'hydrate de zinc, ajouté dans la proportion de 1 p. $Zn(OH)^2$ pour 4 p. NaOH. Les lessives sodiques contenant des hydrates de cuivre ou de nickel ammoniacaux, sont également très actives. Le mercerisage s'effectue à des concentrations inférieures et l'on peut même gélatiniser en partie les celluloses traitées.

2° **Avec addition de sels.** — Hubner et Pope [1] ont montré que le brillant du coton dû au similisage, dépendait de trois facteurs : *le retrait*, *le gonflement* (supposés à l'état libre), et *le retordage* des fils de coton. Ils ont également étudié *le brillant*, obtenu par addition aux lessives caustiques mercerisantes : de silicate de soude, de sels de strontiane, de glycérine, d'alcools, etc... ils ont conclu qu'il en était utilement influencé.

Ces additions permettraient de similiser sans ten-

---

[1] (*J. Soc. Chem. Ind.* p. 228. 1909)

sans tension pour l'obtention du brillant; les fils ne se rétrécissant pas dans ces mélanges.

Vieweg affirme aussi que le coton adsorbe plus de soude, quand la lessive mercerisante est saturée de chlorure de sodium [1]?

D'autre part, O. Miller prétend que cette absorption n'est influencée ni par les chlorures, ni par les carbonates alcalins? Le retrait serait beaucoup plus faible quand la soude est saturée de sel et la teinture des écheveaux mercerisés avec ces lessives montrerait une affinité moindre pour les colorants directs?

Au microscope, on a observé que le détordage des fils simples, se produit plus lentement et moins complètement ; le mercerisage est donc diminué [2].

Knecht a répété plusieurs essais de mercerisage avec sel et sans sel; il a constaté que la nuance et le retrait étaient plus faibles dans le premier cas.

Des essais quantitatifs de teinture furent effectués avec : du *coton non mercerisé*, du *coton mercerisé avec lessive à* 12 % NaOH et du *coton mercerisé avec lessive à* 12 % NaOH, *renfermant* 15 % NaCl.

Les colorants employés étaient : *le bleu ciel diamine*, *la chrysophénine* et la *benzopurpurine* 4B.

Les quantités de colorants fixés par la fibre furent dosées dans les échantillons teints par titrage indirect à l'aide *du chlorure titaneux*.

---

(1) Ce fait pourrait s'expliquer par une action physique du sel, qui provoquerait une *suradsorption* de l'alcali par la cellulose.

(2) Francis. J. G. Beltzer. — (*Industrie Textile* p. 157, 1910). Les agents mercerisants et les dissolutions cellulosiques.

Le tableau suivant donne, en pour 100 des cotons, les quantités fixées des divers colorants.

Colorants	Coton non mercerisé	Coton mercerisé avec soude seule	Coton mercerisé avec soude et sel
Bleu ciel diamine . .	1,06	1,66	1,25
Chrysophénine . . .	0,74	1,17	1,01
Benzopurpurine 4 B .	1,02	1,97	1,67

Ces résultats, démontrent que le mercerisage avec de la lessive de soude seule est plus actif que celui obtenu avec cette lessive additionnée de sel marin.

ALCALICELLULOSES

Leur détermination. — Nous avons vu précédemment que la concentration des lessives mercerisantes avait une influence marquée sur la composition des alcalicelluloses formées.

Pour étudier cette question, Vieweg plonge du coton purifié (3 grammes de *ouate pure* desséchée à 90-100° C.), dans 200 cm³ de lessive de soude caustique à différents degrés de concentration.

Les flacons renfermant ces essais sont agités une heure et laissés ensuite au repos pendant deux heures.

Sur chaque essai, on prélève 50 cm³ de liqueur sodique qu'on titre avec une solution $\frac{N}{10}$ SO^4H^2 en présence de phénolphtaléine comme indicateur. La diminution de force de

la soude permet de calculer la quantité qui s'en est combinée à la cellulose.

Le tableau suivant résume les résultats de ces essais :

Concentration des lessives en grammes de NaOH dans 100 centimètres cubes d'eau	NaOH fixée en grammes par 100 grammes de cellulose
0,4	0,4
2,0	0,9
6,0	2,7
8,0	4,4
12,0	8,4
16,0	12,6
20,0	13,0
24,0	13,0
28,0	15,4
33,0	20,4
35,0	22.5
40,0	22,6

Nous voyons que l'adsorption de la soude par la cellulose, augmente rapidement avec la concentration des lessives, jusqu'à 16 % NaOH ; elle reste à peu près stationnaire jusqu'à la concentration de 24 % NaOH, puis il y a augmentation jusqu'à 35 %, où l'adsorption redevient constante.

Nous avons vu qu'à la concentration de 16 % NaOH, les lessives abandonnaient à la cellulose une quantité de soude représentée par 13 p. NaOH pour 100 p. de cellulose, ce qui correspond au composé *alcalicellulose* : $(C^6H^{10}O^5)^2$ NaOH.

Avec des lessives dépassant une teneur de 35 %

NaOH, la composition de *l'alcalicellulose* formée, correspond à la formule $(C^6H^{10}O^5)^2 (NaOH)^2$.

Un phénomène chimique se passe pendant le mercerisage, car les absorptions de la soude, par la cellulose, se produisent en proportions moléculaires, pour des concentrations très variables (16 à 24 % et 35 à 40 %).

Hubner et Teltscher ont également étudié l'influence de la concentration des lessives de soude sur la formation de la cellulose sodique.

La méthode suivie par ces auteurs est la suivante :

10 grammes de coton purifié sont immergés dans 600 cm³ de lessive de soude pure, à des degrés différents de concentration.

On agite de temps à autre et on laisse en contact pendant 67 heures (durée d'immersion). Les flacons sont bouchés pour éviter l'action de l'air. Après ce temps, on égoutte la lessive de soude et on remplit rapidement les fioles avec de l'*alcool absolu*, pour effectuer les lavages du coton.

Les lavages des divers échantillons sont conduits méthodiquement, de façon à n'employer que la quantité minimum d'alcool.

On emploie, pour chacun des lavages, 400 cm³ d'alcool absolu, qu'on change toutes les deux heures. L'alcool pur est versé sur l'échantillon le moins riche en soude, il passe ensuite sur les échantillons de plus en plus riches. La fin du lavage est vérifiée au moyen de la phénolphtaléine.

Lorsqu'une coloration rouge n'indique plus la présence de la soude libre, on laisse encore l'alcool pur, douze heures en contact avec le coton ; on lave, on essore et l'on incinère de suite pour doser la soude.

Nous donnons ci-après (p. 72), le tableau des résultats obtenus dans 3 expériences :

Grammes NaOH pour 100cc lessives	Expériences	0,4	2,3	4,19	8,68	9.98	11,47	13,39	15,47	17,67	20.03	22,42	27,10	31,74	36,54
Grammes NaOH retenus pour 100 grammes de coton ou de cellulose	I	0,397	0,536	0,740	1,104	»	»	3,237	3,334	3,495	3,117	2,800	2.723	3,253	2,675
	II	0,025	0,037	0,017	0,179	»	»	2,132	2,202	2,323	1,920	1,544	1,812	»	»
	III	0,190	0,197	0,330	0,710	1,456	2,752	3,250	3,298	3,600	3.184	2,722	2,824	3,030	3,024
Nombre de lavages à l'alcool absolu		6	13	17	30	38	45	63	70	74	81	86	89	91	96

On remarque que les lessives de soude de *concentration supérieure à* 8,68 % NaOH, soit environ $d = 1.103 = 13^{\circ},5$ B°, sont celles qui fixent la plus grande quantité de soude sur le coton. Le maximum de soude fixée est atteint par une lessive contenant 17,67 grammes de NaOH par 100 cm³ d'eau distillée, ce qui correspond environ à une densité = 1.192 = 23° Baumé.

Au delà, la quantité fixée diminue, pour redevenir à peu près équivalente, lorsque la concentration devient 31 gr. 74 pour 100 cm³ d'eau $d = 1.343 = 36^{\circ}$ à 37° B°.

La cellulose sodique formée avec ces lessives, est donc plus résistante à l'action de l'alcool.

Si l'on trempe du coton dans de la lessive de soude et qu'on le soumette ensuite à l'extraction au Soxhlet avec de l'alcool absolu et *à chaud*, il ne reste dans le coton qu'une très petite quantité de soude : 0 gr. 240 de NaOH pour 100 grammes de coton, au lieu des 3 gr. 500 environ qui resteraient si l'on opérait les lavages à la température ordinaire.

La cellulose sodique ou alcalicellulose, est donc décomposée par l'alcool absolu à chaud.

(Après dessication, il faut observer que la combinaison sodique du coton attire l'humidité, qui libère une certaine quantité de soude).

Si on emploie de l'alcool à 90° pour les lavages, on élimine aussi une certaine quantité de soude (l'eau contenue dans l'alcool à 90° transformant une partie de l'alcalicellulose en hydracellulose). Les résultats obtenus avec *l'alcool absolu* sont identiques et l'humidité absorbée par cet alcool ne change pas les chiffres ci-dessus.

En ce qui concerne la durée d'action ou le temps de

contact du coton avec la lessive de soude, MILLER [1] a établi que le coton, par une longue immersion, absorbe un peu moins de soude que par une immersion de faible durée. 100 grammes de coton plongés dans de la lessive de soude à 22 % NaOH, $d = 1.240$ $= 28°$ B^e, absorbent 2 gr. 70 de soude après 30 secondes de contact, et seulement 2 gr. 53 après une heure ou 24 heures.

HUBNER et POPE [2] ont observé que la quantité de soude retenue par le coton, varie plus fortement pour une augmentation de concentration des lessives de 13°,5 à 16°,5 B^e que pour une augmentation de 16°,5 à 18°,5 B^e ; l'absorption maximum se produit pour une concentration de 26° à 27° B^e.

Le tableau ci-dessus montre que les quantités de soude absorbées sont sensiblement les mêmes avec des lessives à 18°-19 B^e, $d = 1,142 - 1,151 = 12$ % à 14 % de NaOH, qu'avec des lessives à 40° B^e, $d = 1,383 = 35$ % NaOH.

L'alcalicellulose se décompose à l'air et se transforme en hydracellulose.

Cette décomposition peut être attribuée à l'action de l'humidité et à celle du gaz carbonique, qui se combine à la soude caustique.

Le coton mercerisé ou cellulose sodique débarrassé de la soude par lavages à l'eau, c'est-à-dire transformé en hydracelluloses, possède plus d'affinité pour les colorants substantifs, que les alcalicelluloses lavées au Soxhlet *à chaud* par l'alcool absolu.

---

(1) (*Ber.*, t. XI, p. 7902, 1907).
(2) (*J. Chem. Ind.*, t. XXIII, p. 404, 1904).

(Dans ce dernier cas, il ne se produit pas d'hydratisation, la soude seule est enlevée par l'alcool absolu chaud; il se forme un alcoolat de soude et la cellulose est régénérée) [1].

HYDRACELLULOSES

Leur détermination. — Lorsqu'on lave à l'eau les alcalicelluloses, on obtient, comme nous l'avons dit, des *hydracelluloses* correspondantes $(C^6H^{10}O^5)^2\ H^2O$ et $(C^6H^{10}O^5)^2\ 2H^2O$. Celles-ci, à leur tour, ont la propriété d'absorber plus de soude caustique, dans les lessives étendues, que le coton non hydratisé.

Le coton ordinaire purifié, absorbe 1 % de NaOH dans une solution à 2 % de soude, tandis que le coton mercerisé avec de la lessive à 8 % NaOH, lavé, acidé en acide acétique dilué, rincé, essoré et séché, absorbe 1,4 % dans la même solution étendue à 2 % NaOH.

Le coton mercerisé avec une lessive de soude contenant 16 % NaOH et hydratisé par lavage comme précédemment absorbe 2,8 % de soude dans la même solution étendue.

Les proportions de soude absorbées par les hydracelluloses, ne croissent plus au-delà de 2,8 %, même si la concentration du bain de mercerisage préalablement employé est supérieure à 26 % NaOH et si l'action mercerisante a été activée par l'abaissement de

---

(1) O. Miller (*Berl. Ber.* 43, p. 3430, 1910). — Sur la cellulose mercerisée.

température ou par addition d'hydrate de zinc. La quantité de soude absorbée par les hydracelluloses provenant des cotons mercerisés, est indépendante de la température de la solution ; les basses températures n'influent d'ailleurs pas au point de vue de l'absorption de la soude, avec les faibles concentrations employées (2 %) ; le facteur *température* peut, dans ce cas, être négligé).

Dans des conditions analogues, les *hydracelluloses* filamenteuses, (comme les soies artificielles Viscose et cuproammoniacales), absorbent respectivement 4,5 et 4 % NaOH, d'une solution à 2 % de soude. Elles diffèrent donc des hydracelluloses du coton mercerisé; nous verrons plus loin comment on peut les caractériser. (Voir : *Propriétés générales des soies sthénosées*).

Degré d'hydratisation des celluloses. — Des faits précédents, on peut conclure qu'il existe divers degrés d'hydratisation des celluloses pouvant être évalués par les proportions de soude absorbées.

De ce que la quantité absorbée est égale à 2,8 %, pour une cellulose ayant été mercerisée au maximum, tandis qu'elle est égale à 1 % NaOH, pour de la cellulose non mercerisée, on peut en déduire des degrés d'hydratisation correspondants à 2°,8 et à 1°.

Le tableau suivant (p. 77), indique ces degrés.

Le degré d'hydratisation peut être mesuré par la quantité de soude fixée par 100 grammes de cellulose pure ou préalablement mercerisée et lavée, *dans une liqueur à 2 % NaOH.*

Ainsi : un coton qui a le degré d'hydratisation 1,8, a été traité préalablement avec une lessive de soude à

12 % et lavé comme nous l'avons vu pour l'hydratiser et détruire l'alcalicellulose. (Voir le tableau ci-dessous).

Degré d'hydratisation des celluloses.

Concentration des lessives mercerisantes en grammes NaOH pour 100 grammes de lessives	4 %	8 %	12 %	16 %	20 %	24 %
Degré d'hydratisation ou quantité de NaOH fixée pour 100 grammes de cellulose traitée	1gr	1gr,4	1gr,8	2gr,8	2gr,8	2gr,8

Le degré 1° correspond à du coton non traité ou traité préalablement avec des lessives non mercerisantes.

On peut déduire, à l'inspection du tableau précédent, que le rapport des poids moléculaires des deux corps : *cellulose ordinaire* et *cellulose mercerisée au maximum*, est d'environ 1/2,8 ou 1/3.

Expérience.—Pour évaluer pratiquement le degré d'hydratisation des celluloses, on introduit dans un verre 200 cm³ de lessive de soude à 2 % NaOH. On en prélève 50 cm³ qu'on titre avec de l'acide sulfurique demi-normal $\left(\frac{N}{2}\right)$. Dans la lessive qui reste, on introduit 3 à 3 gr., 3 du coton

à essayer (mercerisé, hydratisé ou non), et préalablement séché à l'air. On agite une demi-heure et l'on prélève à nouveau 50 cm³ de la lessive qu'on titre comme précédemment avec l'acide $\frac{N}{2}$. La différence des titrages donne la quantité de soude fixée par le coton.

Vieweg [1] a étudié ainsi comparativement l'absorption de la soude par de *la cellulose de coton* et par de *la cellulose régénérée* de solutions cellulosiques cuproammoniques.

La cellulose régénérée du réactif de Schweitzer réagit plus rapidement que celle du coton ; elle prend, dans une lessive à 8 %, autant de NaOH que le coton dans une solution à 24 %. L'alcalicellulose formée est identique et correspond par sa composition, à la formule : $(C^6H^{10}O^5)^2$ NaOH.

Remarque. — Il y a lieu ici de faire une remarque importante sur la façon dont se comportent les diverses hydracelluloses vis-à-vis des lessives de soude de concentration requise. On sait que les soies Viscose et Glanzstoff appartiennent à la classe des celluloses ordinaires hydratisées, comme le coton mercerisé [2]. Ces celluloses se distinguent à peine en effet, au point de vue de leur pouvoir réducteur, de la cellulose hydratisée du coton. Il existe cependant entre les soies Viscose et Glanzstoff et la cellulose mercerisée une différence marquée, quant au degré d'hydratisation.

Tandis que les premières, traitées par des lessives caustiques mercerisantes et lavées à l'eau, entrent en

---

(1) (*Ber.*, 3269, 1908).

(2) Cross-Schwalbe. — (*Berl. Ber.* 44, p. 151-153, 1911).

digestion, se gélatinisent et se dissolvent presque complètement, le coton mercerisé reste insoluble. On peut interpréter ces faits importants, en considérant que les soies Viscose et Glanzstoff, provenant de celluloses régénérées de leurs solutions, sont constituées par des molécules cellulosiques très peu condensées, tandis que la cellulose du coton mercerisé est encore constituée par des polymères élevés. La dislocation de cette dernière molécule est par suite moins facile.

Schwalbe [1] ayant démontré que les alcalis concentrés hydratisent la cellulose à froid, tandis que les acides, même à haute concentration, exercent d'abord une action hydratisante rapidement suivie d'une action hydrolytique, on doit faire une différence entre les corps obtenus :

Les hydracelluloses sont des dérivés directs de la cellulose normale ; elles sont formées par fixation d'eau, sans modification essentielle du pouvoir réducteur.

Les hydrocelluloses réduisent au contraire fortement la liqueur de Fehling et peuvent se comparer aux glucoses.

Les hydracelluloses peuvent se former par l'action des alcalis, des acides et des sels sur la cellulose normale.

Nous avons déjà étudié l'action des alcalis, nous verrons plus loin que la cellulose traitée par les acides forts se comporte comme le coton mercerisé ou *hydratisé.*

Les corps préparés avec les acides, comme le parchemin végétal, n'ont presque pas de pouvoir réduc-

---

[1] (*Z. angew. Chem.*, p. 197, 1909).

teur et doivent être considérés comme des hydracelluloses renfermant un peu d'hydracellulose.

La concentration des acides influe sur la formation de ces composés. Comme avec les alcalis, elle donne lieu à divers degrés d'hydratisation.

On sait par exemple que les celluloses traitées par l'acide sulfurique de densité 1,55 = 51° à 52° Baumé, lavées et essorées, se dissolvent dans les lessives de soude de concentration convenable (comme les soies Viscose et Glanzstoff dont nous avons parlé ci-dessus). Les conditions du traitement à l'acide étant bien déterminées, on peut, par suite, obtenir des hydracelluloses solubles dans certaines lessives de concentration également déterminée.

L'action des sels a été étudiée par Hubner et Pope, qui ont trouvé que *l'iodure double de baryum et de mercure* et *l'iodure de potassium*, augmentent le pouvoir absorbant du coton pour les colorants, en produisant un retrait et un gonflement de la fibre. Dans ce cas encore, il se produit une hydratisation des celluloses.

On connaît également l'action du chlorure de zinc en solution concentrée, agissant seul ou en présence d'un peu d'acide chlorhydrique. Les produits formés sont encore des hydrates de celluloses.

Nota. — *La potasse caustique* et *la Lithine* se comportent comme la soude caustique au point de vue de leur action sur la cellulose de coton.

Elles mercerisent à froid en solutions suffisamment concentrées.

Lorsqu'on triture finement de la cellulose hydratisée à l'eau, avec des lessives caustiques mercerisantes, on obtient un liquide visqueux que l'on peut assimiler à une solution colloïdale. Cette solution, obtenue pour

ainsi dire *mécaniquement*, peut être passée au filtre-presse à travers des toiles *à mailles suffisantes* pour laisser filtrer les micelles cellulosiques. On obtient finalement un liquide visqueux homogène qu'on peut floculer par un acide. Le floculat de cellulose régénérée se prend en masse et peut être séparé par filtration [1].

4° ACTION DU SULFURE DE CARBONE SUR LES ALCALICELLULOSES

Réaction xanthique. Xanthates de celluloses.

VISCOSE

Cross et Bevan assimilant la cellulose à un composé renfermant des fonctions alcooliques, formèrent un *cellulosyldisulfocarbonate de sodium* ou *xanthate cellulosique de sodium*, par analogie avec l'éthyldisulfocarbonate de sodium ou xanthate de sodium.

Si on représente la cellulose par la formule simple $C^6H^{10}O^5$, ou $C^6H^9O^4 — OH$, le radical cellulosyl $(C^6H^9O^4)'$ peut être supposé fonctionner comme le radical éthyl $(C^2H^5)'$.

---

[1] Voir : *Les agents mercerisants et les dissolutions cellulosiques*. (Ind. Text. p. 74. 1911).

F. Beltzer. — *Dissolution mécanique de la cellulose.*

F. Briggs. — (*Papierfab. Fest. u. Auslandheft*) (8 p. 45, 1910). Hydratation par broyage et nature des hydrates de cellulose.

On peut représenter ces analogies par les formules ou schémas comparatifs suivants :

$$CS\begin{cases} O(C^2H^5)' \\ SNa \end{cases} \qquad CS\begin{cases} O(C^6H^9O^4)' \\ SNa \end{cases}$$

Xanthate de sodium — Xanthate cellulosique de sodium

Comme dans la préparation du xanthate éthylique de sodium, on commence par former la cellulose sodique ou alcalicellulose en traitant la cellulose normale pure par la soude caustique, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment.

On obtient l'alcalicellulose $(C^6H^{10}O^5)^2\ (NaOH)^2$ ou $(C^6H^{10}O^5.\ NaOH)$ qui, traitée par le sulfure de carbone, donne l'alcalicellulose xanthique d'après la réaction :

$$C^6H^{10}O^5.\ NaOH + CS^2 = CS\begin{cases} O(C^6H^9O^4)' \\ SNa \end{cases} + H^2O$$

Pratiquement, on emploie pour une molécule de cellulose simple deux molécules de soude caustique, une molécule de sulfure de carbone et 30 à 40 molécules d'eau.

$$C^6H^{10}O^5 = 165\,; \qquad 2\,NaOH = 80\,; \qquad CS^2 = 76$$
$$30 \text{ à } 40\ H^2O = 540 \text{ à } 720.$$

D'après ces poids moléculaires, on procède comme il suit :

On malaxe fortement 100 grammes de cellulose normale pure et sèche (pâte de bois chimique) avec une lessive de soude à 26° B^{é}, ($d = 1{,}220$), à la température ordinaire ($t = 15$ à 20° C.). La cellulose est immergée dans un

excès de lessive, pour obtenir une imprégnation complète. On produit ainsi une alcali-cellulose propre à entrer complètement en réaction.

Lorsque le malaxage est terminé, on exprime (à la presse hydraulique ou à l'aide d'un essorage énergique) l'excès de lessive caustique, de façon à ne laisser que 200 grammes de lessive pour 100 grammes de cellulose. On doit après exprimage, obtenir 300 grammes d'alcalicellulose, imprégnée de lessive à 26° Bé et contenant par conséquent 48,5 de NaOH pour 100 grammes de cellulose calculée sèche.

(Il faut avoir soin de faire usage de lessives caustiques pures et non carbonatées, si l'on veut avoir de bons résultats).

La cellulose sodique obtenue est déchiquetée et introduite dans un flacon de verre ou dans un récipient en nickel à fermeture étanche. On ajoute alors le sulfure de carbone. Pour 100 grammes de cellulose correspondant. comme nous l'avons vu ci-dessus, à 300 grammes d'alcalicellulose, on ajoute 45 à 46 grammes de sulfure de carbone pur (exactement 45 gr., 5). On ferme hermétiquement le récipient de façon à ne pas laisser perdre de sulfure de carbone. On agite fortement pour mélanger et laisse au repos 12 à 24 heures à la température ordinaire (25 à 30° C.) où l'on malaxe. Peu à peu l'attaque s'opère, la masse jaunit et finalement devient brune ; elle se tasse en même temps.

Lorsqu'on juge la réaction terminée à l'aspect du produit de couleur jaune-brun et homogène, on ouvre le flacon et malaxe fortement la masse en ajoutant peu à peu de l'eau distillée froide (pour obtenir une solution contenant 10 % de cellulose, on ajoute 654 à 655 grammes d'eau distillée, ce qui porte le poids total à 1 kilog., contenant 100 grammes de cellulose pure et sèche) puis on laisse digérer. Peu à peu la solution visqueuse devient à nouveau homogène ; elle est très épaisse.

Généralement, on étend encore la pseudo solution avec de l'eau distillée, de façon qu'elle arrive à contenir seule-

ment 5 % de cellulose. Il suffit pour cela d'ajouter progressivement encore 1 litre d'eau distillée. La solution cellulosique rendue plus fluide est aussi plus homogène; elle est plus facile à traiter.

Lorsqu'on emploie *la cellulose pure et sèche du coton*, on est obligé de forcer un peu les proportions indiquées ci-dessus pour obtenir une réaction plus rapide.

On emploie par exemple :

Pour 100 kilog. de coton sec purifié et bien blanc 200 kilog. de lessives caustiques pures à 30° Bé, $d = 1,252$ contenant 23 à 24 % NaOH, et 50 kilog. de sulfure de carbone pur.

On laisse digérer 24 ou 48 heures et on étend d'eau distillée en malaxant fortement, de façon à obtenir finalement 2.000 kilog. de viscose, contenant par conséquent 5 % de cellulose pure.

Dans l'industrie de la Viscose et des textiles artificiels à base de Viscose, on emploie surtout *la cellulose pure* provenant de la pâte de bois au sulfite.

On imprègne fortement :

100 kilog. de pâte de bois pure et sèche, avec un excès de lessive de soude caustique froide à 26° Bé. On exprime jusqu'à l'obtention de 300 kilog. d'alcalicellulose. On déchiquette et traite, en vase clos, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, par 45 kilog., 500 de sulfure de carbone pur.

Après 48 heures, le xanthate de cellulose formé est dissous dans l'eau distillée de façon à obtenir une solution homogène contenant 6 à 7 % de cellulose. Cette solution est abandonnée quelque temps *au murissement*; elle devient alors propre à la filature (soie artificielle Viscose).

La masse visqueuse obtenue avec la cellulose de coton est de couleur brune; celle obtenue avec la cellulose de la pâte de bois est de couleur plus orangée.

Ces colorations sont dues à des produits secondaires (thiocarbonates et polysulfures alcalins).

Après digestion complète, la solution de Viscose est passée dans un appareil à filtration où elle est débarrassée des filaments ou fibres qui auraient pu échapper à la réaction.

Nota. — Dans les proportions ci-dessus indiquées, on emploie deux fois autant d'hydrate alcalin que pour le xanthate de la formule :

$$CS \begin{cases} O.(C^6H^9O^4)' \\ S.Na \end{cases}$$

La seconde molécule de soude paraît se combiner avec le résidu cellulosique.

Sa fonction consiste à hydratiser partiellement la cellulose et l'on pourrait écrire la formule du xanthate produit dans la réaction pratique :

$$CS \begin{cases} O(C^6H^9O^4)' \; NaOH \\ SNa \end{cases}$$

Ce xanthate de cellulose se dissout dans l'eau, mais se dissocie si on étend la solution (de la cellulose hydratée se précipite). La cellulose possédant plusieurs fonctions alcooliques et pouvant se polymériser à l'infini, on entrevoit le nombre considérable de composés xanthiques qu'elle peut engendrer.

Ainsi le composé qui répond à la formule :

$$CS\begin{cases} OC^{24}H^{39}O^{19} \\ SNa \end{cases}$$

est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les solutions d'alcalis caustiques et il existe une foule de celluloses xanthiques très variables, plus ou moins solubles dans les réactifs habituels ou dans l'eau et se décomposant plus ou moins facilement sous les diverses influences physiques ou chimiques.

Les dissolutions cellulosiques obtenues, varient constamment de composition avec les constantes physiques : (pression, température, temps, état hygrométrique, lumière, etc...). Cette instabilité des solutions de Viscose est une de leurs propriétés capitales.

Elles peuvent se décomposer spontanément en cellulose hydratée, alcali, sulfures, polysulfures et produits résultants de l'action réciproque de ces corps.

Propriétés des solutions de Viscose. — Les solutions de Viscose fraichement préparées, sont très épaisses ; au fur et à mesure de leur *maturation*, après quelque temps, elles deviennent plus fluides et plus homogènes ; finalement, après 7 à 8 jours de repos à la température de 15 à 16° C. environ, il se forme une masse gélatineuse ou coagulum d'hydrate de cellulose, qui se sépare de la solution.

Ce coagulum se contracte peu à peu en perdant de l'eau ; la rapidité de sa contraction est variable suivant la concentration de la solution cellulosique. Une concentration supérieure à 1 % de cellulose, jusqu'à 8 à

10 %, donne une coagulation lente et régulière ; au-dessus de 10 %, le coagulum se contracte beaucoup moins et au-dessus de 15 %, il peut être considéré comme un *hydrate de cellulose stable.*

D'après Cross et Bevan [1], une solution à 5 % de cellulose se coagule spontanément après le huitième jour en occupant le volume total du vase qui la contient.

C'est après le 16e jour que la contraction commence le volume du coagulum n'est plus alors que 98 % du volume total. Après 47 jours, le volume du coagulum est réduit à 38 % du volume primitif, il s'est séparé 62 % environ de liquide.

La coagulation des solutions de Viscose peut s'effectuer avec l'alcool ou par la chaleur. Evaporées à basse température, ces solutions donnent un coagulum se dissolvant dans l'eau. A 70°-80° et 90° C., la coagulation est très rapide. Si on opère la dessiccation à ces températures, on obtient des pellicules minces adhérant fortement aux surfaces.

La cellulose régénérée dans ces conditions, donne un produit hydraté, contenant 2,7 % d'eau (en plus de celle contenue dans la cellulose ordinaire). Sa formule serait : $(C^6H^{10}O^5)^4\ H^2O$, correspondant à l'analyse élémentaire :

$$C = 43{,}3\ \%\ ; \quad H = 6{,}4\ \%\ ; \quad O = 50{,}3\ \%.$$

Cette cellulose régénérée entre plus facilement en réaction que la cellulose originelle ; elle s'acétyle à

---

[1] *La Cellulose.*

l'ébullition avec l'anhydride acétique, tandis qu'il faut une température de 180° C. pour acétyler la cellulose normale du type coton.

Les solutions des sels des métaux lourds, ajoutés aux solutions de xanthates de cellulose, précipitent les xanthates métalliques correspondants, et la cellulose est régénérée.

Les acides et les sels minéraux : (sulfates d'ammoniaque, bisulfates de potasse, de soude, d'ammoniaque ; phosphates de potasse, de soude, d'ammoniaque, etc... ainsi que les chlorhydrates, les acétates, les formiates et autres sels solubles), précipitent la cellulose de ses solutions xanthiques visqueuses.

APPLICATIONS

Textiles et soies artificielles. Viscose Matières plastiques.

C'est sur ces propriétés générales que repose la fabrication de la soie artificielle Viscose ou des fibres textiles analogues, à base de Viscose :

« ...les solutions xanthiques de cellulose sont poussées sous pression au travers d'orifices capillaires, dans les bains coagulants au sortir desquels les filaments obtenus sont étirés et recueillis sur des bobines. Lorsque les filaments cellulosiques sont étirés d'une façon continue et sont assemblés, on a de suite des fils de *soie artificielle Viscose* ; lorsqu'ils sont discontinus

et non assemblés (pour former le fil), on obtient seulement dans la suite, une bourre textile qu'on pourra travailler et filer par les procédés de la filature habituelle comme le coton, le lin ou la laine. Ces derniers fils ont l'aspect de coton mercerisé ou de belle laine, suivant les modes d'assemblage employés.

Nota. — On a pu filer ainsi les bourres ou déchets provenant des fabriques de soies artificielles.

Ces bourres ou déchets sont quelquefois considérables ; ils proviennent surtout des ateliers de dévidage et de retordage.

On les travaille pour les ouvrir, les carder et les filer par les moyens ordinaires de la filature et on assure ainsi leur écoulement. En les filant seuls ou en mélange avec d'autres textiles comme le coton, la laine, etc..., on peut obtenir une foule d'articles aussi nombreux que variés, dénommés *laines artificielles*, à cause de leur aspect.

Coagulation. — On peut dire que tous les acides minéraux : (sulfurique, sulfureux, phosphorique, chlorhydrique, azotique, etc...) et les sels métalliques déjà nommés, agissent sur les solutions de Viscose de la même façon que sur les solutions d'albumine ; les observations ont montré qu'il s'opère une dissociation graduelle ou rapide suivant les cas. Le colloïde obtenu peut être en masses (*matières plastiques*, *Viscolith*) ou en filaments (*soies* ou *laines artificielles*, *Viscose*.

Les acides organiques (formique, acétique, lactique, etc...), ne coagulent pas toujours les solutions de Viscose.

Suivant la concentration de ces acides et suivant le *degré de maturation* des solutions de Viscose, la coagulation s'effectue ou ne s'effectue pas.

On a basé sur cette propriété, un moyen de reconnaître qualitativement, si une solution de Viscose était à un degré suffisant de maturation pour être filée.

« ...On fait couler en mince filet, la solution de Viscose à essayer, dans une solution aqueuse d'acide acétique à 40 % $C^2H^4O^2$. La Viscose non mûre se dissout, tandis que celle arrivée à maturation se coagule peu à peu et donne un filament solide et consistant.

On a basé également sur *les différences d'action des acides organiques et minéraux* sur les solutions de Viscose un procédé de dosage quantitatif de l'alcali libre et de l'alcali combiné avec le groupe xanthique :

On peut traiter en effet une solution de xanthate de cellulose par de l'acide acétique en excès, sans attaquer l'alcali combiné avec le groupe cellulosique.

Si on traite la même solution de Viscose par l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, on décompose au contraire le xanthate de cellulose et on peut doser ainsi l'alcali total. Par différence, on obtient l'alcali combiné.

On prend 50 grammes de la Viscose à essayer; on les dissout dans l'eau distillée, de façon à faire un volume de 500 cm³.

On prend 100 cm³ de cette solution, à laquelle on ajoute une quantité déterminée d'une solution titrée d'acide acétique (en excès, de façon à pouvoir précipiter totalement le xanthate de cellulose). On lave le précipité séparé par filtration avec une solution saturée d'eau salée et, dans le liquide filtré, on titre l'excès d'acide acétique avec une liqueur titrée de soude caustique en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Par différence, on obtient l'acide acétique combiné a la soude libre et par suite l'alcali non combiné à la cellulose.

Sur une nouvelle prise de 100 cm³, on ajoute 50 cm³ ou

plus *d'acide sulfurique normal* (49 grammes SO^4H^2 pour 1.000 cm^3), on fait bouillir pour éliminer l'acide sulfhydrique mis en liberté, on lave le précipité de cellulose formé ; on filtre, on lave sur le filtre, et, dans le filtrat, on titre l'excès d'acide sulfurique employé avec une solution de soude normale (40 grammes NaOH pour 1.000 cm^3) en employant le méthylorange comme indicateur. On obtient ainsi l'acide sulfurique combiné à la soude et par suite la soude totale contenue dans la Viscose.

En retranchant le premier résultat du second, on a la soude combinée au dérivé xanthique.

Pour doser la cellulose, on reprend le résidu resté sur le filtre, on le traite avec 20 ou 40 cm^3 d'acide chlorhydrique au 1/10e, on lave et on laisse au repos pendant 12 heures. On filtre, on lave sur le filtre à l'eau distillée, on exprime, on sèche à l'étuve et l'on pèse.

On peut déterminer la nature de cette cellulose, c'est-à-dire prendre son indice de cuivre, son coefficient de furfurol, etc..., pour savoir si on a affaire à une cellulose normale pure, une hydracellulose, une hydrocellulose ou une oxycellulose.

La coloration bleue produite par la dissolution d'iode dans l'iodure de potassium ou le chlorure de zinc dénote généralement qu'on a affaire dans ce cas à une *hydracellulose*. (Examen microscopique).

L'iode possède comme l'acide sulfurique la propriété de coaguler les solutions de viscose :

$$2\left[CS\begin{matrix}\diagup OC^6H^9O^4\\ \diagdown SNa\end{matrix}\right] + 2I = 2NaI + \underbrace{CS\begin{matrix}\diagup OC^6H^9O^4 . C^6H^9O^4 \diagdown\\ \diagdown S \text{———} S \diagup\end{matrix}CS}_{\text{Dioxysulfocarbonate de cellulose}};$$

il se forme un précipité floconneux de Dioxysulfocarbonate de cellulose.

Pendant l'opération, la masse visqueuse est malaxée et triturée. Au moment de la prise en masse, on ajoute 10 litres d'une solution de sel marin à 5 %, par 100 litres de Viscose. La masse se désagrège, on la recueille, on l'essore et la lave sur l'essoreuse.

Pour que le lavage soit bien effectué, il faut veiller à ce que la température de la masse ne dépasse par 50° C.

La réaction des xanthates de cellulose en présence d'iode, offre un second moyen de dosage de l'alcali combiné au xanthate :

Détermination de la quantité de soufre contenu dans les xanthates de cellulose

On emploie la méthode d'oxydation par un hypochlorite alcalin en excès.

On peut ainsi oxyder le soufre dans les sulfocarbonates et le convertir quantitativement en acide sulfurique [1] que l'on dose par la méthode gravimétrique ordinaire.

Dans les xanthogénates, la proportion qui existe entre le soufre et le sodium, c'est-à-dire $\frac{S^2}{Na}$, est un critérium de leur constitution, on doit donc contrôler par la détermination du soufre contenu, les dosages précédents de la soude combinée.

Phases de maturation des solutions de Viscose

Nous avons vu qu'il existe une foule de celluloses xanthiques se décomposant plus ou moins facilement sous diverses influences ; de même, les solutions de Vis-

---

[1] Lindemann et Motten. — *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 3-28, 828.

cose sont en travail perpétuel et changent constamment de composition avec le temps.

Ce changement de composition n'a pas été étudié d'une façon scientifique, mais on possède quelques données techniques et empiriques pouvant apporter des indications aux industries qui emploient la Viscose.

On sait que les solutions de Viscose récemment obtenues sont très épaisses et ne filent pas d'une facon uniforme. Pour obtenir des solutions homogènes et plus fluides, il faut les laisser quelque temps au repos à la température ordinaire (20° à 25° C. environ). On dit que la Viscose *murit*. Lorsqu'elle donne au *Viscosimètre*, un écoulement constant et régulier et lorsque l'essai à l'acide acétique à 40 % donne un coagulum solide et consistant, on peut employer la solution pour filer des fils de soie artificielle.

Essai de la fluidité au Viscosimètre. — Cet essai peut s'effectuer de deux façons :

1° On emplit avec la solution de Viscose à essayer un tube de verre gradué en cm³ et 1/10 de cm³ (on peut prendre une burette de Mohr de 30 cm³, terminée par un orifice de 1 mm. de diamètre environ) puis on laisse couler librement la solution et l'on note exactement le temps nécessaire pour vider les 30 cm³ de la burette. En répétant plusieurs fois l'expérience, on s'assure que les temps nécessités pour l'écoulement de 30 cm³ de solution sont égaux ou à peu près ; la Viscose est alors *mûre*, homogène et propre à être filée. On peut aussi, pendant ces essais, noter les temps d'écoulement de 10 cm³ en 10 cm³ ; s'ils sont égaux, la Viscose est bonne à employer.

2° On utilise un tube de verre de 3 cm de diamètre, por-

tant deux traits distants de 50 cm. On l'emplit avec la Viscose à essayer jusqu'au-dessus du premier trait. On fait tomber normalement dans le tube, (placé dans une position rigoureusement verticale), une petite bille en nickel de diamètre constant (5 mm. environ) et l'on s'arrange de façon à ce que la bille, passant au premier trait, soit animée d'une vitesse uniforme (pour cela, on a ajouté une quantité suffisante de solution de viscose au-dessus du premier trait).

Pour une viscose propre à être filée pour soie artificielle, la chute de la bille entre les deux traits, dans cette solution xanthique maintenue à une température constante de 20° C., doit être de 16″ à 17″ pour une bille de nickel d'un diamètre de 5 à 6 mm. et d'un poids de 1 gramme environ.

Le minimum de chute ne doit pas être inférieur à 10″.

Nous savons que la dissolution de Viscose dans l'eau pure, l'eau salée ou l'eau alcaline, peut se conserver environ 7 jours à la température de 16° C., sans qu'il se sépare de coagulum.

Première phase. — La Viscose soluble récemment préparée, ou primaire, semble contenir une cellulose en $C^6H^{10}O^5$. Le xanthate cellulosique sodique, de formule :

$$CS\begin{cases} OC^6H^9O^4 \\ SNa \end{cases}$$

qui caractérise cette première phase de la maturation, n'est pas précipité par l'eau salée, ni par les agents déshydratants neutres, même après acidification avec des acides organiques dilués.

Deuxième phase.— La seconde phase serait caractérisée par un xanthate en $C^{12}H^{20}O^{10}$ de formule :

$$CS\begin{cases} OC^{12}H^{19}O^{9} \\ SNa \end{cases}.$$

Elle se produit lorsque la solution de Viscose a reposé pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire.

Ce xanthate persiste pendant plusieurs jours et peut être isolé.

Le composé est toujours soluble dans les solvants comme l'eau pure et l'eau alcaline, mais il se précipite en masse gélatineuse dans l'eau salée.

Les chiffres suivants indiquent cette phase [1] :

NaOH acidimétrique. . . .	29cc, N/10	0,116 NaOH
NaOH iodométrique. . . .	29cc,4 N/10	
Soufre par oxydation avec ClONa . . .		0,1697
Cellulose		0,835

Les résultats calculés par rapport à la cellulose, pour le xanthate en C^{12}, donnent :

Soufre	20,3 à 19,8
Sodium	7,9 à 7,1

Troisième phase. — Le xanthate en C^{18} de formule :

$$CS\begin{cases} OC^{18}H^{29}O^{14} \\ SNa \end{cases}$$

caractériserait cette troisième phase, *qui paraît être la plus propice pour la production de filaments solides*

---

(1) Cross et Bevan. — *La Cellulose.*

devant s'employer comme soies artificielles Viscose. C'est à ce moment que le viscosimètre donne les indications les meilleures pour la filature. L'essai de coagulation dans la solution acétique est également une bonne indication, à ce point de vue.

Pour la filature, le dosage du liquide à filer doit donner (à la température ordinaire de 16° à 20° C.), environ 6 à 7 % de cellulose et 8 % de soude caustique.

Quatrième phase.— Dans cette phase, le xanthate devient insoluble dans l'eau et les acides, mais il est soluble dans les lessives de soude suffisamment concentrées. En neutratisant la soude, on précipite la cellulose sous forme de masse gélatineuse.

Cette phase fournirait une xanthate en C^{24}, de formule :

$$CS \begin{cases} OC^{24}H^{39}O^{19} \\ SNa \end{cases}$$

qui serait caractéristique.

La 4e phase précède la solidification de la Viscose ; le composé étant insoluble dans l'eau, s'isole facilement par simple acidification avec l'acide acétique.

Les chiffres suivants donnés par l'analyse sont typiques :

Résultats calculés par rapport à la cellulose en C^{24}

NaOH	= 11cc,5 N/10		
Soufre	= 0,0635	Soufre. .	= 8,7, 9,8
Cellulose . . .	= 737	Sodium .	= 5.6, 3,5

Dans l'industrie des soies artificielles Viscose, on

laisse mûrir la solution xanthique jusqu'à la 3e phase. On règle la maturation à la température de 20° C. environ, de façon que le liquide devienne suffisamment fluide, pour pouvoir s'écouler sous une faible pression (3 à 4 atmosphères) à travers les orifices capillaires des filières.

Pour conserver dans cette phase les solutions de Viscose qui doivent être filées, on arrête la maturation au moment propice, *en refroidissant vers* — 5° C. par circulation d'une saumure à cette température.

La solution de Viscose mûre, doit se coaguler complètement dans les bains de sulfate d'ammoniaque.

Après la 4e phase, si on laissait l'évolution se continuer, la Viscose se coagulerait au bout du 8e jour à partir de sa préparation. Le coagulum occupe d'abord, comme nous l'avons indiqué, le volume total du vase qui le contient, puis il se rétracte peu à peu et durcit. Après 47 jours l'hydrate de cellulose n'occupe plus que les 38 centièmes du volume primitif ; c'est le *Viscolith* ou *pierre de Viscose*, ainsi nommé à cause de sa dureté.

L'action de l'air (oxydation ou carbonatation), est certainement une des causes de la coagulation rapide des solutions de Viscose.

Quand on ajoute à la solution de xanthate de cellulose, un réducteur énergique, non susceptible de la décomposer, on peut arriver à la conserver plus longtemps. R. Haller [1] propose d'y ajouter 50 grammes d'amalgame de sodium par litre. Il se produit de l'hy-

---

[1] (*Zeits. Farben u. Textil Chem.*, 81, 1904).

drogène naissant et la coagulation en est retardée jusqu'au vingt-deuxième jour.

Purification de la Viscose. — On peut purifier et décolorer les solutions de Viscose par plusieurs procédés :

1° On précipite ou coagule, *en masse* ou *sous forme de filaments*, les solutions de Viscose en les traitant, à la sortie des orifices capillaires où elles sont poussées, par les bains de coagulation requis (solutions de sulfate ou de chlorhydrate d'ammoniaque, solutions saturées de sel marin, alcool,... etc) et si l'on redissout les flocons gélatineux obtenus, dans l'eau alcaline, on a une solution incolore ou légèrement jaune. (Une lessive à 3 ou 4 % de potasse donne une stabilité plus longue à cette solution). On peut, par exemple, mélanger 100 parties de viscose à 10 % de cellulose, avec une dissolution à 10 % de NaCl et 10 % de bicarbonate de soude. Le xanthate cellulosique précipité est essoré et lavé avec une solution de sel marin à 5 % NaCl. On le redissout dans l'eau alcaline.

2° La Viscose est coagulée *par la chaleur*, (à une température déterminée), purifiée par le même moyen et dissoute à nouveau dans les lessives alcalines.

3° On traite les solutions xanthiques par *l'acide acétique*, qui attaque les sulfures et les polysulfures alcalins présents, mais laisse intacte l'alcalicellulose xanthique, que l'on purifie. L'attaque s'opère en présence d'eau salée ou d'alcool, qui précipitent le composé cellulosique à l'état de sel alcalin. On lave à l'eau salée, on presse, on essore, sèche au besoin et la Viscose pure, remise en dissolution dans les lessives alcalines, donne un liquide homogène, transparent et incolore.

Les sulfites, bisulfites et hydrosulfites, sont également employés pour la purification de la Viscose. Dans tous les cas, on précipite un composé incolore qu'on peut redissoudre.

L'addition de *formaldéhyde* à une solution de Viscose produit une décoloration. En chauffant, on obtient un coagulum blanc de *Viscoïd*. Suivant la température, le coagulum se redissout ou non dans les lessives alcalines.

Caractères des soies artificielles de Viscose. — Les soies ou les filaments artificiels obtenus avec les solutions de Viscose, possèdent surtout les caractères des *hydracelluloses*. Leur indice de cuivre est faible et leur coefficient de furfurol également.

A l'examen microscopique, on remarque des filaments parfaitement cylindriques, transparents, sans contournements ni cavités. La solution d'iode dans l'iodure de potassium colore ces filaments en bleu comme le coton mercerisé.

Il existe cependant une différence marquée dans l'hydratisation des cotons mercerisés et dans celle de la soie Viscose. Cette dernière en effet se dissout dans les lessives de soude d'une certaine concentration tandis que les cotons mercerisés sont insolubles.

Les hydracelluloses comme *les hydrocelluloses* présentent divers degrés d'hydratation, mis en évidence par la facilité plus ou moins grande qu'elles ont de se dissoudre dans les lessives caustiques.

L'action de la formaldéhyde, sur les filaments de Viscose, en présence d'acides et d'agents déshydratants, offre un caractère spécial très intéressant [1]. Elle donne à ceux-ci une plus grande solidité à l'état mouillé, et leur résistance aux lessives caustiques

---

[1] X. Eschalier. — (BF. 374-724 et add. 9904. 9905-10760.

devient presque aussi forte que celle des cotons mercerisés.

Les fils de Viscose ainsi traités ne se dissolvent plus dans la soude. (Voir Sthénosage).

5° ACTION DES HYDRATES MÉTALLIQUES SEULS OU EN PRÉSENCE DES HYDRATES ALCALINS

Par digestion avec une solution d'hydrate de baryte $Ba(OH)^2$, ou avec les sels basiques de : plomb, zinc, cuivre, étain, aluminium, fer, chrome, cobalt, nickel, manganèse, molybdène, tungstène, etc..., les fibres de coton déplacent et absorbent une grande quantité d'oxydes basiques [1]. (*Adsorption et mordançage*).

Les oxydes d'éléments *di* ou *polyvalents*, qui forment des hydrates gélatineux ou colloïdaux, sont surtout *adsorbés* et entraînent parfois la dissolution de la cellulose, par suite de l'adjonction d'éléments colloïdaux minéraux, aux éléments colloïdaux organiques comme les hydrates de cellulose.

---

(1) Francis J. G. Beltzer. — (*Monit. Scient.* p. 145-162, 1910). — *Revue de l'Industrie des matières plastiques, textiles, artificielles.* Généralités sur les solutions colloïdales et les colloïdes cellulosiques.

On sait que les sels en solution se dissocient en *ions acides*, en *sels basiques* et en *hydrates solubles* dans les hydrates alcalins (directement, ou en présence de composés organiques hydroxylés). Les oxydes acides de certains métaux sont aussi déplacés des solutions de leurs sels, par la cellulose ou ses hydrates.

L'acide tannique et l'acide stannique sont *adsorbés* jusqu'à 7 et 8 %.

Les auteurs ne sont pas d'accord sur la nature physique ou chimique du phénomène d'*adsorption* des hydrates métalliques colloïdaux par les hydrates organiques cellulosiques ; la chimie des colloïdes nous démontre qu'on a surtout affaire à des phénomènes capillaires intenses.

L'adsorption des micelles d'une solution colloïdale par un autre colloïde, proviendrait d'une adhésion très puissante analogue à celle d'une tension superficielle s'exerçant par la surface considérable que les matières présentent à l'état colloïdal.

En admettant, d'après l'examen ultra-microscopique des solutions colloïdales, que les micelles en suspension dans la pseudo solution aient en moyenne un diamètre de 10 $\mu\mu$ et un poids spécifique de 5, la surface totale d'un gramme de ces micelles, pourra s'évaluer à environ 120 mètres carrés.

L'adhésion ou adhérence par une telle surface, pour un aussi petit poids, doit se montrer par conséquent très puissante. Le collage des micelles (des hydrates métalliques sur les hydrates colloïdaux cellulosiques), doit donc se montrer d'une intensité considérable, c'est le phénomène du *mordançage* qu'on applique en teinture.

Les phénomènes de la teinture sont une indication

précieuse pour l'étude des phénomènes capillaires exercés par la cellulose et ses hydrates [1].

On sait que les solutions des divers sels cités plus haut, sont d'autant plus dissociées, que le degré d'hydratisation de la cellulose est plus élevé. Le coton ordinaire se mordance moins énergiquement que le coton mercerisé, et ce dernier moins que les fils de soies artificielles Viscose ou cuproammonique, qui représentent, actuellement, le maximum d'hydratisation des celluloses.

On a pu, à l'aide des phénomènes capillaires ci-dessus, fonder une méthode d'analyse des celluloses et de leurs hydrates par la séparation des colorants directs contenus dans des bains de teinture semblables [2].

Wickelhaus et Vieweg ont étudié les affinités qui existent entre la cellulose mercerisée et certains oxydes :

Celle-ci à 0° C. absorbe 3,82 % de baryte hydratée d'une solution N/5 de cette base, et à 0° C. 2,18 % de strontiane hydratée, d'une solution N/10 (*Ber.*, p. 441, 1907).

Nous avons vu précédemment que les hydrates de zinc en présence des hydrates alcalins, augmentaient l'action mercerisante de ces derniers. Quelques hydrates métalliques agissent aussi sur la cellulose, en présence des hydrates alcalins.

---

(1) A. Rosenstiehl. — (*Bull.* 1911, p. 12-18, p. 224-231. Du rôle de l'affinité dans la teinture.

(2) Voir plus haut : degrés de mercerisation ou d'hydratisation basés sur la quantité de benzopurpurine fixée sur les fibres.

6° ACTION DE L'AMMONIAQUE

Amidocelluloses. — L'ammoniaque ne réagit sur la cellulose normale, que sous pression et à une certaine température. A 100°, elle est sans action, mais à 200° C., il y a combinaison. La présence de NH^2 dans la cellulose a été mise en évidence par l'affinité de celle-ci pour les colorants basiques.

Léo Vignon (*C. R.*, mars 1891), en chauffant la cellulose en tubes scellés avec de l'ammoniaque caustique, a obtenu des produits cellulosiques amidés (*amidocelluloses*), analogues aux matières albuminoïdes protéiques.

(On remplacerait ainsi une partie des groupements alcooliques de la cellulose, par des groupes amidogènes).

Les amidocelluloses obtenues sont caractérisées par leur façon de se comporter en teinture ; elles possèdent une certaine affinité pour les colorants acides ; elles se laissent *diazoter* comme les albuminoïdes, et *copuler* avec un phénol, un amidophénol ou une amine, pour donner un véritable azoïque.

Sterry-Hunt considère *les nitriles de cellulose* et leurs congénères, comme de véritables albuminoïdes. L'azote qui manque à la cellulose pour devenir une matière protéique analogue à la laine peut être amené par un groupe *nitrile* ou un groupe *amine* (1).

Cellulose + Ammoniaque — Eau = Albuminoïde

Transformation de la cellulose en albuminoïde

(1) Francis J. G. Beltzer. (*Mon. Scient.*, p. 168, 1909). Etat actuel de l'industrie des matières plastiques artificielles. Dérivés des albuminoïdes.

L'ammoniaque réagit facilement sur les celluloses qui composent les soies artificielles et surtout sur la soie de Chardonnet. Ces fibres, traitées par l'ammoniaque à des températures peu élevées, se désagrègent et se réduisent en une poudre ayant les caractères de la *cellulose amidée*. Traité par les lessives caustiques à chaud, ce corps donne un dégagement d'ammoniaque.

7° ACTION DE L'AMMONIAQUE EN PRÉSENCE D'HYDRATES MÉTALLIQUES

CELLULOSES CUPROAMMONIACALES, NICKELAMMONIACALES, ZINCAMMONIACALES, ETC.

L'ammoniaque contenant en dissolution de l'hydrate de cuivre, réagit fortement sur la cellulose. Les fibres de coton introduites dans une solution cuproammonique, se gonflent rapidement et paraissent se dissoudre. La cuticule reste insoluble et tombe en lambeaux autour de la fibre; puis elle se rassemble en anneaux qui étranglent le tube gonflé et lui donnent l'apparence d'un boyau noué de place en place. (Voir fig. 4, p. 26).

Enfin, la cellulose se gélatinise et se dissout entièrement; il ne reste plus que des morceaux de cuticule nageant dans le liquide.

Les traitements du blanchiment, font généralement disparaître la surface cuticulaire des fibres et le coton blanchi ne prend pas le même aspect sous l'action de l'oxyde de cuivre ammoniacal. Il se dissout plus rapidement et la dissolution semble résulter d'une hydratisation profonde de la cellulose, sans hydrolyse. Cependant, la molécule cellulosique paraît donner des produits d'oxydation (oxycelluloses) et l'ammoniaque elle-même s'oxyde lentement en donnant de petites quantités de nitrite. Il se formerait des *oxycellulosates cuproammoniques* (1).

Pour préparer les solutions de cellulose dans la liqueur de Schweitzer, on emploie généralement le coton mur purifié; la cellulose de pâte de bois entre moins facilement en solution. Le mercerisage préalable des cotons est favorable pour la rapidité de la dissolution.

On prépare avantageusement le dissolvant cuproammonique, à l'aide des hydrates ou des carbonates de cuivre, ou à l'aide du cuivre métallique en feuilles minces.

On fait digérer les composés cupriques, ou on introduit le métal dans une solution concentrée d'ammoniaque à 20-21° B. et on fait passer un courant d'air ou d'oxygène par aspiration.

Quelquefois, on effectue la dissolution de la cellulose simultanément, en soumettant le métal broyé et mé-

---

(1) R. Pawlikowski (B. F., 403-488). — *Préparation de solutions cellulosiques au moyen d'oxychloride de cuivre en présence d'ammoniaque.*

langé intimement à la fibre, à l'action de l'ammoniaque concentrée, en faisant barboter un courant d'oxygène ou d'air ozonisé dans le liquide.

L'action d'un courant électrique passant dans le liquide, ou le contact d'un métal électronégatif par rapport au cuivre, facilite l'attaque. Celle-ci s'opère à froid et elle est facilitée par la présence d'un excès de carbonate ou d'hydrate de cuivre libre. Il se forme probablement un oxycellulosate de cuivre, soluble comme tous les sels de cuivre dans l'ammoniaque.

L'addition de potasse ou de soude caustique à la solution d'ammoniure de cuivre, semble faciliter l'obtention de solutions plus concentrées en cellulose, par suite de l'hydratisation énergique et simultanée de celle-ci. Pour obtenir des solutions rapides, Linkmeyer laisse d'abord la cellulose, plusieurs heures, dans un bain faible d'ammoniure de cuivre, puis il la plonge ensuite dans un bain plus concentré.

Il est possible de concentrer la solution cuproammoniacale de cellulose en évaporant une grande partie de son ammoniaque par barbottage d'air. On peut obtenir en 24 heures, des solutions contenant 8 à 10 % de cellulose.

P. Friedrich [1] prépare des solutions stables de celluloses cuproammoniques en dissolvant 4 kilog. de SO^4Cu

---

[1] B. F., 404.372, 1909.

H. Bernstein. — *Préparation de la solution de cuivre ammoniacal* (B. F., 418.182).

Rheinische-Kunstseide Fabrik *A. G.* (B. F., 405.571). *Solutions visqueuses de celluloses cuproammoniacales.*

dans 1 lit., 500 d'eau et en ajoutant 2 lit., 410 de lessive de soude caustique à 38° Bᵃ et 1 lit. d'eau.

Il introduit alors 20 grammes de dextrine (qui sont retenus par l'hydrate de cuivre qui se forme) et 200 grammes de fibres de coton découpées. On sépare à l'aide d'un filtre-presse, la pâte cellulosique insoluble imprégnée d'hydrate de cuivre et on la malaxe avec 1 litre d'ammoniaque concentrée. On obtient en peu de temps des solutions homogènes renfermant 8 à 9 % de cellulose et très stables grâce à la présence d'hydrates de carbone comme la dextrine, la mannite, la glycérine, le sirop de fécule,... etc.

Ces solutions supportent des températures de 30 à 40° C. sans inconvénient.

R. Paulikowski [1] prépare les solutions cellulosiques cuproammoniacales, au moyen *d'oxychlorure de cuivre*, ce qui rend inutile l'hydratisation préalable du coton avec les lessives caustiques mercerisantes et son blanchiment.

Généralement, on emploie les proportions suivantes :

100 grammes de ouate commerciale pure
90 grammes d'oxychlorure de cuivre à 44 ou 57 % Cu
900 cm³ d'ammoniaque de densité 0,93.

Friedrich [2] a encore signalé l'emploi des alkylamines en remplacement de l'ammoniaque pour préparer les dissolutions cellulosiques cupriques.

Les solutions cuproammoniacales sont généralement peu stables ; elles sont rapidement précipitées par l'addition de déshydratants neutres : (alcool, sucre, chlo-

---

[1] (B.F. 403448. 1909).
[2] (B.F. 357171. 1905).

rure de sodium, etc.). Il se forme un floculat en gelée constitué par de la cellulose hydratisée.

Par l'évaporation d'une solution cellulosique cuproammonique, E. Gilson aurait obtenu une cellulose cristallisée [1]. Il suffirait d'abandonner une solution cellulosique dans un récipient imparfaitement fermé ; l'ammoniaque se dégage et la cellulose se précipite avec l'oxyde de cuivre hydraté. On enlève ce dernier avec un acide (HCl) et la cellulose reste sous forme cristalline.

La cellulose de coton donne, par l'évaporation de sa solution, une pellicule plus tenace que la cellulose de la pâte de bois, qui fournit des produits cassants.

Les solutions cuproammoniques de cellulose traitées par le zinc abandonnent leur cuivre qui précipite; le zinc le remplace et on obtient une solution incolore de cellulose, sans aucune précipitation de celle-ci, si l'on opère avec soin.

Cette liqueur zincammonique cellulosique paraît formée d'un oxycellulosate de zinc soluble dans l'ammoniaque.

M. Rosenfeld [2] a préparé également des solutions de cellulose dans le chlorure cuivreux ammoniacal.

La solution cellulosique *nickelammonique* a aussi été préparée à l'aide de l'hydrate de protoxyde de nickel par un procédé analogue à celui employé pour obtenir la solution cuproammonique.

---

(1) (*Chem. C.* 11, 530 1893).
(2) (B. 12. 954).

Matières plastiques, textiles et soies artificielles cuproammoniacales

Ces dissolutions cellulosiques ont fourni des applications nombreuses au point de vue industriel.

Les textiles ou tissus cellulosiques passés dans un bain cuproammonique, se recouvrent d'une pellicule de cellulose gélatinisée retenant de l'oxyde de cuivre. Au séchage, le tissu devient plus résistant à l'eau ; il prend une couleur verte brillante due à l'oxyde de cuivre incorporé, dont la présence est une protection contre l'attaque du *mildew* et des insectes.

Les soies et crinols artificiels « Glanzstoff » sont également à base de cellulose cuproammoniacale.

La filature s'effectue en chassant sous pression, les solutions colloïdales cellulosiques, préparées comme précédemment et filtrées au préalable, à travers des filières ou orifices capillaires plongeant dans des *bains de coagulation*.

Ces bains se composent généralement d'acide sulfurique de concentration convenable (40 à 65 % SO^4H^2) à la température ordinaire.

On peut encore floculer les solutions cuproammoniacales cellulosiques dans des lessives caustiques de concentration convenable (40 % NaOH environ). On lave à l'eau, on opère le décuivrage des fils à l'aide d'un bain acide et par l'action combinée du courant électrique ; on rince finalement et sèche.

La soie cuproammoniacale se distingue de la soie de nitrocellulose, par son indice de cuivre plus faible mais, pour la distinguer de la soie Viscose, il faut recourir au procédé d'attaque par la soude caustique après sté-

nosage comparatif des deux soies. (Voir plus loin : Sthénosage). *L'hydrate de cellulose* qui constitue la soie cuproammonique est de degré supérieur à celui de la soie Viscose. La solidité plus grande de cette dernière soie à l'état mouillé est un indice de degré d'hydratisation moins élevé.

S'il reste des traces de cuivre sur les fibres cuproammoniques, leur aspect est laiteux et bleuté, $(AzH^4)S$ donne une coloration gris-noir. Les fils " *Glanzstoff* " sont moins limpides et moins brillants que ceux de " *Viscose* ".

ACTION DES ACIDES SUR LES CELLULOSES

(*Acides sulfurique, sulfureux, phosphorique, chlorhydrique, nitrique*, etc. *Acides formique, acétique, oxalique*, etc).

Comme dans l'action des alcalis caustiques, il y a lieu de considérer deux cas :

1° *Action des acides minéraux et organiques en solutions aqueuses diluées, à diverses températures.*

A chaud : (Solution hydrolysantes) [1].

2° *Action des acides minéraux en solutions concentrées.*

A froid : (solutions mercerisantes ou hydratisantes).

---

[1] H. Jentgen. — *Z. für angew. Chem.* 23. 1541. 1910). Contribution à l'étude de l'hydrocellulose.

Les acides minéraux et organiques en solutions aqueuses (l'acide sulfurique, l'acide sulfureux, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique; les acides formique, acétique, citrique, tartrique, oxalique, etc...) agissent sur les celluloses à l'ébullition en les hydrolysant.

L'action hydrolytique qui s'opère est du même ordre que celle exercée sur le sucre de canne. Il se forme, en général, *des hydracelluloses*, caractérisées par leur pouvoir réducteur sur la liqueur de Fehling.

Il y a lieu de distinguer l'action des acides minéraux : suivant, *la concentration, la température* et *la durée de contact*.

Les acides étendus n'attaquent pas la cellulose à la température ordinaire, mais l'hydrolysent à l'ébullition. Après un contact plus ou moins long et suivant la nature de l'acide employé, il se forme des hydrocelluloses diverses ou des mélanges en toutes proportions d'hydrocelluloses, de celluloses hydratées et de cellulose non attaquée.

Il n'est pas facile, même pour des réactions semblables répétées exactement dans les mêmes conditions, de décider si les produits obtenus seront identiques.

L'action des acides présente en effet diverses phases, mises en évidence, par *l'acétylation ultérieure* plus ou moins facile de ces produits.

On admet qu'entre le corps : $C^{12}H^{20}O^{10}.H^2O$ ou $(C^6H^{10}O^5)^2.H^2O$, qui doit correspondre à *l'hydrocellulose* de Girard, et la cellulose $C^{12}H^{20}O^{10}$, il existe *une série d'hydrocelluloses* comprises dans la formule générale : $(C^6H^{10}O^5)^x.H^2O$.

(L'hydrolyse de la cellulose serait comparable à celle

de l'amidon, qui par l'action des acides, donne une série de dextrines).

Pour obtenir les hydrocelluloses, on doit opérer d'après Ulzer, comme il suit :

Expérience. — 50 grammes de ouate sont imprégnés avec une solution d'acide sulfurique à 4 % SO^4H^2; $d = 1{,}022 = 3°$ Bé. On exprime et on laisse sécher à l'air pendant 4 jours. On chauffe ensuite à 75° C. pendant 8 heures, dans une étuve bien close et doublée de carton d'amiante. Dans ces conditions, il ne se produit pas de matières humiques. Après cette opération la ouate n'a pas changé d'aspect mais, à la moindre agitation, elle se réduit en poudre blanche. Celle-ci est soigneusement débarrassée par lavages de l'acide qu'elle renferme encore. En milieu acide, elle fournit une solution colloïdale laiteuse qui ne donne pas de dépôt, même après plusieurs jours; en milieu alcalin, elle perd ses propriétés colloïdales.

L'analyse donne des nombres qui correspondent exactement à la formule $(C^6H^{10}O^5)^6.H^2O$, et les *essais qualitatifs* décèlent nettement les caractères des hydrocelluloses.

Pour déterminer les modifications qu'aurait à subir cette hydrocellulose, soumise de nouveau à l'action de l'acide sulfurique, Ulzer la traita pendant 3 jours par SO^4H^2 étendu de son volume d'eau; il fit bouillir ensuite pendant 4 heures, au moyen d'un courant de vapeur d'eau, lava soigneusement et sécha.

Aucune modification ne se produisit, comme en témoigna l'analyse.

L'essai précédent d'Ulzer, répété dans des conditions identiques sur diverses celluloses, a donné des résultats divers :

On a pu obtenir le corps de composition $(C^6H^{10}O^5)^3H^2O$ qui, par un traitement à chaud avec

de l'acide sulfurique étendu, pendant 4 heures, s'est modifié, dans un cas, de manière à rapprocher sa formule de $(C^6H^{10}O^5)^2H^2O$; dans un autre cas, aucune modification ne s'est produite.

Un dernier essai exécuté avec du papier à filtrer de Schleicher et Schüll, traité comme précédemment, a redonné la formule $(C^6H^{10}O^5)^6\ H^2O$.

Les acides sulfureux, phosphorique, chlorhydrique, nitrique, etc... ainsi que *les acides organiques* en solutions étendues bouillantes, ou agissant sous diverses conditions, donnent également des hydrocelluloses.

Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique à 19° B. ou l'acide nitrique à 36° B., sur les fibres de coton, l'affinité des fibres traitées pour les colorants directs, est peu diminuée, mais l'affinité pour les colorants basiques n'est pas augmentée.

L'acide sulfurique agit plus fortement et développe l'affinité du coton pour les matières colorantes.

L'acide chlorhydrique gazeux ou en solution donne une poudre blanche d'hydrocellulose se dissolvant sans s'oxyder dans l'acide nitrique de densité 1,45 = 45° B. (solution à 78,5 % A_2O^3H). On obtient une série de nitrates.

En traitant du coton, du bois ou du papier à filtre suédois par le tétrachlorure de carbone saturé d'acide chlorhydrique, Gostling [1] a obtenu un résidu noirâtre ressemblant à l'*humus artificiel* de Conrad et Gutzett et correspondant presque à la *sacculmine* de Sestini.

Si on imprime des solutions cencentrées d'acides

---

[1] (*Soc.*, 83, 190-192, 1903).

organiques (tartrique, citrique, oxalique, etc...) sur des tissus de coton et si on vaporise ensuite, on n'obtient pas de changement sensible en teinture, bien que la fibre soit fortement attaquée.

Il en est de même si on imprime du sel d'étain seul, ou avec de l'acétate de soude. Les sels acides agissent comme les acides correspondants, en hydrolysant la cellulose.

Il se forme encore de l'hydrocellulose, lorsqu'on imprègne un tissu de coton d'une solution d'acide sulfurique à 3 % SO^4H^2, qu'on exprime, sèche à l'air et chauffe pendant 3 heures à 70° C., dans des fioles bouchées.

Quand on touche un tissu de coton avec de l'acide sulfurique étendu au 1/10 ou au 1/20, et qu'on sèche à 50° C., on constate que les parties touchées sont affaiblies. Après lavage, ces parties se teignent en nuances foncées avec *le bleu méthylène*, tandis qu'elles repoussent les colorants directs.

La cellulose ainsi modifiée se comporte donc comme l'oxycellulose, dont l'affinité pour les colorants basiques est exaltée, tandis que l'affinité pour les colorants directs est diminuée.

(Pour cette raison, divers auteurs ont considéré l'hydrocellulose et l'oxycellulose comme des proches parents ; elles se forment souvent ensemble, sous l'action des oxydants).

Action des acides minéraux en solutions concentrées à diverses températures. (*Solutions mercerisantes ou hydratisantes*). — L'acide sulfurique agit sur le coton à la température ordinaire à partir d'une teneur critique variant de 35° à 46° B^{é}.

3 vol. SO^4H^2 + 8 vol. H^2O = 37° B^é. agissent après 3 heures de contact [1].

L'acide à 49°,5-55° B^é agit à peu près comme la soude ; la fibre traitée est mercerisée ; elle possède plus d'affinité pour les colorants directs et acquiert plus de brillant et de résistance. Le papier non collé ou la pâte de bois pure et sèche, sont dissous à froid ; il se forme une pâte visqueuse, homogène et transparente que l'eau décompose immédiatement en précipitant un *hydrate cellulosique gélatineux*.

La ressemblance de ce composé avec l'amidon lui a fait donner le nom *d'amyloïde*. Il se colore en bleu par l'iode et diffère de la cellulose par la présence de groupes (CO).

(L'acide phosphorique et le chlorure de zinc concentré donnent les mêmes résultats).

L'acide phosphorique concentré :

$$d = 1{,}70 = 59^\circ\text{-}60^\circ \text{ B}^é,$$

agit, comme l'acide sulfurique, mieux à froid qu'à chaud, à la manière de la soude.

Le produit obtenu diffère très peu de l'hydrate de cellulose préparé par l'action de la soude. La transformation du papier en *parchemin végétal*, est en effet une sorte de mercerisage à l'acide ; la seule différence réside en ce que l'action prolongée de l'acide, détruit finalement la cellulose et l'hydrolyse. *La durée d'action* est dans ce cas, un facteur important à étudier pour s'arrêter à temps et éviter l'hydrolyse.

---

[1] Grandmougin. — *Zeits. Farben Ind.* p. 2. 1907.

La cellulose est alors seulement *hydratisée*, comme dans le mercerisage à la soude.

L'action mercerisante peut être décelée en touchant des bandes de tissu avec de l'acide sulfurique dilué à 1 ou 2 vol. Les parties touchées se recroquevillent rapidement; après lavage, elles se teignent en nuances foncées, par le bleu méthylène ou le bleu de Chicago.

Pour étudier l'action des acides concentrés à la température ordinaire, on a effectué les essais suivants :

1° 40 grammes de rubans de *ouate purifiée*, donnant 0,03 % de cendres, ont été mis à digérer pendant 14 heures, avec 326 grammes d'acide sulfurique de densité 1,463 = 46° Bé = 56,9 % SO^4H^2. On exprime fortement et on lave à l'eau. (Après 20 lavages environ, le coton présentant encore une légère réaction acide; on le traita avec une solution étendue de carbonate de soude jusqu'à réaction neutre on lava jusqu'à ce que le chlorure de baryum ne produisit donne plus de précipité dans l'eau de lavage). Le produit séché à l'air, ne diffère presque pas du coton primitif comme structure externe, mais les fibres sont devenues friables.

2° 20 grammes de ouate ont été mis à digérer avec 200 grammes d'acide sulfurique de densité 1,53 = 50° Bé = 62,5 % SO^4H^2, pendant 12 heures à la température ordinaire. On exprime fortement et on traite comme ci-dessus. Le coton est plus altéré que dans le premier essai; il se déchire facilement et ne semble pas homogène, car certaines parties résistent mieux que d'autres.

L'analyse donne :

41 à 46,3 % de carbone, 6,3 à 3,6 % d'hydrogène et 52,7 à 50,1 % d'oxygène.

3° Dans un troisième essai, afin de pousser plus avant

l'action de l'acide, 30 grammes de ouate pure furent laissés en contact, pendant plusieurs jours, avec 200 grammes d'acide sulfurique de densité 1,53 = 50° Bé = 62,5 % SO^4H^2, jusqu'à ce que le coton formât une solution colloïdale gélatineuse. On étendit celle-ci avec précaution et le produit précipité fut purifié par des lavages à l'eau et au carbonate de soude. L'analyse du produit séché à 100° C. a donné des nombres se rapprochant de la formule de l'hydrocellulose.

(C'est le corps préparé dans ce 3e essai qu'on désigne généralement sous le nom *d'amyloïde*; il est tenu pour identique à *l'hydrocellulose*).

Schwalbe considère l'amyloïde comme un mélange d'hydracelluloses et d'hydrocelluloses. Le produit obtenu se colore en bleu foncé avec la solution d'iode, dans l'iodure de potassium ou dans le chlorure de zinc.

En résumé : l'action de l'acide sulfurique sur les celluloses, produit deux séries de composés (hydrocelluloses et hydracelluloses), suivant les conditions de concentration, de température et de durée d'action. Le plus souvent le produit de réaction est un mélange de ces deux séries de corps.

Les hydracelluloses se forment surtout à froid, avec des acides sulfurique de concentration : $d = 1,46$ à 1,53. 46° à 50° Bé, agissant pendant quelques heures, comme dans les essais 1 et 2.

Dans l'essai 3, il se forme un mélange d'hydra et d'hydrocelluloses.

Remarque. — On voit qu'en traitant les celluloses normales par l'acide sulfurique, il se forme des dérivés difficiles à identifier; ce sont des mélanges *d'hydracelluloses*, *d'hydrocelluloses*, *d'oxycelluloses* et *de celluloses normales non transformées*.

Si l'on opère dans des conditions spéciales bien définies, on obtient des *hydrocelluloses* de formule générale $(C^{12}H^{10}O^{5})^{x}\ H^{2}O$.

Ces résultats montrent que la cellulose subit sous l'action des acides, divers degrés d'hydratisation, comme sous celle des lessives caustiques.

Les conditions précises de formation de chacun de ces dérivés sont difficiles à fixer.

Comme exemple, nous indiquerons ci-dessous ce qui se passe dans l'acétylation des hydrocelluloses :

On peut obtenir une limite de température bien déterminée et un réglage précis de la réaction, en effectuant l'hydrolyse de la cellulose dans l'acide acétique glacial et acétylant ensuite par l'anhydride acétique.

On peut encore opérer l'hydrolyse et l'acétylation simultanément comme il suit [1] :

I. — On arrose une partie de coton avec 4 à 5 fois son poids d'acide acétique cristallisable, contenant 0,5 % d'acide sulfurique, et on chauffe en remuant, à 40-45° C.. La masse, volumineuse au début, se serre et forme finalement après le chauffage *une pâte épaisse*. Ce phénomène indique que l'hydrolyse est terminée. On ajoute alors au produit refroidi, 4 à 5 fois son volume d'anhydride acétique, en refroidissant constamment, de façon à opérer l'acétylation.

II. — On mélange intimement 1 partie de sciure de bois avec 4 à 5 parties d'anhydride acétique, auquel on a ajouté environ 0,5 % d'acide sulfurique. On laisse la masse au repos et lorsque la réaction est terminée, le mélange accuse une teinte foncée [2].

---

(1) Lederer (B. F., 319-848, mars 1902).

(2) Voir : Action des anhydres acides sur les celluloses. *Ethers cellulosiques*.

DEUXIÈME CLASSE

—

LES HYDROCELLULOSES ET LEURS HYDRATES

Propriétés générales. Leur détermination. — Les hydrocelluloses se présentent généralement sous la forme d'une poudre blanche, ayant le toucher du sable ; elles sont peu résistantes à l'action des acides et des alcalis.

A l'ébullition, l'acide sulfurique étendu modifie l'hydrocellulose ; il y a lieu de penser que l'action de cet acide produit le passage d'un *degré d'hydrolysation* à un autre plus élevé.

Les hydrocelluloses se dissolvent à froid dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide nitrique. La potasse et la soude les dissolvent à l'ébullition en les colorant en jaune ; elles se dissolvent aussi dans la liqueur cuproammoniacale. Si on traite les hydrocelluloses par l'anhydride acétique additionné d'un peu d'acide sulfurique concentré, il se produit une réaction énergique et elles entrent en dissolution. L'eau précipite sous forme de flocons opalins, blancs ou bleutés, l'acétate de cellulose formé.

Les hydrocelluloses sont colorés en bleu par la

solution d'iode dans l'iodure de potassium ou le chlorure de zinc.

Elles réduisent la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale de nitrate d'argent elles se transforment plus rapidement en glucose que la cellulose normale. Elles donnent des *produits intermédiaires* de la saccharification des celluloses, et par suite, des rendements plus forts en sucres fermentescibles.

Les hydrocelluloses réagissent généralement avec plus de facilité que la cellulose. Ainsi, tandis que la cellulose ne se dissout que lentement et difficilement dans l'acide phosphorique concentré ($d = 1.7$), on obtient rapidement des solutions visqueuses avec l'hydrocellulose qui se dissout encore très rapidement et très facilement dans le chlorure de zinc concentré, en donnant des solutions visqueuses filables.

Détermination des hydrocelluloses. — On se base sur la propriété générale que possèdent les hydrocelluloses d'agir comme des sucres réducteurs sur la liqueur de Fehling pour les déterminer quantitativement dans les composés cellulosiques.

Une ébullition prolongée avec les acides transforme la cellulose en hydrocellulose, puis en sucre, c'est-à-dire en aldéhyde. Les termes intermédiaires entre la cellulose et le sucre réduisent la liqueur de Fehling, plus ou moins fortement, suivant que le degré d'hydrolyse est plus ou moins élevé.

Degré d'hydrolyse. Pouvoir réducteur des celluloses diverses. — Schwalbe a étudié systématiquement, la quantité de cuivre que produisent, en réduisant la liqueur de Fehling, les différentes sortes de cellulose.

La quantité obtenue avec 100 grammes de cellulose

constitue le *coefficient de réduction* ou *indice de cuivre* de chaque composé cellulosique.

On procède de la façon suivante [1] :

Sur un échantillon d'environ 3 grammes de la cellulose à examiner on détermine, comme nous l'avons indiqué précédemment, la teneur en eau hygroscopique à 100° C. à l'étuve ou dans le toluène.

Pour déterminer l'indice de cuivre, on prend 3 grammes de cette cellulose desséchée à 100° C. mais à l'air, on les triture et les malaxe avec 100 cm^3 d'eau distillée puis on chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure avec 100 cm^3 de liqueur de Fehling.

(Le temps est compté à partir du moment où l'ébullition est vive, sans tenir compte du temps employé à amener cette ébullition.)

Pour obtenir des résultats comparatifs, on doit opérer avec un appareil à reflux, muni d'un réfrigérant (appareil Soxhlet), de façon à maintenir une égale concentration, et l'on doit agiter continuellement. On filtre après le temps d'ébullition requis (on emploie pour la filtration, un filtre durci) et lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que le fitrat ne donne plus la réaction du cuivre. La masse cellulosique rouge-brun contenant l'oxydule de cuivre restée sur le filtre est traitée avec le filtre par l'acide nitrique étendu à 6,5 % AzO^3H pour dissoudre cet oxydule. On filtre à nouveau et lave à l'eau bouillante puis on concentre dans une capsule de platine le filtrat de nitrate de cuivre et les eaux de lavage, pour permettre le dosage électrolytique du cuivre.

La méthode d'électrolyse à électrode tournante est avantageusement applicable dans ce cas; elle permet un dosage rapide du cuivre et l'on peut déterminer de cette façon, l'in-

---

[1] (Berichte, 40, 1347-1351, 1907).

dice de cuivre des diverses celluloses commerciales (pâtes de bois, papiers, fibres,... etc.).

L'oxydule de cuivre est dissous au moyen d'une solution acide contenant : 20 cm³ d'acide azotique de densité 1,48; 100 cm³ d'acide sulfurique à 10 % SO^4H^2 et 380 cm³ d'eau.

Tout le cuivre passe à l'état de solution dans le filtrat; on lave et concentre peu à peu la solution et l'eau de lavage dans la capsule de platine, pour l'électrolyser.

La capsule de poids connu forme la cathode; l'anode est constituée par une spirale de platine.

Le courant employé est de 2,25 volts; on opère à la température de 40-45° C..

Après une heure et demie de passage du courant, on essaye la solution avec le ferrocyanure de potassium pour s'assurer que l'électrolyse est terminée. Il ne doit plus se former avec la liqueur, de précipité brun de ferrocyanure de cuivre, lorsque tout le cuivre est déposé à la cathode.

Le liquide est alors siphonné, la capsule lavée à l'eau et à l'alcool, puis séchée à l'étuve et refroidie sous un dessicateur. On la pèse et par différence on a le poids de cuivre déposé.

La pâte de bois de bonne fabrication donne un indice de cuivre variant entre 2 gr., 5 et 4 grammes, c'est-à-dire un dépôt de 2 gr., 5 à 4 grammes par 100 grammes de cellulose sèche ainsi traitée.

On pourrait également doser l'oxydule de cuivre indirectement, en l'agitant avec une solution de sulfate ferrique et titrant en retour, le sulfate ferreux formé avec le permanganate.

(Cette méthode, intéressante quand il s'agit de titrer de l'oxydule de cuivre seul et bien lavé provenant de la réduction d'une liqueur de Fehling par un sucre, l'est moins dans le cas de la cellulose, car cette matière *solide* se trouve mélangée intimement à l'oxydule et, les matières organiques agissant sur le permanganate, nuirait à l'exactitude des résultats.)

Les indices de cuivre obtenus, servent à déterminer le degré d'hydrolyse des celluloses et par suite, à différencier les variétés cellulosiques.

C'est en déterminant le coefficient de réduction de diverses celluloses traitées par les alcalis et les acides, que Schwalbe a conclu que les alcalis concentrés, hydratisent simplement les celluloses normales à froid, tandis que les acides, même à haute concentration, exercent d'abord une action hydratisante, accompagnée ou très rapidement suivie d'une action hydrolysante.

Pour déterminer les *indices de cuivre* comparatifs avant et après hydrolyse, on fait bouillir 3 grammes de cellulose mercerisée avec 250 cm³ d'acide sulfurique à 5 % SO^4H^2 pendant 1/4 d'heure.

On neutralise avec la quantité de soude nécessaire, additionnée de 25 cm³ d'eau ; on ajoute 100 cm³ de liqueur de Fehling et on fait bouillir 1/4 d'heure.

Le cuivre est dosé électrolytiquement.

En opérant de même avec de la cellulose non mercerisée hydrolysée, on trouve pour l'indice de cuivre : 3,3 au lieu de 6,6 que donne la cellulose mercerisée et hydrolysée.

Cette méthode s'applique à des variations très petites d'hydrolysation.

Le tableau suivant (p. 124), donne quelques résultats obtenus sur diverses celluloses.

Les hydrocelluloses se distinguent des celluloses hydratisées par le traitement alcalin par leurs coefficients de réduction. La cellulose traitée par un acide fort, subit d'abord un mercerisage ou une hydratisation, mais, quand on lave ou étend l'acide, dont la fibre est imprégnée, l'hydrolyse est inévitable.

Le papier parcheminé présente un pouvoir réducteur

Indices de cuivre.

Celluloses	Indices de cuivre ou coefficients de réduction	
	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
Ouate pure pour pansements	1,0	3,2
Ouate ordinaire . . .	1,1	3,3
Soies Glanzstoft . . .	1,1	»
Ouate mercerisée :		
avec : 8 % NaOH . .	»	3,3
16 » NaOH . .	»	5,0
24 » NaOH . .	»	6,0
40 » NaOH . .	»	6,5

relativement faible pour les raisons précitées ; mais, si on le lave à l'eau, l'indice de cuivre augmente par suite d'hydrolyse.

On peut considérer *l'hydratisation* comme la première phase constatée dans le phénomène de gélatinisation des celluloses ; *l'hydrolyse* vient ensuite.

Expérience. — Lorsqu'on filtre immédiatement la fausse solution, obtenue en dissolvant des filaments de soies Viscose ou cuproammoniacale dans des lessives caustiques, et qu'on précipite le filtrat par un acide ou qu'on laisse la solution se carbonater à l'air, on obtient un précipité fibreux présentant encore d'assez longs filaments.

Lorsque la pseudosolution n'est filtrée qu'au bout d'un certain temps, le filtrat ne donne plus de précipité filamenteux ; on obtient surtout un dépot floconneux cailleboté.

Remarque. — On peut tirer de ces faits quelques conclusions intéressantes, conduisant aux différences constatées entre les phénomènes d'hydratisation et d'hydrolyse.

Au début, la cellulose s'hydratise; ensuite, elle s'hydrolyse peu à peu jusqu'à donner des précipités agglomérés d'hydrocellulose. La cellulose est passée de l'hydratisation primitive à l'hydrolyse finale.

On peut, comme nous l'avons vu, reconnaître les *hydracelluloses*, en déterminant le degré d'hydratisation au moyen de la solution d'iode dans l'iodure de potassium ou le chlorure de zinc. La coloration bleue prise par les fibres hydratisées est un bon moyen d'évaluation qualitative et même quantitative.

Schwable a eu recours à la méthode hydrolytique pour déterminer le degré d'hydratisation des celluloses.

On sait que les hydra et les hydrocelluloses, bouillies avec un acide étendu, donnent, dans le même intervalle de temps, plus de sucre que la cellulose ordinaire du coton.

(Hoffmann a employé ce procédé pour reconnaître si la *pergamyne* est une hydracellulose).

Essai. — 3 grammes de substance sont chauffés pendant un quart d'heure, avec une quantité donnée d'acide sulfurique, dans un appareil à reflux. (On a soin d'agiter vivement).

On neutralise ensuite le liquide chaud avec de la soude, on ajoute une quantité déterminée de liqueur de Fehling et l'on fait bouillir un quart d'heure.

On dose par voie électrolytique le cuivre formé et rapporte le chiffre obtenu à 100 grammes de cellulose.

En retranchant du nombre obtenu l'*indice de cuivre*, c'est-à-dire le poids de cuivre, exprimé en grammes, qui

représente le pouvoir réducteur de 100 grammes de la substance primitive, la différence représente le degré d'hydratation.

Plus la différence est grande, plus l'hydratation a été poussée. Nous avons obtenu plus haut pour les soies artificielles et pour les cotons mercerisés un résultat semblable.

La soie artificielle de Chardonnet dénitrée se range, d'après son coefficient de réduction, entre les hydrocelluloses et les hydracelluloses. Les soies artificielles cuproammoniacales et Viscose se rangent parmi les hydracelluloses à cause de leur indice de cuivre moins élevé.

La détermination du pouvoir réducteur, constitue par suite un moyen simple et rapide de distinguer les diverses soies artificielles.

Remarques. — On pourrait également employer la *réaction hydrazonique*, pour la détermination du degré d'hydrolyse des celluloses.

(Nous indiquerons plus loin, dans *la détermination de l'équivalent d'hydrazine des fibres*, la méthode générale employée).

La fonction aldéhydique étant la caractéristique des hydrocelluloses, on voit de suite que *les hydrazones insolubles*, obtenues en faisant réagir sur elles la phénylhydrazine, peuvent servir de mesure ou de détermination à ces corps cellulosiques.

Le Docteur H. Manea a d'autre part indiqué une *réaction colorée violacée*, produite *par l'acide oléique sur les hydrocelluloses* et en général sur certains hydrates de carbone et sur certaines matières albuminoïdes.

Cette réaction permet de distinguer les fibres végétales des fibres animales ; les soies artificielles par exemple, des soies naturelles.

Expérience. — Les celluloses, l'amidon, la nitracellulose, le celluloïd, les soies artificielles, la dextrine, le saccharose, le glucose, le lévulose,... etc., ainsi que la fibrine, la caséine et l'albumine végétale, sont d'abord traités à froid pendant quelques minutes, par un peu d'acide sulfurique pur à 66° Bé. On ajoute ensuite deux ou trois gouttes *d'acide oléique* ou d'une huile en contenant (de l'huile de colza, par exemple). On hydrolyse en versant de l'eau goutte à goutte et en agitant continuellement. Le liquide s'échauffe peu à peu. On ajoute de l'eau jusqu'à l'apparition d'une coloration rouge et si l'on continue à ajouter progressivement de l'eau, la coloration devient violette. En étendant avec beaucoup d'eau, la coloration disparaît, tandis qu'une matière brune précipite.

La soie naturelle, la laine et les autres fibres animales ne donnent pas ces réactions non plus que les acides stéarique, palmitique, margarique, butyrique et isobutyrique, elles caractérisent donc les huiles contenant de l'acide oléique de celles qui n'en contiennent pas, et les fibres de provenance végétale. Cependant le pétrole brut qui distille à 250° C, les donne aussi [1].

---

[1] Dr H. Manea. — Industrie textile. 1910. p. 370.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LES CELLULOSES

L'acide nitrique comme les autres acides minéraux, peut agir sur les celluloses de différentes manières [1] :

1° L'acide étendu et *froid*, agit à peine ; *à chaud*, il y a hydrolyse et formation *d'hydrocelluloses* ou d'un *mélange d'hydro et d'oxycelluloses.*

(L'acide nitrique ordinaire de densité 1,308 = 34°Bé, contenant 48,6 % d'AzO^3H, est dans ce cas).

2° L'acide d'une certaine concentration et froid, $d = 1,411 = 42°$ Bé, contenant 67,5 % d'AzO^3H, possède une action mercerisante comparable à celle de la soude caustique concentrée; il donne des *hydracelluloses.*

3° Enfin, l'acide nitrique concentré et froid $d = 1,501 = 48°$Bé, contenant 92,6 % d'AzO^3H, ou *un mélange nitrosulfurique convenable* (environ 2/3 SO^4H^2 à 66° Bé et 1/3 AzO^3H à 40° Bé), donnent des *nitrates de celluloses.*

Remarque. — Il est évident que dans ces actions diverses, il se produit toujours à la limite, des mélanges des divers composés cellulosiques.

Le tableau suivant montre les résultats d'une série d'essais, exécutés sur des fibres de coton, avec de l'acide nitrique à diverses concentrations :

---

(1) (*J. Soc. of Dyers. Colourists*).

C. Haeussermann. — (*Zeit. f. angew. Chem.* 23, p. 1761, 1901) Action de l'acide nitrique sur la cellulose.

Action de l'acide nitrique sur le coton

	1re phase						2e phase		
Densités de AzO^3H	1,1	1,2	1,3	1,325	1,350	1,375	1,380	1,4	1,415
Degrés baumé correspondant à 15° C.	13°	24°	33°	35°,5	37°,5	39°,5	40°	41°	42°,5
Concentration correspondante en AzO^3H % dans la solution	16,8	32,1	47,1	51,3	56.1	60,1	61,7	64,5	69 %
AzO^3H absorbé %	3 %	3,7	3,8	7,1	7,4	7,5	10,8	27,3	35,8
Contraction de la fibre % de sa longueur primitive	1 %	1	1	1	1	1	2,5	10	13

Les chiffres du tableau ci-contre montrent que la réaction comporte bien trois phases :

La première répond à de faibles concentrations d'acide et ne donne qu'une petite absorption d'acide nitrique et une petite contraction ; c'est *la phase d'hydrolyse.*

La seconde donne une absorption plus forte et une contraction plus accentuée; c'est *la phase mercerisante ou hydratisante.*

La troisième donne une grande absorption d'AzO^3H, c'est *la phase de nitration.*

L'acide nitrique de densité plus élevée que 1,415, donne toujours une certaine proportion de nitrate de cellulose.

Avec de l'acide de densité 1,450 = 45° B^{é} = 78,4 % AzO^3H, il s'en fixe 40,6 %.

La cellulose à ce taux, est assez fortement nitrée déjà pour ne plus se teindre avec les colorants substantifs comme *l'érika.*

Les acides chlorhydrique, acétique glacial et formique pur ne sont, dans les mêmes conditions, fixés qu'en faibles proportions (2 à 3 %).

ACTION MERCERISANTE OU HYDRATISANTE DE L'ACIDE NITRIQUE

Lorsqu'on plonge dans l'acide nitrique froid à 42 — 42°,5 B^{é}, du coton pur et blanc, il prend l'aspect parcheminé du parchemin végétal préparé avec l'acide sulfurique. L'action maxima semble correspondre à un contact de deux minutes. Lavé jusqu'à neutralité le coton reprend son apparence normale, mais il s'est fortement contracté ; il renferme plus d'humidité que le coton ordinaire et montre une

plus grande affinité pour certains colorants ; il se comporte en résumé comme du coton mercerisé à la soude ; son affinité pour les colorants directs ou les colorants au soufre est même supérieure.

Si l'on enlève l'excès d'acide nitrique par un essorage à fond et exposition pendant 3 ou 4 jours à la température ordinaire, dans un endroit clos, en présence de chaux vive fraîchement préparée, pour absorber les vapeurs d'acide nitrique, on obtient des hydracelluloses.

Le produit desséché, répand à l'air humide, des fumées d'acide nitrique ; il donne au toucher une impression de chaleur et l'eau le décompose immédiatement en donnant de l'acide nitrique et de l'hydrocellulose.

On constate un affaiblissement de la fibre.

En chauffant la combinaison à 100° C. sous pression réduite, elle dégage des gaz nitreux, il reste un résidu blanc, facile à réduire en poudre, soluble complètement dans les lessives de soude et partiellement dans l'ammoniaque. Chauffée avec la liqueur de Fehling, la solution alcaline donne un abondant précipité d'oxyde cuivreux.

Il est certain que ce produit de décomposition renferme de *l'oxycellulose* (obtenue en traitant la cellulose par un fort excès d'acide nitrique ordinaire).

Le dosage de l'acide nitrique provenant de la décomposition du corps, a été fait avec une solution normale de CO^3Na^2, en employant le méthyl-orange comme indicateur : on a trouvé 35,8 % d'acide au lieu de 37,2 % qu'indique la théorie : $C^6H^{10}O^5.NO^3H$, correspondant à une *mononitracellulose*.

Le coton mercerisé à l'acide nitrique présente pour

certains colorants acides, une affinité spéciale presque égale à celle des fibres animales et ne montrent pas avec elles de différence vis à-vis du bleu méthylène.

NITRATION DES CELLULOSES
NITRACELLULOSES

On peut opérer la nitration des celluloses du coton, en faisant agir l'acide nitrique concentré, [généralement l'acide à 48° Bé pur ($d = 1,501$), contenant 92,6 % de AzO^2H], sur les fibres de coton purifiées, blanches et *sèches*.

Habituellement, dans le but d'éviter l'emploi d'un acide nitrique aussi concentré, qui deviendrait bientôt inactif sa concentration diminuant par suite d'absorption d'eau, on fait usage de mélanges nitrosulfuriques.

Remarque. — En nitrant la cellulose normale du coton avec des *mélanges nitrosulfuriques*, contenant des proportions croissantes d'acide nitrique, les nitrates obtenus suivent une courbe constante ascendante, représentant des degrés croissants de nitration.

Lorsqu'on nitre avec des mélanges contenant des proportions croissantes d'acide sulfurique (sans faire varier la concentration en acide nitrique), on obtient une nouvelle courbe ascendante, représentative des degrés de nitration.

Ces deux courbes limitent un plan, dont chaque point représente un certain degré de nitration de la cellulose originelle.

Les nitrates de cellulose ne sont pas, au sens propre, des combinaisons définies; ils proviennent surtout d'un *phénomène d'absorption*, analogue à ceux qui se pro-

duisent avec les albuminoïdes et les substances colloïdales en général [1].

Ils ne présentent pas d'ailleurs les caractères de *nitrodérivés*, de la série benzénique ; ce sont plutôt des *éthers cellulosiques*. (La cellulose, considérée comme « *alcool* », se comporte ainsi vis-à-vis des acides en général).

Les nitrates de cellulose, ne peuvent être transformés en composés amidés par réduction avec l'hydrogène naissant, comme les carbures aromatiques nitrés (*la nitrobenzine* par exemple).

Chauffés en solution alcaline, l'acide nitrique est déplacé, en quantités variables suivant la concentration des solutions alcalines employées.

Leur traitement par l'acide sulfurique *à froid*, déplace également l'acide nitrique.

Par ébullition avec le sulfate ferreux et l'acide chlorhydrique, l'azote est chassé sous forme de AzO. (Cette réaction sert à déterminer la quantité d'azote dans les nitrates de cellulose).

Les sulfhydrates alcalins, l'acétate ferreux... etc. opèrent la dénitration et régénèrent la cellulose hydratée.

Théoriquement, on peut considérer les nitrates de cellulose comme provenant de la substitution de groupes nitriques anhydres, aux molécules d'eau de constitution de la cellulose.

Si on représente la cellulose par la formule :

$$C^{24}H^{40}O^{20} \quad \text{ou} \quad C^{24}(H^{2}O)^{20},$$

---

(1) Francis J. G. Beltzer. — (*Mon. Scient.* Mars 1910). Les colloïdes cellulosiques, p. 147-161.

le *tétranitrate* qui constitue le collodion s'écrira :

$$C^{24}(H^2O)^{16}(Az^2O^5)^4.$$

Dans cette hypothèse, les réactions peuvent se formuler comme il suit :

$$(1)\quad \begin{cases} 8\,.\,AzO^3H + x\,.\,SO^4H^2 = 4\,Az^2O^5 \\ \qquad\qquad + 4\,H^2O + x\,.\,SO^4H^2. \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} 2\,.\,C^{12}H^{20}O^{10} + x\,.\,SO^4H^2 + 4\,Az^2O^5 \\ \quad = C^{24}(H^2O)^{16}(Az^2O^5)^4 + 4\,.\,H^2O + x\,.\,SO^4H^2. \end{cases}$$

L'équation (1), montre que l'acide sulfurique concentré déshydrate d'abord l'acide nitrique ; dans l'équation (2), il déshydrate la cellulose qui absorbe alors l'anhydride azotique produit dans la première phase.

L'acide sulfurique joue un rôle déshydratant plus ou moins énergique ; suivant sa concentration, le produit de nitration obtenu est de degré plus ou moins élevé.

On peut obtenir des *mononitracelluloses*, *des dinitracelluloses*, *des trinitracelluloses* etc..., suivant les conditions de la nitration.

Les nitrates inférieurs [1] sont surtout employés comme collodions pour la filature de la soie de Chardonnet ; les *nitrates supérieurs* sont employés comme explosifs.

En adoptant la formule $C^{24}(H^2O)^{16}(Az^2O^5)^4$ pour le *tetranitrate de cellulose*, *le pentanitrate* sera :

$$C^{24}(H^2O)^{15}(Az^2O^5)^5;$$

---

[1] Crane et Joyce (*Chem. Ind.* p. 540. 1910). Nouveaux dérivés nitrés de la cellulose à faible teneur en azote.

l'hexanitrate sera : $C^{24}(H^2O)^{14}(Az^2O^5)^6$ etc...; les *polynitrates supérieurs* s'obtiendront en augmentant la condensation des groupes cellulosiques ou hydrates de carbone en $C^6 \cdot {}^n(H^2O)^{5n}$.

Les degrés de nitration correspondant à ceux de déshydratation de la cellulose cette absorption a beaucoup d'analogie avec la formation des éthers d'acides minéraux : (*esters cellulosiques*).

Le collodion est constitué principalement par un mélange de tétranitrate et de pentanitrate de cellulose.

L'hexanitrate ou *coton poudre* est le plus explosif des nitrates : 100 parties de cellulose donnent environ 175 parties d'hexanitrate de cellulose, insoluble dans l'alcool et l'éther ou dans le mélange alcool-éther.

Le pentanitrate ou *coton poudre ordinaire*, est soluble dans le mélange alcool-éther seulement et légèrement dans l'acide acétique glacial ; la potasse le convertit en *dinitrate*.

Les tétra et trinitrates constituent la *pyroxyline-collodion* ; ils sont solubles dans le mélange alcool-éther, l'acide acétique, l'esprit de bois, l'acétone, l'acétate d'amyle, etc...

Le dinitrate est très soluble dans l'alcool-éther et l'alcool absolu.

En général, on désigne sous le nom de *nitrates inférieurs*, ceux employés à la préparation des collodions [1] ; ce sont des nitracelluloses qui se dissolvent complètement dans un mélange d'éther et d'alcool

---

[1] G. Lunge. — (*Zeits. angew. Chem.*, p. 2051, 1906) Etudes sur le coton au collodion.

(2 vol. d'éther et 1 vol. d'alcool); que l'on appelle aussi *nitracelluloses solubles*, à cause de cette propriété. On sait l'importance que ces produits ont acquis en chirurgie, en photographie, pour la fabrication du celluloïd, des films et des soies artificielles de Chardonnet.

On obtient des nitracelluloses solubles complètement dans l'éther-alcool, quand on traite le coton par un mélange de parties égales d'acide nitrique et d'acide sulfurique, renfermant de 15,5 à 19 $^0/_0$ d'eau.

Les meilleures proportions varient de 17 à 18 $^0/_0$.

La teneur des produits en azote se tient entre 12,5 et 11 $^0/_0$; elle diminue quand on augmente la teneur en eau du mélange acide.

Quand on opère à 20 degrés centigrades, il faut traiter le coton par le mélange acide, pendant huit heures. A 40 degrés centigrades, il suffit d'un contact de deux heures et à 60 degrés centigrades, vingt minutes sont suffisantes pour obtenir la même teneur en azote.

La solubilité des produits obtenus à température élevée est plus grande.

Les nitrates supérieurs de cellulose sont surtout employés comme *explosifs*, soit seuls, soit additionnés de sels inorganiques contenant de l'oxygène, ou de dérivés nitrés aromatiques. Le degré de nitration le plus élevé correspond à 15,68 $^0/_0$ d'azote.

Les nitrates supérieurs de cellulose, mélangés avec d'autres nitrodérivés ou dissous dans la nitroglycérine, donnent la *gélatine explosive*, la *balistite* ou *cordite*, etc. (1).

---

(1) Voir : " La Chimie industrielle moderne ". *Explosifs.*

Leo Vignon et F. Gérin (C. R. 133, 515-517, 1901) préparent comme il suit, la *nitromannite* et la *nitrocellulose*. *La nitromannite* s'obtient en faisant agir un mélange de 50 grammes d'acide nitrique pur concentré et 100 grammes acide sulfurique à 66 degrés Baumé, sur 10 grammes de mannite pure fondant à 164-165 degrés centigrades.

En traitant une solution éthérée *d'hexanitromannite* par du gaz ammoniac sec, on obtient, un produit blanc fondant à 77-79 degrés centigrades, sous forme d'une *pentanitromannite*.

Ces deux dérivés nitrés réduisent fortement la *liqueur cupropotassique*, mais ne recolorent pas *le réactif de Schiff* et si la mannite se comporte comme la cellulose au point de vue du pouvoir réducteur créé par le fait de la nitration, la nitrocellulose et la nitromannite diffèrent d'action sur la *liqueur de Schiff*. Ces réactions sont particulièrement intéressantes, et comme nous avons déjà étudié l'action de la liqueur de Fehling sur les hydrocelluloses (*coefficients de réduction ou indices de cuivre* des diverses celluloses); nous résumerons ci-dessous la *réaction de Schiff*.

Réaction de Schiff [1]. — Une solution de fuchsine, décolorée par SO^2, se recolore généralement par l'action de certains composés organiques à fonctions aldéhydiques et par les aldéhydes en particulier.

Le réactif de Schiff ou *réactif fuchsine sulfureux incolore* est préparé avec les proportions suivantes :

---

(1) H. Damianovich. — Thèse pour le doctorat de Chimie (Buenos-Ayres, 1909).

Réactif de Schiff

Eau distillée	100	parties
Solution aqueuse de fuchsine à 1 partie $^0/_{00}$.	14	»
Bisulfite de soude à 34° B.	5	»
Acide sulfurique	1	»

Schmidt (Bull. 1881), soumit à l'action de ce réactif, une grande quantité de composés, afin d'établir jusqu'à quel point *cette réaction est une caractéristique des aldéhydes.*

L'aldéhyde, la paraldéhyde, l'aldéhyde proprionique, le furfurol, l'aldéhyde salicylique et *le chloral*, donnent facilement la coloration violette. *Les aldéhydes valérique et œnanthylique, le chloral butyrique et l'acroléine* la donnent moins rapidement. *L'hydrate de chloral* et *l'acétone pure* (libre de toute aldéhyde éthylique), ne donnent pas de coloration.

Pour remplacer le *réactif de Schiff*, Prud'homme propose les deux liqueurs suivantes plus actives :

Réactif de Prud'homme, I

Eau distillée	100	parties
Fuchsine 1 partie $^0/_{00}$	15	»
Hydrosulfite 1 partie $^0/_{00}$	1	»
Acide sulfurique	1	»

Réactif de Prud'homme, II

Eau distillée	100	parties
Diazo-fuchsine	15	»
Hydrosulfite	1	»
Acide sulfurique	1	»

Si à 10 cm³ de ces solutions on ajoute une goutte d'aldéhyde, on obtient une coloration immédiate dans les liqueurs I et II, mais minime dans le réactif de Schiff; avec l'aldéhyde benzoïque, le réactif de Schiff ne donne

rien, tandis que les réactifs de Prud'homme donnent un résultat [1].

Le tableau suivant donne l'action du réactif de Schiff et l'action de la liqueur de Fehling sur quelques composés de la mannite et de la cellulose.

	Liqueur de Schiff	Liqueur cupropotassique
Mannite	»	»
Hexanitromannite.	»	Réduction
Pentanitromannite	»	Réduction
Cellulose	»	»
Oxycellulose . .	Coloration rouge	Réduction
Nitrocellulose . .	Coloration rouge	Réduction

Le pouvoir réducteur de la nitromannite est considérable. La nitrocellulose réduite par le chlorure ferreux donne de l'oxycellulose. L'hexa et la pentanitromannite donnent dans les mêmes conditions de la mannite dénuée de tout pouvoir réducteur.

Edm. Knecht (B. 1904, 37, 549-552) décrit un *nitrate labile de cellulose.*

Par l'action de l'acide nitrique (D = 1,415) = 42° Bé, sur la cellulose, l'auteur est parvenu à isoler un corps de composition constante $C^6H^{10}O^5AzO^3H$, *nitrate labile*, décomposable par l'eau, en acide nitrique et *hydrate de cellulose*, analogue à celui qui se produit dans la mercerisation du coton.

L'acide nitrique de densité 1,4, donne des résultats analogues sans oxydation.

Dans (C. R. 1903, 136-818-820), Leo Vignon a publié ses recherches sur la *constitution des nitracelluloses.*

Les nitracelluloses, réduites en liqueur acide par

---

(1) Prud'homme (*Bull.* 1901).

$FeCl^2$, donnent de l'oxycellulose, elles diffèrent en ce sens de la mannite nitrée qui régénère de la mannite.

En comparant ces résultats à ceux déjà connus, on peut en conclure que la nitration de la cellulose est précédée de la formation d'oxycellulose et qu'en réalité, on obtient dans cette nitration, non pas de la *nitracellulose*, mais de la *nitroxycellulose*.

L'auteur a montré que le dérivé nitré que l'on obtient est un dérivé oxycellulosique, renfermant au maximum $3\,Az.O^3$ pour 1 mol. de $C^6H^{10}O^5$.

Les divergences signalées par divers expérimentateurs, proviennent du dosage de l'azote, fait à l'exclusion de ceux du carbone et de l'hydrogène, et de l'hypothèse que la molécule de cellulose reste intacte dans les celluloses nitrées.

L'oxycellulose obtenue par l'action de ClO^3K et HCl est une substance à composition fixe. La nitracellulose préparée d'après le procédé Lunge est une oxycellulose trinitrée.

TEXTILES, SOIES ARTIFICIELLES ET MATIÈRES PLASTIQUES A BASE DE NITRACELLULOSES

Les soies de nitracellulose ont pour type la soie de Chardonnet, mais il existe divers modes de fabrication qui constituent différentes variétés.

La fabrication comporte les opérations suivantes :

1° *Préparation d'une nitracellulose soluble dans un mélange défini d'alcool-éther, l'acétone ou autre solvant pratique.*

2° *Filage et coagulation, à l'air ou dans des bains, de la solution nitracellulosique.*

3° *Dénitration des fils obtenus.*

4° *Blanchiment et séchage. Sthénosage.*

On emploie comme matière première, le coton mûr, débouilli et blanchi.

Le coton cardé et sec, est traité par un mélange d'acides sulfurique et nitrique :

1 kilog. de coton sec est immergé dans 32 à 35 litres de bain acide composé de :

20 litres = 37 kilog. d'acide sulfurique à 66° Bé ;

12 litres = 17 kilog. d'acide nitrique à 40° Bé.

La nitration s'effectue à basse température, pendant un temps très court.

A chaque opération, on recharge le bain de nitration, en acides sulfurique et nitrique, de façon à le ramener au degré nécessaire (1).

On compte généralement par kilog. de coton sec :

2 litres = 3 kilog., 700 d'acide sulfurique à 66° Bé ;

1 litres 500 = 2 kilog., 300 d'acide nitrique à 48° Bé.

1 kilog. de coton blanc et sec, donne dans ces conditions :

1 kilog., 260 de pyroxyline sèche à 35 % de AzO^2.

Il renferme donc :

1 kilog., 260 × 0,35 = 0 kilog., 450 de AzO^2, et

1 kilog., 260 × 0,65 = 0 kilog., 810 de cellulose.

Ces 810 grammes de cellulose sont retrouvés après dénitration ; on peut admettre que 1 kilog. de coton pur, fournit 800 grammes de soie dénitrée. (Il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes pendant la nitration ; on les recueille dans des tours de condensation).

La nitration effectuée, le coton nitré est essoré vivement

---

(1) Piest. — (*Z. f. angew. Chem.*, p. 1009, 1910).
Sur la nitration de la cellulose.
F. Beltzer. — " La Technique moderne ", 1909.

et plongé dans l'eau froide; il faut compter 1 m^3 d'eau, pour le lavage parfait de 1 kilog. de pyroxyline. On essore à fond (à 30 % d'eau).

1 kilog. de pyroxyline humide à 30 % H^2O, soit 0 kilog., 700 de pyroxyline sèche à 35 % AzO^2 est dissout dans un mélange de 3 litres d'éther et 2 litres d'alcool.

La dissolution est filtrée, puis poussée sous pression au travers d'orifices capillaires ou *filières en verre* et bobinée. Les bobines de soie sont dévidées et les écheveaux sont passés à *la dénitration*.

La dénitration s'effectue généralement à l'aide d'un bain de sulfhydrate de calcium, mais on peut employer d'autres corps réducteurs.

On lave finalement le fil, on le passe au blanchiment, on le rince, essore et sèche (1).

On peut sthénoser ensuite pour donner plus de solidité à l'eau.

Matières plastiques diverses à base de nitrates de celluloses. — En dehors des textiles (soies et crins artificiels), préparés à l'aide des *nitrates inférieurs de celluloses*, on a appliqué ces dérivés à une foule d'usages.

On peut diviser à ce point de vue les *matières plastiques nitracellulosiques*, comme il suit :

1° Celles obtenues à l'aide *des nitrates supérieurs* et qui constituent surtout des explosifs puissants ;

---

(1) Vajdafy. — (*Chem. Zeit.*, p. 75, 1910).
Récupération de l'éther-alcool dans la fabrication de la soie artificielle de Chardonnet.
Selwi et Lange. — (B. F., 409220).
Dispositif pourvoyeur du papier dans les appareils de nitration pour la fabrication des nitracelluloses.

2° Celles obtenues à l'aide des nitrates inférieurs et qui constituent la plupart des matières plastiques commerciales comme *le celluloïd, les pellicules photo* et *cinématographiques, les films, etc.*

LE CELLULOÏD

On le prépare avec un mélange de pyroxyline et de camphre. Sa fabrication est l'objet d'une industrie importante ; les pellicules et les films sont également des matières d'usage courant.

Nous ne saurions mieux faire, pour l'étude de ces nombreuses applications des dérivés nitracellulosiques que de renvoyer le lecteur aux articles de M. Francis J. G. Beltzer, parus dans le *Moniteur Quesneville* :

Dérivés plastiques de la cellulose et de ses composés, p. 648-662, 1908 (1).

Bicelow et Gemberling. (*Am. Soc.* 29-1907, 1578-1589), ont préparé facilement des membranes de collodion, sous forme de sacs ou de pellicules plates, pour les dialyseurs ordinaires.

Elles peuvent s'attacher aux supports, plus parfaitement que le papier parchemin.

(La dialyse a lieu plus rapidement, au travers de ces membranes, et elles doivent être préférées ; il n'y a que la peau de batteurs d'or, qui soit supérieure pour les séparations par dialyse).

---

(1) Voir également R. Bernard (*Mon. Scient.* Mai 1905). F. Beltzer (*Mon. Scient.* Septembre 1907 ; Janvier 1908 ; Mars, Mai, Juillet 1910).

La quantité d'eau traversant les membranes de collodion est presque une fonction linéaire de la pression; la température étant constante. Un changement de pression de 1 millimètre détermine un changement dans le volume d'eau qui passe égal à environ 0,6 $^0/_0$ de la quantité filtrant, quand la pression est de 150 millimètres de mercure.

La quantité d'eau qui traverse, (la pression étant constante et égale à 150 millimètres), n'est pas une fonction linéaire de la température.

Une augmentation de 20 à 50 degrés centigrades, double environ la quantité d'eau passant dans l'unité de temps.

Lorsque la membrane de collodion vieillit, sa perméabilité diminue graduellement; mais elle est utilisable pendant 1 à 3 mois.

Remarques générales sur la fabrication des matières nitracellulosiques [1]. — Des expériences ont montré qu'en abaissant la proportion d'eau à un minimum, dans les réactifs, le pourcentage d'azote dans le produit final n'est pas augmenté. (Il serait donc inutile d'augmenter les frais de fabrication, par l'emploi de mélanges acides très concentrés, pour produire les nitrates supérieurs). Jusqu'à 18 $^0/_0$, l'eau n'a pas d'influence nuisible sur la formation des nitrates de cellulose; mais, au-dessus de 20 $^0/_0$, la nitration devient de moins en moins complète et il se forme une plus grande quantité d'oxycelluloses.

---

[1] G. Lunge, Weintraub et Bebi (dans *Am. Soc.* 1901, 23, 527-579).

La vitesse de réaction augmente rapidement avec la température. Le pourcentage d'azote s'abaisse faiblement entre 10° et 40° C., puis reste pratiquement constant à 60° — 80° C. ; par contre, le rendement diminue beaucoup aux températures élevées ; (la température optima semble être de 40° C).

Une augmentation de la quantité d'acide sulfurique diminue la vitesse de la réaction ; le maximum de pourcentage d'azote est obtenu, quand la proportion de l'acide sulfurique à l'acide nitrique est supérieure à 1/4 et inférieure à 3/4. Pour la fabrication du coton-poudre, cette dernière limite est préférable ; pour celle du collodion, il faut employer quantités égales des deux acides.

Les oxycelluloses ne se forment pas avec les acides concentrés, mais seulement avec les acides dilués. En ce qui concerne la solubilité des nitracelluloses dans le mélange alcool-éther pour la préparation des collodions on peut obtenir, en variant les proportions d'acides et d'eau, des mélanges de même pourcentage d'azote, mais de solubilité différente. Ce fait prouve que les nitracelluloses sont constituées par divers produits nitrés en proportions variables.

La présence dans le mélange acide des oxydes inférieurs de l'azote est sans influence sur la stabilité des nitracelluloses.

La présence dans l'acide nitrique du *tétroxyde d'azote*, même en proportion plus élevée que dans les acides commerciaux, n'a dans la fabrication du coton poudre, d'action nuisible ni sur le pourcentage, ni sur le rendement, ni sur la stabilité.

Les diverses espèces commerciales de coton se comportent toutes de la même façon pendant la nitration, et de même aucune différence essentielle n'a été jusqu'à

présent observée dans les qualités des collodions obtenus avec les divers genres de coton.

La viscosité des solutions dans l'éther-alcool est fonction directe de leur concentration ; cependant, pour une même concentration, elle varie suivant le mode de préparation des nitracelluloses.

Cette viscosité n'est pas en rapport direct avec la teneur du produit en azote ; mais son maximum correspond à la plus haute teneur ; elle diminue quand la température de la nitration augmente et avec la durée du séjour dans le mélange acide ; elle peut varier dans des limites étendues.

On a déduit théoriquement de ces faits que, par un contact prolongé avec le mélange acide, les molécules de nitracelluloses se séparent en molécules plus petites ; (peut-être par suite de la formation d'éthers d'hydro et oxycelluloses).

La viscosité des solutions diminue quand on augmente la teneur en azote du mélange acide.

Avec des mélanges nitrants concentrés, si l'on augmente la durée de contact à température élevée, la diminution du rendement est plus faible qu'avec les mélanges étendus.

Les viscosités les plus faibles, pour une même concentration du mélange acide, et par conséquent pour une même teneur en azote du produit, correspondent à l'emploi des plus hautes températures pour la nitration ; pour des concentrations variables elles correspondent à la durée de l'opération.

Les viscosités les plus grandes s'obtiennent avec les mélanges acides les plus pauvres en eau et avec une courte durée de nitration car on obtient alors une haute teneur en azote.

Les solutions de collodion perdent rapidement leur viscosité primitive.

Les nitrates inférieurs traités par des dissolvants comme l'acétone, le camphre, etc..., donnent lieu à des applications diverses : (*Masses plastiques, celluloïd, oyonnithe, collodion, vernis, pellicules, textiles et crins artificiels, soie de Chardonnet*, etc...) Les nitrates inférieurs se dissolvent dans le mélange alcool-éther, le benzène, l'acétate d'amyle, etc...

Pour employer ces collodions à la fabrication des soies, textiles et crins artificiels, il a fallu les dénitrer pour combattre l'inflammabilité des filaments nitracellulosiques obtenus [1].

Plaissetty, (B. F. 296433), pour neutraliser l'inflammabilité de la nitracellulose, dissout la pyroxyline avec de l'acétate d'éthyle, dans lequel on a introduit un sel d'aluminium.

Le collodion obtenu donne à la filature une soie artificielle souple, brillante et inexplosible. Le sel d'aluminium neutralise la force d'explosion du fulmi-coton et permet d'employer des nitracelluloses très nitrées, pour fabriquer de la soie artificielle, des filaments de celluloïd pour l'incandescence, etc, etc.

Le sel d'aluminium est distribué uniformément dans la soie ainsi préparée. Par cela même, il donne au fil un grand avantage pour la teinture, car il est ainsi tout mordancé et prêt à être teint en alizarine. L'introduction d'autres mordants dans le collodion, de mordants de fer par exemple, donne aussi de bons résultats pour

---

(1) Knoll et C°. (B. F. 376578 et Add. 9194, 1908). Voir également (*Mon. Scient.*, p. 298, 1910).

la filature. La proportion des mordants compense totalement la perte de poids (environ 30 %), provenant de la dénitration.

Quant on dénitre à l'aide du sulfhydrate de calcium, il convient d'opérer à une *température aussi basse que possible* pour éviter que le fil ne se rétrécisse et ne perde son brillant et sa solidité et pour empêcher la précipitation du soufre sur la fibre.

Pratiquement, après la dénitration, il ne doit rester que des traces de nitracellulose non réduite (ces traces suffisent cependant encore pour caractériser les fils de soie de Chardonnet, au moyen de la *diphénylamine*, qui donne une coloration bleue.)

Propriétés des nitracelluloses et des soies artificielles de Chardonnet. — Il faut remarquer que les produits de l'action nitrique ne sont pas tous des éthers de la cellulose ; elle donne aussi naissance à des celluloses hydratées et à des hydrocelluloses (ces corps provenant de la réduction des nitracelluloses) [1].

La grande affinité de la soie artificielle de Chardonnet dénitrée pour les colorants basiques est un indice de ce fait. *Les nitracelluloses* se teignent à peine avec les colorants basiques et la dénitration accroît leur affinité pour ces colorants.

L'action de l'acide nitrique de concentration déterminée, donne une β *oxycellulose* préparée pour la première fois par Cross et Bevan. D'après ses propriétés, c'est un produit de décomposition profonde de la cellulose ; il se dissout dans l'ammoniaque à chaud,

---

(1) Léo Vignon. — (*Bull.* **25**, p. 131-139, 1901).

donne un sel de baryum, et semble différent de la γ *oxycellulose.*

Il serait plus rationnel de ne pas compter les γ et β oxycelluloses au nombre des oxycelluloses, car elles n'ont que des rapports lointains avec elles et s'obtiennent par leur décomposition. Ce sont, selon toute probabilité, des celluloses renfermant des groupes CO ou COH.

L'action du chlorate ou du prussiate, donne peu d'oxycellulose avec le coton, car les propriétés tinctoriales de celui-ci sont très peu modifiées.

On constate néanmoins une tendance au mouillage moins facile aux places où ces sels ont été imprimés.

O. Silberrad et R. C. Farmer dans Proc. 1906, **22**, 171-172 et Soc. 1906, **89**, 1183-1186 donnent les détails suivants sur la décomposition de la nitracellulose :

Les auteurs ont examiné les produits obtenus en abandonnant, pendant deux ou trois semaines, la nitracellulose dans une atmosphère humide chauffée à 54°-55° centigrades. En outre des hydrates de carbone, ils ont constaté la présence des corps suivants : *nitrate d'éthyle*, *nitrite d'éthyle*, *alcool éthylique*, *ammoniaque* et des acides : *nitrique*, *nitreux*, *formique*, *acétique*, *butyrique*, *dihydroxybutyrique*, *oxalique*, *tartrique*, *isosaccharinique* et *hydroxypyruvique*.

Dans Proc. 22, 270-271, 1906, et Soc. 89, 1759-1773, 1906, les mêmes auteurs ont étudié l'hydrolyse de la nitracellulose et de la nitroglycérine. *Cette hydrolyse* se complique de la réduction simultanée de l'acide nitrique. En mesurant la vitesse d'hydrolyse de quantités déterminées et variables de coton poudre, ils ont établi une formule qui permettrait de calculer cette vitesse, dans le cas ou la diffusion parfaite aurait lieu.

L'hydrolyse sera moins vive, quand la concentration par litre, en *ions hydrogène*, sera de $3,7 \times 10^{-6}$ grammes et, en *ions* (OH), de $7,8 \times 10^{-9}$ grammes; il y aura alors libération de $5,6 \times 10^{-5}$ équivalents grammes d'acide par litre d'eau par année.

C. Hœussermann, (Ber 1903, **36**, 3956), a constaté que les nitracelluloses traitées par l'eau de chaux, de strontiane ou de baryte, ou les carbonates alcalins à l'ébullition dégagent un corps volatil avec la vapeur d'eau. Ce corps possède un caractère aldéhydique prononcé et accuse plusieurs réactions de *l'acétaldéhyde*.

Léo Vignon dans Bl. 1904, 31, 105-108 donne le détails suivants sur *l'activité optique* de la cellulose et de ses dérivés nitrés :

Dans un flacon en verre, on verse un mélange nitrant formé de : 38 gr., 95 SO^4H^2; 42 gr., 15 AzO^3H et 18 gr , 90 H^2O. On introduit ensuite 4 grammes de cellulose pure de coton, séchée à l'étuve à 110° C. et refroidie dans le dessicateur. Le tout est maintenu à 15-16° C., pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps à autre et laissant le vase bouché à l'abri de la lumière, puis on étend peu à peu ce mélange avec 5 litres d'eau froide; on lave pendant cinq heures, on recueille sur un filtre et on essore.

Le produit nitré est bouilli, pendant trente minutes, avec 100 fois son poids d'eau distillée. On répète trois fois ce traitement, en exprimant et rinçant après chaque ébullition. Après essorage et dessiccation entre des feuilles de papier buvard, on sèche à l'air à l'abri de la lumière.

Le composé cellulosique obtenu, est presque exclusivement formée *d'oxycellulose dinitrée* :

$$3\left[C^6H^8(AzO^2)^2O^3 + C^6H^8(AzO^2)^2O^6\right]$$

il est soluble dans le mélange éther-alcool et dans l'acétone.

Les solutions examinées au polarimètre donnent pour $(\alpha_j) = \frac{V\alpha_j}{lp}$ les valeurs 19°,3 et 21°,1. En étudiant la *thiocellulose*, l'auteur n'a obtenu qu'un semblant de déviation à droite.

Analyse des nitrates de cellulose. — D'après Lunge, elle doit comporter les opérations suivantes :

1° *Détermination de l'azote ;*

2° *Détermination de la solubilité dans le mélange alcool-éther ;*

3° *Analyse du mélange d'acides résiduaires provenant de la nitration ;*

4° *Examen des nitracelluloses au microscope polarisant ;*

5° *Détermination de la cellulose inattaquée dans les nitracelluloses.*

Dosage de l'azote dans les nitracelluloses. — Quand on décompose les éthers nitriques, on n'obtient pas, uniquement, de l'acide nitrique car les éléments organiques agissent, plus ou moins, comme réducteurs.

La réduction peut aller jusqu'à l'azote et, même, jusqu'à l'ammoniaque.

La saponification de la nitrocellulose par la soude caustique donne du nitrate, du nitrite, de l'ammoniaque et une petite quantité *d'un corps renfermant de l'azote.*

Hæussermann considère ce corps comme l'oxime d'une cétone ou d'une aldéhyde.

Busch [1] a trouvé que l'action réductrice de la cellu-

---

[1] M. Busch. (*Zeits. angew. Chem.*, p. 1329. 1906).

lose, est entravée par le peroxyde d'hydrogène ; en sa présence, la réduction du nitrate ne va que jusqu'au nitrite. Si l'on fait bouillir de la nitracellulose, avec de la soude et un excès d'eau oxygénée, ou avec une solution de peroxyde de sodium, il se produit du nitrate et du nitrite ; par hydrolyse, la cellulose devient soluble et, quand on acidifie la liqueur alcaline, l'excès de peroxyde d'hydrogène *transforme quantitativement* l'acide nitreux en acide nitrique qu'on précipite au moyen *du nitron* et que l'on pèse.

On opère de la manière suivante :

Dans un ballon de 150 cm³, on introduit environ 0 gr., 2 de nitracellulose avec 5 cm³ de soude à 30 % et 10 cm³ de *péroxyde d'hydrogène de Merck* à 3 % ; on chauffe quelques minutes au bain-marie, jusqu'à ce que le mélange commence à mousser. On fait alors bouillir directement sur la flamme et, en quelques minutes, le produit se dissout. On ajoute 40 cm³ d'eau et 10 cm³ d'eau oxygénée et, dans le liquide chauffé à environ 50° C., on introduit, avec une pipette, 40 cm³ d'acide sulfurique à 5 %. A nouveau l'on chauffe à 80° C. et on ajoute 12 cm³ de solution d'acétate de nitron (*solution de nitron à* 10 %, *dans l'acide acétique à* 5 %).

On laisse refroidir en abandonnant le ballon une heure et demie à deux heures dans un endroit frais ou dans l'eau glacée ; on décante le nitrate, on filtre, on lave trois ou quatre fois avec 10 cm³ d'eau glacée, on sèche trois quarts d'heure à 110° C. et l'on pèse.

Le nitron est le 1,4 *diphényl*, 3,5 *endanilodihydrotriazol*, préparé par Busch (*Berl. Ber.* XXXVIII, p. 861-866, 1905).

Il a été recommandé pour le dosage de l'acide nitrique, en raison de *l'insolubilité de son nitrate*.

Quand l'eau contient seulement 10 milligrammes de Az^2O^5 dans 100 cm^3, soit 2,6 milligrammes d'azote, on peut opérer directement la précipitation sans concentration préalable.

On peut doser les nitrites à l'aide du nitron, après les avoir transformés en nitrates.

Jacob Litzendorff (*Zeitschrift für angewandte Chem.*, XX, 2209) emploie le nitron pour le dosage de l'acide nitrique dans le sol et dans les plantes.

La méthode de dosage de l'azote sous forme de bioxyde d'azote évalué en volume, à l'aide du nitromètre de Lunge, est aussi employée pour les nitrocelluloses.

Les composés nitrés sont attaqués par l'acide sulfurique, en présence de mercure, dans un tube gradué ; il se dégage du bioxyde d'azote, dont on note le volume par lecture directe. On le ramène à 0° C. et 760 mm. et l'on en déduit la proportion d'azote contenu dans le produit analysé (1).

Léo Vignon, dans C. R. 1900, 131, 509-511, a publié que :

Ayant préparé deux échantillons de cellulose et d'oxycellulose nitrées renfermant respectivement les teneurs en azote suivantes :

Cellulose fortement nitrée	13, 5	% Az
Cellulose faiblement nitrée	8,19	»
Oxycellulose fortement nitrée	13,90	»
Oxycellulose faiblement nitrée	8,58	»

il observa que ces dérivés réduisaient fortement la liqueur de Fehling à l'ébullition et que leur pouvoir réducteur était : 1° *indépendant du degré de nitration*

(1) R. Frésénius. — Analyse quantitative, t. II.

de la cellulose et de l'oxycellulose ; 2° égal, à peu de chose près, pour la cellulose et l'oxycellulose ; 3° cinq fois environ plus petit que celui du sucre interverti.

La Détermination de la solubilité dans le mélange alcool-éther ou dans d'autres solvants est facile à exécuter. Combinée avec le dosage de l'azote, elle permet de déduire des rapports intéressants entre les proportions d'azote contenues et la solubilité dans les divers solvants.

L'analyse du mélange d'acides résiduaires s'effectue par les méthodes habituelles. Les dosages de l'acide nitrique restant, de l'eau et de l'acide sulfurique, rapprochés du dosage de l'azote, sont précieux pour la connaissance du processus de la nitration.

L'examen des nitracelluloses au microscope polarisant confirme les déterminations précédentes.

Le dosage de la cellulose inattaquée termine la série des investigations qu'il convient de faire pour l'étude des phénomènes de nitration [1].

---

[1] G. Lunge, Weintraub et Bebie. — (*Am. Soc.*, **23**, 527-579, 1901).

P. Hermann. — Acide sulfurique renfermé dans la soie artificielle. (Mitt. kgl. Materialprüfungsamt, **28**, p. 227, 1910).

M. Bronnert. — Analyses des nitracelluloses, nitroglycérines et autres composés nitrés dans lesquels l'acide nitrique est mis en liberté par l'acide sulfurique concentré.

M. Ewild. — Rapport sur le travail de M. Bronnert. (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, p. 254, 1910).

E. Payen. — L'économiste français. Résultats des principales fabriques de soie artificielle. (Chambre de commerce française de Milan, p. 80, 1911).

10° ACTION DES ANHYDRIDES, DES ACIDES ET DES CHLORURES DE RADICAUX ACIDES ORGANIQUES

Action des acides : Formique, acétique, propionique, butyrique, etc... ou des *anhydrides* ou des *chlorures de radicaux acides de la série grasse.*

Action des acides : Oxalique, benzoïque, tartrique, citrique, etc... seuls, ou en présence d'acides minéraux.

ÉTHERS CELLULOSIQUES

Soies artificielles à l'acétate de cellulose.

I. **Acétates de cellulose.** — Schützenberger et Naudin, en chauffant du coton ou du papier à filtre avec de l'anhydride acétique, ont obtenu les premiers un triacétate de cellulose, soluble dans l'acide acétique glacial, mais insoluble dans l'alcool et les autres solvants :

$$\left(CH^2 \begin{matrix} \diagup CH.OH - CH.OH \diagdown \\ \diagdown CH.OH - CH.OH \diagup \end{matrix} CO + 3 \left(\begin{matrix} C^2H^3O \diagdown \\ C^2H^3O \diagup \end{matrix} O \right) \right)$$

$$= CH^2 < (CH.OAc)^3 . CH.OH > CO + 3\, C^2H^3O . OH.$$

Plus tard, Franchimont, en traitant le papier à filtre par un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, obtint un corps, soluble dans la benzine, correspondant à la formule brute $C^{40}H^{54}O^{27}$; c'est un mélange de dérivés acétylés de la cellulose et de produits de décomposition.

Cross et Bevan, en partant de la cellulose régénérée de son xanthate, obtinrent, en l'attaquant par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, un mélange de dérivés acétylés (mono, di et triacétate de cellulose).

Si on attaque l'hydrate de cellulose avec du chlorure d'acétyle, en présence d'acétate de magnésie ou d'acétate de zinc, on obtient encore des acétates de cellulose en solution [1].

La cellulose acétylée, précipitée en flocons par l'alcool, lavée et exprimée, est soluble dans *le phénol dissous dans l'acétone* (phénol acétonique), dans le chloroforme, la nitrobenzine, la pyridine, l'éther formique, etc.

Quand l'attaque primitive a été faite à basse température et que l'acétylation n'a pas été accompagnée d'une hydrolysation trop forte, l'acétylcellulose obtenue donne des pellicules plus solides.

En résumé, les réactions générales qui fournissent des acétates de cellulose sont les suivantes :

1° *Action de l'anhydride acétique sur la cellulose à* 180° C. *en tubes scellés.*

2° *Action de l'anhydride acétique, en présence de chlorure de zinc, à* 110°-120° C.

3° *Action de l'anhydride acétique en présence d'iode.*

4° *Action de l'anhydride acétique sur la cellulose régénérée de ses solutions xanthiques.*

---

(1) Francis J. G. Beltzer. — Etudes sur les éthers cellulosiques des acides gras. (Acétates de celluloses) R. G. C., p. 421, 1906.

C. G. S. Schwalbe. — (*Z. f. angew. Chem.*, p. 435, 1910). Acétylation de la cellulose.

Cette dernière se dissout graduellement à 110°-120°C. dans l'anhydride acétique et donne un acétate de cellulose soluble dans l'acétone, l'alcool méthylique, l'acide acétique glacial, la nitrobenzine et l'acide nitrique concentré.

Wohl attaque, directement, du papier imprégné de nitrobenzène et de pyridine par *le chlorure d'acétyle*. Il ajoute le (C^2H^3O . Cl) peu à peu de façon à éviter un échauffement trop considérable et laisse en contact à 80° C. pendant environ 3 heures. On précipite par l'alcool l'acétate de cellulose formé, on lave, on exprime et sèche [1].

Ces réactions donnent généralement des triacétates de cellulose.

Dans l'industrie, on pratique l'acétylation en présence d'acide sulfurique et l'on obtient plutôt des sulfacétates.

Sulfacétates de cellulose [2]. — Lederer, en traitant la cellulose pure par de l'acide acétique cristallisable, additionné d'un peu d'acide sulfurique, et en ajoutant, à la fin de l'opération, (peu à peu, pour éviter l'échauffement), de l'anhydride acétique, a obtenu un acétate de cellulose, soluble dans le chloroforme, le nitrobenzène, le phénol, l'épichlorhydène, le benzoate d'éthyle, etc... Ces solutions peuvent être, étendues avec de l'acétone sans précipiter.

---

(1) Francis J. G. Beltzer. — Études sur les celluloses et la chimie de la cellulose. — (R. G. C., p. 20-72, 1910).

(2) (*Mon. Scient.*, p. 659, 1908).

L. Lederer. — (B. F. 402-472). Procédé de fabrication de combinaisons acétylées cellulosiques.

Pendant l'acétylation, il faut s'attacher à éviter toute élévation de température pour ne pas provoquer une trop forte hydrolyse de la cellulose qui rendrait le produit obtenu moins soluble et les pellicules moins solides.

G. W. Miles s'attache à ce point important et évite l'hydrolyse de la cellulose pendant et avant l'acétylation.

Il procède par la même méthode, c'est-à-dire : *formation de l'éther cellulosique de l'acide gras, par la réaction de l'anhydride de l'acide (monobasique), en présence d'un agent de condensation*; mais il combine l'anhydride de l'acide gras directement avec la cellulose pure sans transformer, au préalable, celle-ci en cellulose hydratée.

Pour obtenir, par exemple, *l'éther acétique cellulosique*, il fait agir l'anhydride acétique sur la cellulose sèche, en présence d'acide sulfurique comme agent de condensation.

On malaxe fortement 1 kilog. de cellulose sèche et pure, avec 4 litres d'acide acétique cristallisable et 50 cm³ d'acide sulfurique monohydraté. On laisse au repos quelques heures et on ajoute peu à peu 2 lit., 800 d'anhydride acétique en évitant l'échauffement.

On peut encore opérer comme il suit :

On malaxe 1 kilogr., 700 de coton pur et sec, avec 6 lit. 800 d'acide acétique glacial et 70 cm³ d'acide sulfurique. On laisse reposer 1 heure et on ajoute 4 lit., 700 d'anhydride acétique. Lorsque la solution devient claire, on ajoute 1 litre de solution acide (90 % d'eau et 10 % SO^4H^2). On laisse reposer 10 à 12 heures, on précipite par addition d'eau, on lave et on sèche.

Cet éther cellulosique partiellement hydraté est soluble dans le chloroforme et l'acétone commerciale [1].

Quand on veut obtenir un acétate de cellulose incolore, on incorpore un agent de blanchiment (3 à 10 % de H^2O^2), dans l'eau employée pour la précipitation. Le précipité d'éther de cellulose est alors blanc et peut servir à obtenir des pellicules ou produits plastiques transparents et incolores.

On peut, à l'aide de procédés analogues, préparer *les éthers butyriques de la cellulose* qui sont plus solubles et plus souples en pellicules que les éthers acétiques correspondants.

Par des mélanges divers d'éthers cellulosiques, on est arrivé à obtenir des produits analogues au celluloïd.

Bayer et Cie obtient une acétylcellulose soluble dans l'éther acétique. Mélangée au camphre, elle donne une matière plastique dénommée *Zellith*, transparente, incolore, incombustible et résistant à l'eau.

Applications. — L'emploi de l'acétate de cellulose, comme pellicules ou matières plastiques, est préférable à celui des collodions qui donnent des produits inflammables. L'industrie électrique utilise les masses plastiques d'acétate de cellulose, à cause de leur pouvoir isolant très prononcé ; elles remplacent avantageusement l'ébonite et surpassent le caoutchouc et la gutta-percha.

---

[1] V. J. A. Panthonier. (BF. 409-465). Nouveaux dérivés acétylés de la cellulose avec l'emploi de sulforicinates en mélange.

Filées à travers des orifices capillaires, les solutions d'acétate de cellulose fournissent, par la coagulation, des filaments souples et transparents qui peuvent être utilisés comme crins ou fils artificiels.

La soie artificielle à l'acétate de cellulose, possède des propriétés de solidité [1] (tenacité à l'état mouillé) et d'incombustibilité, que ne possèdent pas les autres textiles artificiels. Malheureusement, son prix de revient actuel est plus élevé et son brillant moins beau ; c'est pour ces raisons, qu'elle n'est pas encore de fabrication courante. Elle est imperméable et se teint difficilement ; elle brûle comme la soie naturelle, en se racornissant.

On la distingue facilement des autres soies artificielles par l'odeur prononcée d'acide acétique qu'elle dégage. On peut d'ailleurs facilement déceler le groupe acétique par distillation des fibres avec de l'acide sulfurique. Le distillat donne nettement les réactions de l'acide acétique.

II. **Formiates de cellulose**. — Bemberg [2] a indiqué la préparation d'un formiate de cellulose analogue à l'acétate :

---

[1] A. Herzog (*Chem. Zeit.* p. 347, 1910). Propriétés de la soie artificielle à l'acétate de cellulose.

Eichengrün (B. F. 413901). Emploi de la cellulose acétylée pour l'obtention de couches brillantes, mates ou décorées.

Eichengrün (B.F. 412797). Fabrication de solutions d'acétates de cellulose et de masses pareilles au celluloïd à l'aide de ces solutions.

[2] Bemberg. — (B.F. 376262, 1907).

100 parties d'acide formique à 98 % CH^2O^2 sont mélangés à 2 ou 10 parties d'acide su furique monohydraté ; on fait agir ce liquide, pendant 10 heures, sur 15 à 20 parties de coton pur, d'abord à la température ordinaire, ensuite à chaud. On obtient finalement une solution incolore et sirupeuse de formiate de cellulose soluble dans l'acide acétique (sulfoformiate de cellulose).

L'eau précipite le formiate en une masse plastique blanche qui peut être utilisée dans les mêmes conditions que celle obtenue avec les acétates de cellulose [1].

III. **Ethers cellulosiques des autres acides gras.** — D'une façon générale, on peut obtenir les éthers cellulosiques des acides gras, en faisant agir les anhydrides de ces acides, ou les composés halogénés de radicaux acides (chlorures ou bromures d'acétyle, de propyle, de butyle, etc...), sur la cellulose pure, ou hydratisée, préalablement ou simultanément, par l'acide sulfurique.

On peut obtenir également des composés contenant de l'acide sulfurique (*sulfo éthers cellulosiques*), analogues aux sulfacétates de cellulose.

---

[1] La *Nitrit Fabrik* dans son B. F. 405293, traite d'abord la cellulose par SO^4H^2 à 55° Bé. La pâte obtenue, versée dans l'eau et lavée, donne une cellulose qu'on dissout dans l'acide formique concentré. On obtient un mélange de *mono*, *di* et *triformiate* de cellulose.

Dans un second procédé, on dissout directement la cellulose dans 410 p. d'acide formique mélangés à 50 p. de chlorure de zinc. Par addition d'eau, on sépare un produit cellulosique qu'on sèche et qu'on dissout dans l'acide formique concentré ; il se forme divers formiates de cellulose.

IV. **Ethers cellulosiques divers.** — On a obtenu les *benzoates de cellulose* en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur les celluloses sodiques.

Le degré de benzoylation est proportionnel à la concentration de la solution alcaline obtenue. Le benzoate fibreux possède la formule :

$$C^6H^8O^3 \begin{cases} OC^7H^5O \\ OC^7H^5O \end{cases};$$

il est mauvais conducteur et se charge facilement d'électricité comme tous les éthers de cellulose. Il se dissout dans l'anhydride acétique et il y a remplacement partiel des groupes (benzoyl)', par des groupes (acétyl)' et acétylation plus avancée de la cellulose :

$$C^6H^6O \begin{cases} OC^6H^5O \\ O(C^2H^3O)^3 \end{cases}.$$

Le monobenzoate $C^6H^9O^4(OBz)$, s'obtient aisément comme produit principal de la réaction de l'alcali-cellulose ordinaire sur le chlorure de benzoyle.

Avec une cellulose fibreuse (coton), on obtient 80 à 85 % du rendement théorique ; la structure fibreuse est conservée.

Le dibenzoate nécessite des réactifs en excès ; *le maximum de benzoylation* s'obtient avec 1 mol. de cellulose, 7 mol. NaOH et 3 mol. BzCl.

Les benzoates supérieurs de cellulose ne conservent pas la structure fibreuse comme le monobenzoate ; ce sont des masses amorphes.

On peut préparer de façon analogue tous les *éthers*

cellulosiques simples ou composés : *Les acétonitrates, les oxynitrates*, etc...

La classe des éthers cellulosiques est considérable ; qu'il nous suffise d'avoir indiqué les méthodes générales de préparation ; on pourra obtenir les éthers, dans la majorité des cas, en suivant ces quelques exemples.

Wickelhaus et Wieweg [1] ont étudié la préparation des éthers nitriques et benzoïques, à partir de la cellulose mercerisée.

Dans le cas des éthers nitriques, que la cellulose soit mercerisée ou non, on obtient le même pourcentage d'azote. Les produits provenant de la cellulose mercerisée renferment de plus grandes quantités de nitrates solubles dans le mélange alcool-éther.

Dans le cas des benzoates, la différence entre le coton ordinaire et le coton mercerisé, se traduit par les rendements : le coton ordinaire donne 11,2 % de benzoate et le coton mercerisé, 13,9 %. Le lin ordinaire donne 12,1 % et le lin mercerisé, 13,7 %.

Action des acides : oxalique, tartrique, citrique, etc. sur la cellulose. — E. Knecht, (VIIe *Congrès int. Chim. appliq. Londres*, 1909) a étudié l'action de ces divers acides sur les tissus de coton.

Lorsqu'on imprime, sur du calicot, une solution concentrée *d'acide oxalique* épaissie avec de la gomme et qu'on sèche à une température ordinaire, les parties

---

(1) (*Ber.* p. 441, 1907).

H. Dreyfus (B.F. 413671, 16 Mars 1910). Procédés pour la fabrication d'éthers cellulosiques (propionates, formiates, etc.) obtenus avec les anhydrides d'acides, en présence de cristaux des chambres de plomb.

imprimées, lavées, offrent une affinité marquée pour le bleu méthylène; celle pour les colorants directs se trouve diminuée.

Dans les mêmes conditions, *les acides tartrique et citrique* ne produisent aucun changement.

L'acide oxalique attaque la cellulose, vraisemblablement pour donner un éther cellulosique.

Les portions de tissu imprimées en acide oxalique perdent leurs propriétés d'affinité pour le bleu méthylène, par ébullition de quelques minutes dans une lessive de soude diluée.

L'acide oxalique, cependant, ne peut être caractérisé dans l'extrait sodique, ce qui montre que le phénomène n'est pas dû à la formation d'un oxalate de cellulose.

La solution sodique renferme de l'acide formique, qui semble s'être produit par décomposition de l'acide oxalique en présence de la matière organique. Cet acide formique réagit sur la cellulose pour donner de la formylcellulose [1].

L'acide malonique réagit d'une manière analogue et donne de l'acétylcellulose; l'action de *l'acide hexylmalonique* est encore plus prononcée. Il est probable que tous les acides de cette série agissent de même et que cette réaction constitue un nouveau mode de formation des éthers de ces acides.

Les acides succinique et glutarique ne donnent pas de réaction.

---

[1] Nous avons étudié dans notre note sur le *blanchiment des pailles*, parue dans la *Revue des Matières colorantes* 1910, l'action de l'acide oxalique comme agent de blanchiment des *ligno-celluloses*; nous résumerons plus loin les procédés adoptés dans l'Industrie.

11° ACTION DES SELS MÉTALLIQUES DIVERS

Chlorure de zinc concentré. Chlorure de zinc en présence d'acide chlorhydrique. Sulfate de cuivre. Sulfites et bisulfites alcalins. Formiates, acétates, etc... Dissolutions zinciques de cellulose.

I. **Action du chlorure de zinc concentré.** — La cellulose se dissout dans le chlorure de zinc en solution concentrée à 40 % $ZnCl^2$; on dissout 4 à 6 p. de $ZnCl^2$ dans 6 à 10 p. d'eau, on introduit 1 p. de cellulose (du coton pur ou de la pâte de bois), et on agite pour humecter uniformément.

On laisse digérer à une température de 60°-100° C. en agitant continuellement et renouvelant l'eau qui s'évapore; la cellulose se gélatinise peu à peu et l'on obtient finalement un sirop homogène qui peut être employé à la préparation de filaments.

Il suffit de pousser la liqueur au travers d'une filière, dans une solution alcoolique, pour précipiter un composé gélatineux de cellulose hydratée et oxyde de zinc.

Un lavage avec l'acide chlorhydrique dilué, suivi d'un rinçage à l'eau, débarrasse le fil de l'oxyde de zinc qu'il contient et laisse la cellulose hydratée sous forme de filaments. Ces filaments carbonisés servent surtout à la fabrication des lampes à incandescence; le

charbon obtenu possède une résistance mécanique suffisante et une conductibilité électrique convenable.

Wynne et Powell (E. P. 16805) ont essayé sans succès d'obtenir des filaments plus résistants, par l'addition de chlorure d'aluminium au chlorure de zinc.

Bronnert (A. P. 646799, 1900) a utilisé la cellulose sodique, beaucoup plus soluble que la cellulose ordinaire, pour préparer les dissolutions zinciques de cellulose.

Ces solutions zinciques, doivent être conservées à basse température pour éviter leur décomposition.

II. **Action du chlorure de zinc en solution chlorhydrique.** — La cellulose se dissout rapidement *à froid*, dans une solution de $ZnCl^2$ *dissous* dans deux fois son poids d'acide chlorhydrique du commerce. Il se forme peu à peu par hydrolyse des produits solubles.

Leur solution fraîchement préparée ne donne pas de coloration avec la résorcine; mais, après quelque temps, il se produit, avec ce phénol, une coloration rouge due aux produits aldéhydiques engendrés par l'hydrolyse.

Dans les laboratoires, on peut se servir de cette réaction, pour caractériser les matières fibreuses.

En effet, une solution de coton pur dans ce réactif, additionnée de brome en quantité suffisante pour la colorer, donne une liqueur jaune persistante, le brome n'est pas absorbé; tandis que, au contraire, dans les mêmes conditions, une solution de cellulose ligneuse, absorbe une grande quantité de brome et que la liqueur se décolore.

Si la solution se colore par CrO^3 et si la réduction

ne s'opère pas de suite, ce sera de même une preuve que la cellulose dissoute ne contient pas de groupes aldéhydiques libres COH.

III. **Action de sels divers.** — Du coton imbibé de dissolutions de divers sels, à divers titres (10 grammes à 50 grammes par litre), et soumis, après dessication, à des températures de 110° à 140° C., pendant 1 heure, a donné les résultats suivants :

Le chlorure de zinc à 10 grammes par litre produit un affaiblissement notable de la fibre; à 50 grammes par litre, la fibre est complètement détruite ;

Le chlorure de calcium n'agit pas au-dessous de 130° C. et l'affaiblissement n'est pas proportionnel à la concentration de la solution ;

Le chlorure de magnésium à 50 grammes par litre, attaque le tissu entre 110° et 130° C. ;

Le sulfate de cuivre séché sur la fibre l'attaque également à ces températures. Nous avons effectué divers essais pour déterminer l'altération produite par des solutions de sulfate de cuivre, simples ou additionnées de divers sels, séchées à 70° C. sur des fibres de coton.

Une solution de sulfate de cuivre a altéré les fibres dans la proportion des 2/3.

Un mélange de $SO^4Cu + ClO^3K$ a produit une altération de 30 à 5 %. (30 pour du coton écru ; 5 pour le même coton traité) (1).

---

(1) Francis J. G. Beltzer. — *La Grande Industrie tinctoriale*, p. 170-172.

D'après Witz, les parties altérées sont transformées en oxycelluloses.

Divers sels, comme les sulfites, bisulfites, etc..., hydrolysent la cellulose en séchant sur la fibre, parce qu'ils s'y décomposent et mettent en liberté un acide libre qui agit comme hydrolisant.

Les huiles sulfonées, les sulforicinates d'ammoniaque, altèrent également les fibres et les hydrolysent. Plusieurs expériences consignées dans l'ouvrage de M. F. Beltzer p. 673 (*La Grande Industrie tinctoriale*), ont démontré que les sulforicinates se décomposent au séchage, en abandonnant leur ammoniaque ; l'acide sulforicinique en liberté, hydrolyse la fibre et l'altère.

Les huiles d'olive tournantes altèrent aussi, sensiblement, les fibres en les oxydant ; la pratique du rouge turc démontre que les bains d'huile tournante blanchissent peu à peu les fibres ; celles-ci sont souvent altérées après 6 à 7 bains blancs.

Les sels à acides organiques volatils, comme les formiates, les acétates, etc..., agissent suivant le métal qu'ils contiennent. Les sels alcalins n'altèrent pas les fibres, mais certains sels de métaux lourds, comme ceux de cuivre les oxydent.

Les sels à acides organiques fixes, comme les oxalates, par exemple, altèrent généralement et hydrolysent la cellulose. Cependant les tartrates et les citrates sont sans action.

12° ACTION DES OXYDANTS

Action des acides oxygénés. — Oxydes et peroxydes métalliques. — Persels. — Hypochlorites, hypobromites, chlorates, halogènes, etc...

La cellulose normale résiste assez bien *à l'action des oxydants*. On sait que la plupart d'entre eux, employés avec ménagement, provoquent une action blanchissante; avec le chlore, on purifie et blanchit les fibres cellulosiques comme le coton, le chanvre, la ramie. Certaines celluloses naturelles, comme le jute, les pailles, l'alfa y résistent moins bien.

Dans certaines conditions, les oxydants attaquent la cellulose normale et l'on peut diviser les procédés d'oxydation de la cellulose en trois classes, suivant que la réaction a lieu en solution acide, neutre ou alcaline.

I. **Oxydations en solutions acides.** 1° ***Acide nitrique.*** — Nous avons vu que l'acide nitrique faible agit sur le coton comme les autres acides minéraux étendus, c'est-à-dire en provoquant l'hydrolyse à l'ébullition.

L'acide concentré, seul ou en présence d'acide sulfurique, donne des nitrates de celluloses; l'acide de concentration moyenne ($d = 1,1$ à $1,3 = 14°$ à $34°$ B^{é} = 18 % à 48 % AzO^3H) attaque d'abord lentement, puis rapidement le coton à 80°-100° C.

On obtient, à la limite, un produit d'oxydation caractéristique : *l'oxycellulose* β. Pendant la réaction, il se forme d'abord de l'hydrocellulose puis de l'oxycellulose. Une ébullition prolongée de cette oxycellulose, avec de l'acide nitrique à 60 % AzO^3H, donnerait finalement de l'acide oxalique.

Ainsi préparée, *l'oxycellulose* β est une matière blanche, floconneuse, correspondant à la formule $C^{18}H^{26}O^{16}$. Pendant l'oxydation, il se forme un grand nombre d'autres corps : acides carbonique, tartrique, oxalique et un acide dicarboxylique en C^5. L'oxycellulose représente environ 30 % de la cellulose normale employée ; elle se dissout dans les lessives alcalines et dans le mélange sulfonitrique qui la transforme en dérivé nitré de formule :

$$C^{18}H^{23}O^{13}(NO^3)^3.$$

Dans les liqueurs alcalines, *l'oxycellulose* β donne des solutions colorées en jaune intense, ce qui la différencie nettement de *l'oxycellulose* de Witz ou *Oxycellulose* γ.

2° ***Acide chromique***. — Avec les solutions étendues, l'attaque s'effectue lentement ; *l'oxydation de la cellulose* est plus rapide en présence des autres acides minéraux. Quoique très faible à la température ordinaire, elle est proportionnelle à la concentration des solutions en acide chromique.

L'oxycellulose obtenue est analogue à celle de Witz (*oxycellulose* γ) ; elle se dissout dans un mélange SO^4H^2.57 % et HCl 5,5 %. En diluant cette solution avec HCl, $d = 1,06$ et distillant, il se produit du *furfurol*.

Le tableau suivant donne les rendements en furfurol pour 100 d'oxycellulose et les rendements en oxycellulose pour 100 de cellulose.

Poids de la cellulose	Poids de CrO^3 employé	Rendement en oxycellulose % de cellulose	Rendement en furfurol % d'oxycellulose
4,7	1,5	93,0	4,1
4,7	3 0	87,0	6,3
4,7	4,5	82,3	8,2

Knecht a observé la formation d'oxycellulose en chauffant du coton mordancé à l'oxyde de chrome dans une solution à 3 % H^2O^2, additionnée de potasse caustique ou d'ammoniaque; il se forme un chromate alcalin, en même temps que la cellulose passe à l'état d'oxycellulose.

Parmi les oxydations en solutions acides, nous pouvons encore citer : *l'action du chlore et du brome en présence de l'eau, l'action de l'acide hypochloreux, l'action du mélange* $ClO^3K + HCl$..., etc.

Le produit obtenu, en traitant le coton par ce dernier mélange, donne, lorsqu'on le fait bouillir 8 heures avec de l'hydrate de chaux, de la cellulose, de l'acide isosaccharique et de l'acide dioxybutyrique.

Mumurow, Sack et Tollens (Bl. **34**, 1427-1434, 1901) recommandent de se servir, pour l'oxydation, d'un peu moins de chlorate de potasse que n'en a indiqué Léo Vignon dans Bl. **3**, 19, 791, et 25, 135.

L'oxycellulose obtenue, essorée, lavée à l'alcool et séchée, est en fibres courtes, microscopiques, partiellement solubles dans la soude en jaune d'or; elle réduit la liqueur de Fehling.

Les oxydes inférieurs de l'azote, en présence de l'eau, attaquent aussi la cellulose ; les résultats de ces traitements sont généralement semblables ; il y a formation de produits oxycellulosiques.

II. **Oxydations en solutions alcalines.** 1° ***Hypochlorites***. — L'action *des hypochlorites* donne de l'oxycellulose γ ou oxycellulose de Witz.

En solutions diluées à moins de 1 %, ils n'ont qu'une faible action sur la cellulose, aux températures ordinaires. Lorsqu'on atteint une certaine concentration et, surtout, grâce à l'action combinée, de l'acide carbonique de l'air, la transformation en oxycellulose s'opère.

La fibre de coton se contracte, elle prend un ton blanc mat et son toucher devient plus sec ; elle est d'autant plus friable que la réaction a été poussée plus loin. Sous cet état le coton se teint fortement avec les colorants basiques : fuchsine, violet de méthylaniline, bleu de méthylène, etc... *L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité d'oxycellulose formée* ; par suite, ces matières colorantes sont des réactifs qualitatifs et quantitatifs du coton oxydé. L'oxycellulose γ, traitée par une solution bouillante de soude caustique, prend une coloration jaune d'or intense.

Il est probable que les produits oxycellulosiques obtenus par l'action des hypochlorites, sont des mélanges d'une ou de plusieurs oxycelluloses avec des résidus de cellulose inoxydée. Le produit extrême de l'oxydation serait une oxycellulose de formule empirique $C^6H^{10}O^6$, *très soluble dans les solutions alcalines froides ou chaudes.*

Le tableau suivant donne les rendements en oxycel-

lulose $^0/_0$, correspondants à divers volumes d'une solution d'hypochlorite.

Poids de la cellulose	Volume de la solution d'hypochlorite	Rendement en oxycellulose $^0/_0$
5 grammes	100cc	76,4
5 »	150	59,3
5 »	200	50,0
5 »	250	36,6

Les *hypobromites* et les *hypoiodites alcalins* donnent aussi des mélanges d'oxycelluloses, d'hydrocelluloses et de celluloses inaltérées.

2° ***Peroxydes***.— Les peroxydes alcalins et alcalino-terreux agissent sur la cellulose comme les hypochlorites. En solution d'une certaine concentration et à température élevée, leur action est plus vive.

Cross et Bevan ont décrit dans *Zeits angew. Chem.*, p. 570, 1907 *un peroxyde de cellulose* déterminé par un blanchiment trop actif.

Le coton présentait la réaction de l'oxygène.

III. ***Eau oxygénée et persels***.— Quand on traite la cellulose, en *milieu neutre* ou *en milieu acide*, par de l'eau oxygénée ou par du persulfate d'ammoniaque en solution acide, on observe la naissance d'un *peroxyde de cellulose* et d'oxygène actif. En lavant les produits peroxydés à l'eau bouillante, on constate qu'une substance organique, probablement l'oxycellulose, entre en solution.

Lors de la formation du peroxyde de cellulose, l'oxygène devient actif ; avec le coton et la cellulose au sulfite, il se produit des quantités notables d'acide carbonique, mais en moindre quantité qu'avec la toile de lin ou le papier à filtre.

On a déjà observé la formation simultanée de peroxyde et d'un produit aldéhydique (oxycellulose), lors des oxydations spontanées (éther éthylique) [1].

Permanganates. — En solutions neutres ou acides, ils attaquent la cellulose très lentement ; on peut, par suite, les employer comme agents de blanchiment. En solutions alcalines, l'oxydation est plus énergique.

Si on ajoute 50 grammes de MnO^4K dans 400 cm^3 d'une solution de soude caustique, contenant 22 gr. 6 de cellulose, à la température de 40°-50° C, on obtient environ 50 % d'oxycellulose.

En traitant 35 grammes de coton par une dissolution alcaline de 5 grammes de permanganate et chauffant jusqu'à décoloration, on obtient un résidu, qui, après lavage à l'eau et épuisement avec une solution de soude, donne un liquide jaune. Ce liquide, acidifié par l'acide chlorhydrique, fournit de l'oxycellulose sous forme d'un précipité blanc, insoluble dans les liqueurs alcalines diluées.

Les oxycelluloses peuvent être considérées comme formées d'un mélange, ou d'une combinaison de deux composés différents : l'un, non réducteur, possède la propriété de s'unir aux colorants basiques et aux

---

(1) H. Ditz. — (*Z. angew. Chem.*, p. 213, 1909).

oxydes métalliques ; l'autre possède un pouvoir réducteur intense.

Les nitracelluloses réduites par le chlorure ferreux fournissent toutes de l'oxycellulose. Si on emploie le sulfure d'ammonium, la réduction peut aller plus loin et donner de l'hydrocellulose, ou de la cellulose.

TROISIÈME CLASSE

—

LES OXYCELLULOSES ET LEURS HYDRATES

Propriétés générales. Leur détermination. — Les celluloses de ce genre sont plus répandues dans la nature, que celle du coton. Elles constituent la partie fondamentale des tissus des diverses plantes. Les plantes phanérogames, les bois, les tissus ligneux, les pailles des céréales, etc..., sont constitués par ce type cellulosique. La présence des groupes carbonyles $(CO)''$ et des groupes méthoxyles $(O . CH^3)'$ caractérise cette classe.

Les oxycelluloses artificielles (produites comme nous l'avons vu précédemment), ou les *oxycelluloses naturelles*, sont caractérisées par leur propriété générale : de *donner de grandes quantités de furfurol*,

(environ 12 à 13 %) par hydrolyse avec une solution diluée d'acides sulfurique et chlorhydrique.

Cette propriété constitue un indice analytique précieux, pour les différencier des celluloses normales pures ou des hydrocelluloses et de leurs hydrates.

Le rendement en furfurol est fonction de l'état d'oxydation de la cellulose et peut servir à mesurer la quantité d'oxygène existant dans la molécule, en plus de celui de la formule générale $(C^6H^{10}O^5)^n$. Les oxycelluloses se dissolvent dans les lessives caustiques, d'où on peut les précipiter avec un acide. Le précipité est floconneux et pulvérulent.

Détermination de l'indice furfuraldéhydique des oxycelluloses et des fibres oxycellulosiques. — Pour obtenir un rendement maximum en furfurol et des résultats comparables, il est nécessaire d'opérer toujours dans les mêmes conditions :

On pèse 5 grammes de la cellulose à essayer préalablement desséchée à l'étuve à 105-110° C. et on les recouvre avec un mélange d'acides sulfurique et chlorhydrique dilués (57 % SO^4H^2 et 5,5 % HCl) ou, mieux, par quantité suffisante d'un réactif, préparé en saturant de l'acide sulfurique pur, de densité 1,55 = 51 à 52° Bé, par de l'acide chlorhydrique gazeux. Les oxycelluloses se dissolvent.

On dilue ensuite avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique, de densité 1 06 = 8° Bé : (100 grammes de cette liqueur chlorhydrique, contiennent 12 grammes de HCl gaz pur ou 37 gr., 6 de HCl à 20° Bé du commerce), et on distille.

La matière cellulosique se décompose avec formation de *furfurol* C^4H^3O. COH et la quantité de cette aldéhyde qui passe dans le distillat est proportionnelle à l'état d'oxydation de la matière cellulosique.

Le ballon dans lequel on effectue les réactions et la distillation est muni d'un bouchon en caoutchouc à deux trous pouvant laisser passer le tube de distillation et le tube d'un *entonnoir séparateur* bouché à l'émeri et muni d'un robinet. On chauffe le ballon au bain d'huile de façon que la vitesse de distillation soit d'environ 2 cm^3 par minute.

On recueille par portions de 30 cm^3 le liquide qui distille, on laisse écouler chaque fois de l'entonnoir une quantité correspondante d'acide et l'on continue la distillation jusqu'à ce qu'une goutte du liquide distillé cesse de donner la réaction de l'aldéhyde.

(Coloration *rose rougeâtre* avec l'acétate d'aniline, en présence d'acide acétique ; ou coloration *rose bengale* avec une solution de phloroglucine à 1 gramme par litre d'eau distillée, en présence de soude caustique).

Ce résultat obtenu, *on dose le furfurol dans le distillat*, par l'une des méthodes suivantes :

Conversion de la furfuraldéhyde en hydrazone, à l'aide de la phénylhydrazine. — On sait que les fonctions aldéhydiques $(COH)'$ et cétoniques $(CO)''$ sont décelées à l'aide des hydrazines, par suite de la formation *d'hydrazones* insolubles dans l'eau, pure ou alcalinisée.

L'oxygène de l'aldéhyde ou de la cétone s'unit à l'hydrogène de la fonction $(AzH^2)'$ de l'hydrazine et la soudure s'opère par l'azote resté libre ; on obtient ainsi des hydrazones, insolubles pour la plupart.

On a basé sur cette réaction un mode général de dosage des aldéhydes et des cétones.

Dans le cas qui nous occupe, si on fait réagir la phénylhydrazine en solution acétique, sur la furfural-

déhyde, on obtient la phénylhydrazone correspondante, suivant l'équation :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH - CH \\ \| \qquad \| \\ CH \qquad C - COH \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}}_{\text{furfurol}} + \underbrace{AzH^2 - AzHC^6H^5}_{\text{phénylhydrazine}}$$

$$= \underbrace{\begin{array}{c} CH - CH \\ \| \qquad \| \\ CH \qquad C - CH = Az - AzHC^6H^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}}_{\text{phénylhydrazone du furfurol}} = + \underbrace{H^2O}_{\text{eau}}$$

On pèse cette phénylhydrazone insoluble, et l'on en déduit la quantité de furfurol.

On neutralise d'abord par du carbonate de soude pur en petit excès, l'acide chlorhydrique qui a distillé, puis on acidule la solution avec de l'acide acétique. On étend à un volume constant et, comme il est nécessaire de maintenir la teneur de la solution en chlorure de sodium, on emploie pour le parfaire une solution de chlorure de sodium d'égale concentration.

La solution de phénylhydrazine s'obtient en dissolvant d'après l'équation :

$$\underbrace{AzH^2 - AzH \,.\, C^6H^5}_{108} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{60} = \underbrace{C^6H^5 - AzH - AzH^2\,(C^2H^4O^2)}_{168}$$

12 grammes de base pure, dans 7 gr., 5 d'acide acétique cristallisable. On ajoute de l'eau distillée pour faire 100 grammes de solution.

D'après la réaction :

$$\underbrace{C^4H^3O.COH}_{96} + \underbrace{AzH^2 - AzH.C^6H^5}_{108}$$
$$= \underbrace{C^4H^3O.CH = Az - AzH.C^6H^5.}_{186} + \underbrace{H^2O}_{18}$$

186 grammes d'hydrazone correspondent à 96 grammes de furfurol. On obtiendra donc le poids correspondant en furfurol, en multipliant le poids de l'hydrazone obtenu par le facteur 0,5161.

Ce chiffre théorique est cependant trop faible, car il faut tenir compte de la légère solubilité de l'hydrazone, variable avec la concentration des solutions employées. Le facteur 0,538 déduit d'une longue série de déterminations expérimentales, semble préférable.

Dosage de la furfuraldéhyde à l'aide d'une solution ammoniacale d'oxyde d'argent (1). — En se basant sur leur pouvoir réducteur, on peut doser les aldéhydes, en partant du poids d'argent métal qu'elles précipitent d'une solution ammoniacale d'oxyde d'argent suivant la réaction :

$$\underbrace{C^4H^3O.COH}_{96} + \underbrace{Ag^2O}_{232} = \underbrace{C^4H^3O.CO.OH}_{112} + \underbrace{2Ag}_{216}.$$

L'argent précipité est lavé et pesé ou dissous dans l'acide nitrique et titré avec une solution de sel marin.

Nota. — L'addition d'eau, en trop grande proportion, peut, quelquefois, par hydrolyse, séparer de la phénylhydrazine ; la solution devient alors trouble. Dans ce cas on

(1) W. Cormack. — Soc. 77, 990-992, 1900.

ajoute un excès d'acide acétique afin d'avoir une solution aqueuse bien limpide.

On ajoute goutte à goutte, la solution acétique de phénylhydrazine, à une portion déterminée du distillat, neutralisé d'abord, puis réacidifié par l'acide acétique ; il se forme de la *phénylhydrazone*, dont on accélère la précipitation par une vigoureuse agitation. Pour s'assurer qu'il ne contient plus de furfurol en solution, on essaye au moyen de l'acétate d'aniline le liquide dont on dépose, sur du papier à filtrer, des gouttes que l'on touche avec le réactif. Lorsque la coloration rose-rougeâtre ne se produit plus, c'est que la totalité du furfurol est précipité et l'on recueille l'hydrazone sur un tube à filtrer, muni d'une plaque perforée en platine ou en porcelaine sur laquelle on place un rond de papier à filtre.

La filtration et le lavage sont accélérés au moyen d'une trompe.

On sèche le tube avec son contenu, dans le vide à 60-70° C. ou dans un léger courant d'air sec, puis on pèse pour avoir le poids de l'hydrazone qui multiplié par 0,538, donne, d'après la réaction ci-dessus, celui du furfurol.

Remarque. — Pour effectuer ce dosage dans de bonnes conditions, on distille la matière cellulosique comme nous l'avons indiqué, puis on neutralise le distillat avec CO^3Na^2, on acidifie avec l'acide acétique et distille à nouveau. Cette seconde distillation est nécessaire pour éliminer le chlorure de sodium. Nous avons vu que, dans le cas du dosage par l'hydrazone, la concentration du distillat en NaCl était à observer ; dans le cas présent il faut au contraire éliminer toute trace de NaCl de la solution, à cause du chlorure d'argent qui précipiterait et fausserait les résultats. On distille jusqu'à ce que les gouttes qui passent, essayées avec la solution d'acétate d'aniline, ne donnent plus de coloration rose, puis on titre avec le nitrate d'argent ammoniacal, exactement dans les mêmes conditions que pour le titrage du formol par cette méthode. (Voir p. 204).

(Il est évident que dans ces dosages, il faut être certain que les matières cellulosiques à essayer ne contiennent pas d'aldéhydes ni de cétones autres que la furfuraldéhyde).

Titrage du furfurol au moyen de la solution chlorhydrique de phloroglucine. — On peut encore titrer les aldéhydes (furfurol, formol, etc...) avec une solution chlorhydrique de phloroglucine.

La liqueur titrée de phoroglucine se prépare en dissolvant 5 grammes de *phloroglucol pur* dans l'acide chlorhydrique de densité 1,06, de façon à faire 1.000 cm³ de solution. On s'arrange pour que le distillat contenant le furfurol en solution chlorhydrique soit également à la densité de 1,06. On chauffe à 70° C. et l'on ajoute la liqueur titrée, peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce qu'une touche sur du papier grossier non collé donne, après un certain temps de contact, une légère coloration rose. Tout le furfurol est alors précipité, car cette coloration dénote la présence d'un peu de phloroglucine libre.

On calcule la quantité de furfurol décelée, par comparaison avec une solution titrée type, préparée en dissolvant 5 grammes de furfurol pur dans 1.000 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,06.

On titre d'abord avec cette solution, 10 cm³ de la liqueur de phloroglucine, étendus de 20 cm³ d'acide chlorhydrique, $d = 1,06$, en chauffant à 70° C. La solution de furfurol est ajoutée cm³ par cm³, avec un intervalle de 2 minutes entre chaque addition.

Tant qu'une touche sur du papier grossier, non collé, donne une tâche rouge, c'est que toute la phloroglucine n'a pas encore été précipitée. (En séchant à douce température, une tâche encore sensible, donne une partie de phloroglucine pour 30.000 parties de dissolvant).

Lorsqu'on n'observe plus aucune coloration sensible, l'opération est terminée. Le nombre de cm³ de liqueur de

furfurol qu'il a fallu ajouter, donne la quantité de furfurol pur nécessaire pour saturer 10 cm³ de la solution de phloroglucine et, du titrage en retour précédent, on déduit la quantité de furfurol contenue dans un volume déterminé du distillat et, par suite, celle fournie par les 5 grammes de matière cellulosique essayée.

Remarque. — On peut par ces deux procédés, titrer toutes les matières lignocellulosiques et oxycellulosiques naturelles.

Toutefois *dans le cas des lignocelluloses du jute*, il n'est pas possible de calculer les résultats jusqu'à leur expression finale, c'est-à-dire le poids de la *substance primitive* dont le furfurol a été extrait, car la constitution de cette dernière n'a pas été nettement déterminée. La fibre contient certainement des pentosanes ; le pentosexylose a été isolé en petites quantités, de ses produits d'hydrolyse, alcaline ou acide [1].

Les faits tendent en outre à démontrer que d'autres furfuroses (probablement des dérivés oxydés de l'hexose), sont présents ; on doit donc se borner à une estimation approximative de la quantité totale des constituants. On obtient cette approximation en multipliant le poids de l'hydrazone par 1,1 ; en d'autres termes, on peut évaluer le poids des constituants donnant naissance au furfurol au double du poids du furfurol obtenu.

Malgré ces considérations hypothétiques, le rendement en furfurol est une constante importante de la substance de la fibre ; et les procédés ci-dessus en donnent une approximation suffisante.

---

(1) Tollens. — (Berl. Ber., 1046, 1889).

Caractères des oxycelluloses. — Nous avons vu qu'on pouvait caractériser les oxycelluloses grâce à leur affinité particulière pour les colorants basiques.

D'après Faber et Tollens, lorsqu'on traite l'oxycellulose à l'ébullition par un lait de chaux, on obtient de l'acide dioxybutyrique et de l'acide isoglucosique.

Cette réaction serait caractéristique.

L'oxycellulose se comporte encore très différemment de *l'hydrocellulose* vis-à-vis du *réactif de* Nessler [1], à la température ordinaire.

L'oxycellulose donne, en quelques secondes, un précipité de couleur grise intense, plus ou moins sombre, tandis que l'hydrocellulose ne fournit pas de précipité tout au plus qu'une très faible coloration grise après un long temps.

La cellulose normale se comporte comme l'hydrocellulose vis-à-vis de ce réactif ; on peut donc distinguer ainsi l'oxycellulose de l'hydrocellulose et de la cellulose normale.

E. Jandrier (C. R. 1899), en traitant les oxycelluloses par l'acide sulfurique en présence du phénol, a obtenu des colorations qui rappellent celles que forment, dans

---

[1] *Le réactif de Nessler* se prépare en dissolvant 50 gr. d'iodure de potassium dans 50 cm³ d'eau chaude ; on ajoute du bichlorure de mercure en solution aqueuse chaude, jusqu'à ce que le précipité rouge qui se forme cesse de se redissoudre.

On filtre, on ajoute une solution de 150 grammes de potasse dans 300 cm³ d'eau. On étend à 1 litre, on ajoute encore environ 5 cm³ de la solution de bichlorure de mercure. On laisse déposer et l'on décante.

Il faut conserver dans des flacons bien bouchés ce réactif qui sert surtout à déceler et caractériser des traces d'ammoniaque par une coloration jaune ou brune

les mêmes conditions, les solutions d'aldoses, de gomme arabique ou d'aldéhyde formique.

L. Vignon (*Bull.* 1899) a étudié l'action de la potasse sur *l'oxynitrocellulose*. On obtient de petits prismes jaunes, fondant à 204° C. avec dégagement de gaz. Ce corps semble constitué par l'osazone de l'acide oxypyruvique.

Le fait indiquerait que la cellulose est un alcool triatomique.

L'auteur a encore étudié l'action de la phénylhydrazine sur les oxycelluloses diverses. Elles sont d'autant plus attaquées par la phénylhydrazine, qu'elles sont plus oxydées ; il se produit des osazones et du furfurol par l'action des alcalis.

D'après Tollens, les oxycelluloses sont des sortes de combinaisons éthers-oxydes, de *l'oxycellulose* proprement dite et de la cellulose ; Bumcke et Wolffenstein les considèrent comme des produits d'oxydation de la cellulose hydrolysée.

Morell et Crafts (*Proc. Chem. Soc.*, 99-100, 1899) ont étudié l'action de l'eau oxygénée sur les hydrates de carbone en présence du fer ; ils ont obtenu des glucosones.

Le lévulose et le glucose ont donné des glucosones et les arabinoses, des arabinosones. Les celluloses et les oxycelluloses donnent des composés analogues.

13° ACTION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES, SEULS OU EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE

Phénylcelluloses. — Les hydrocarbures aromatiques agirait sur la cellulose, surtout en présence de l'acide sulfurique.

A. Nastoukoff a obtenu une phénylcellulose, en dissolvant à froid la cellulose dans l'acide sulfurique concentré et en ajoutant à la dissolution obtenue une certaine quantité de benzène. En agitant le mélange, on constate qu'une réaction s'opère entre la cellulose et le benzène : la température s'élève et la coloration passe du brun-jaune au vert-olive, puis au noir. Finalement, il ne se dégage plus de chaleur et la température baisse.

On emploie pour 1 gramme de cellulose (papier à filtrer), 10 cm³ d'acide sulfurique et 5 cm³ de benzène. La réaction terminée, on ajoute de la glace à la liqueur acide, débarrassée de l'excès de benzène, et l'on filtre après 24 heures de repos.

Le précipité qui s'est formé est lavé à l'eau froide et séché à la température ordinaire.

Il est brun foncé, infusible, insoluble dans les dissolvants usuels : *eau*, *alcool*, *éther*, *acétone*, *benzène*, *chloroforme*, *sulfure de carbone*, *acide acétique glacial*, *acétate d'amyle*, *acétate d'éthyle*, *alcalis caustiques*, *etc.*

On a pu préparer des dérivés nitrés solubles de ce corps :

La substance est malaxée à froid avec de l'acide nitrique de densité 1,4 = 41° B^{d}, on filtre et l'on précipite par l'eau la liqueur filtrée.

La partie insoluble dans l'acide nitrique est, d'autre part, dissoute dans l'alcool ou l'acétone et ces dernières dissolutions précipitées par de l'acide chlorhydrique.

Les précipités sont amorphes, infusibles et brun-orange ; ils sont solubles dans *l'alcool*, *l'acétone*, *l'acide nitrique*, *l'ammoniaque et les alcalis* caustiques ou carbonatés, mais insolubles dans l'eau, l'éther, le benzène, le toluène, le chloroforme et le sulfure de carbone.

L'analyse des produits provenant des dissolutions dans l'alcool et l'acétone montre que l'on a affaire à des dérivés sulfonitrés d'une phénylcellulose.

La distillation sèche de la phénylcellulose donne du toluène, comme produit principal, et son oxydation de l'acide benzoïque.

Le toluène obtenu a été caractérisé par sa transformation en dinitrotoluène fondant à 69° C. L'acide benzoïque a été caractérisé par son point de fusion 121° C. et par l'analyse de son sel de cuivre.

14° ACTION DES FERMENTS

La décomposition de la cellulose par les ferments a été étudiée par plusieurs auteurs ; nous résumerons ci-dessous les principaux travaux publiés sur ce sujet.

Quand on expose longtemps à l'humidité des tissus de coton imprégnés de fécule, d'amidon, de dextrine, ou d'autres corps fermentescibles, il se développe des

micro-organismes végétaux qui finissent par altérer les fibres cellulosiques. Cet effet bien connu des industriels, est dénommé *trézallage*.

D'après C. Van Iterson [1], la décomposition de la cellulose peut se produire par voie *anaérobique* ou *aérobique*.

Les phénomènes anaérobiques se produisent, en l'absence d'agent oxydant, avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique et, en présence de salpêtre, avec dégagement d'azote, de gaz carbonique et d'eau.

Les phénomènes aérobiques sont produits par les bactéries aérobies ordinaires, qui sont les agents principaux du trézallage. Quand le milieu est acide, les facteurs de décomposition sont des champignons ou du mycélium de champignons supérieurs. La cellulose peut, quand la quantité d'air est insuffisante, être décomposée par des *bactéries dénitrifiantes, non sporulantes*.

L'action combinée de la nitrification et de la dénitrification, doit jouer un rôle constant dans la décomposition naturelle de la cellulose. On l'a constaté dans *l'épuration biologique* des eaux résiduaires [2], où la décomposition de la cellulose doit être attribuée à une enzyme spéciale et l'on sait que dans les semences de graminées, dans l'orge, par exemple, le processus de réabsorption du tissu cellulosique de la graine s'effectue sous l'action d'une enzyme ou ferment qui dissout la cellulose.

---

(1) C.B. *Bakteriol. und Parasitekunde* p. 689-698, 1904.
(2) Voir : *La Chimie industrielle moderne*, t. I, p. 376.

W. Omelïanski [1] a reconnu que la bactérie de la fermentation cellulosique semble secréter une diastase qui transforme la cellulose en une substance soluble. Il se dégage de l'acide carbonique et il se forme des acides acétique, butyrique, formique, valérique, etc.

D'après cet auteur, la cellulose subirait une double fermentation : *La fermentation hydrogénée et la fermentation méthanique.*

Chacune de ces fermentations serait un processus indépendant produit par un microbe déterminé ; les bactéries qui donneraient naissance à ces deux fermentations seraient voisines au point de vue morphologique et leurs propriétés physiologiques semblables.

On peut effectuer l'expérience suivante :

De la cellulose (papier à filtrer), est introduite dans un ballon, avec une solution de sels nutritifs et de la craie ; on ensemence avec de la vase ou du fumier de cheval, et l'on maintient la température à 35° C.

Après un certain temps, la fermentation s'établit, et le papier se dissout en ne laissant qu'un faible résidu ; la craie se dissout également en neutralisant les acides formés ; les gaz qui se dégagent, sont des mélanges de $CO^2 + CH^4$; ou bien de $CO^2 + H$. L'auteur a pu établir les conditions à réaliser pour que l'une ou l'autre de ces fermentations, s'établisse et se développe. Les filaments de papier portent des amas de bacilles très fins, un peu courbes, terminés par une spore sphérique.

Ces fermentations, surtout la fermentation méthanique, sont assez rapides.

---

(1) C.B. *Bakteriol. und Parasitekunde* p. 321-326, 1902.

Les bacilles de l'une et de l'autre sont semblables; toutefois, ceux qui dégagent CO^2 et H sont environ 1 fois 1/2 plus gros que ceux qui dégagent CH^4 et CO^2.

Il est probable que ces mêmes bactéries jouent le rôle principal dans les phénomènes de décomposition naturelle de la cellulose [1].

L'amylobacter peut être pris comme type de bacille provoquant la fermentation des celluloses pures.

Dans la fermentation des tissus des plantes, on se trouve en présence d'un mélange de composés cellulosiques différents de la cellulose pure. La différence de composition des diverses celluloses naturelles indique que les décompositions qu'elles éprouvent, sous l'influence des ferments, sont nécessairement étendues et les tissus cellulosiques sont, comme les autres, soumis à la loi naturelle de la redistribution.

Dans le dépérissement des tissus des plantes, on se trouve en présence d'un mélange de composés et de cellules de caractères différents, de sorte que la complexité des réactions ne peut être invoquée comme résultante de la fermentation cellulosique pure.

Le rouissage du lin, la digestion des plantes par les herbivores, etc. sont autant d'opérations bactériologiques diverses appliquées aux mélanges cellulosiques.

---

(1) W. Omélïanski. — Sur la fermentation de la cellulose. (C.B. *Bakteriol. und Parasitenkunde*, p. 353-361; p. 385-391; p. 257-263; p. 289-294, 1902). (J.R 32, 7, 1902).

15° ACTION DES ALDÉHYDES

La formaldéhyde et les *aldéhydes en général*, dans certaines conditions, agissent sur les celluloses et les hydrates de celluloses, amidons, fécules..., etc. pour donner des composés analogues aux *formals* et aux *acétals*. Pour les préparer, Ernst et Blumer [1] et Eschalier [2] procèdent suivant des méthodes différentes.

D'après Ernst et Blumer, l'amidon et la cellulose réagissent avec la formaldéhyde en liqueur alcaline :

Préparation du composé formol-amidon de Ernst et Blumer. I. — 100 kilogr. de fécule de pomme de terre ordinaire, sont malaxés avec 100 à 150 kilog. d'une solution de soude à 2° Bé. A ce lait d'amidon, on ajoute du formol à 25 % CH^2O, jusqu'à ce que tout le liquide dégage nettement l'odeur du formol, en agitant constamment pour que l'amidon ne se dépose pas. Quelques heures après, le liquide est neutralisé avec un acide organique volatil, de préférence avec de l'acide formique ou de l'acide acétique. On passe au filtre-presse, on lave à l'eau et on sèche à 50-60° C.

Le composé formol-amidon obtenu, possède l'aspect de l'amidon; il est sans odeur, sans couleur et donne un empois avec l'eau chaude en dégageant une petite quantité de formol. Traité par les acides et les alcalis il est décomposé et abandonne tout son formol.

II. — 100 kilog. *d'amidon soluble*, préparé d'après la D. R. P. 137.330, sont agités avec 150 kilog. de lessive de soude à 1° Bé (la solution de soude à 2° Bé dissolvant déjà

---

(1) D R.P. — 179590 ; 25 Octobre 1904.

(2) B.F. — 374724 ; 24 Avril 1906 ; add. 8122, 1906 ; add. 9904, 1908 ; 9905, 1908.

l'amidon soluble). On ajoute du formol, neutralise, lave et sèche comme ci-dessous.

Suivant la solubilité de *l'amidon soluble* employé, on obtient de l'amidon formolisé plus ou moins soluble.

Préparation du composé formol-cellulose de Ernst et Blumer. — On ajoute dans une solution de soude caustique à 5° Bé du formol à 40 % CH^2O et de la cellulose normale pure de coton (ouate pure). Après quelques heures, on retire la cellulose du bain, on lave avec de l'eau pour enlever la soude et le formol en excès, on neutralise avec l'acide acétique et on rince finalement à l'eau. On sèche à 50° C.

On peut préparer également des celluloses formolisées avec de la cellulose de pâte de bois mercerisée ou des hydrates de cellulose divers : (soies artificielles Viscose ou Glanzstoff..., etc.)

D'après les auteurs, le formol réagirait sur la cellulose pure ou sur les fibres hydracellulosiques, à la température ordinaire, en présence de solutions diluées alcalines ?

On reconnaît les composés *formolcellulose*, par chauffage avec des acides dilués ; il se doit dégager de la formaldéhyde.

Les formals cellulosiques. — D'après Eschalier, les corps cellulosiques et albuminoïdes réagissent, avec la formaldéhyde et les aldéhydes en général, en liqueurs acides et en présence d'agents déshydratants :

1. — On imprègne à fond, de la cellulose ou un hydrate de cellulose (soies artificielles : Viscose, Glanzstoff ou de Chardonnet..., etc.), avec une solution contenant :

Formol à 40 % CH^2O	20 grammes
Acide lactique à 80 %	5 »
Alun de potasse	4 »
Eau distillée.	75 »
Total	100 cm³ de solution

On exprime ou essore fortement, de façon que la cellulose conserve seulement son propre poids de la solution ci-dessus : 100 grammes de soie viscose par exemple, deviendrait 200 grammes après imprégnation.

On laisse la cellulose ainsi imprégnée, 12 ou 24 heures dans un récipient clos, de façon à éviter l'évaporation, puis on opère la dessiccation, à la température de 60° C. en moyenne et en présence d'acide sulfurique à 65-66° Bé, dans une étuve spéciale, hermétiquement close.

Les celluloses, en masses ou en fils, sont étalées convenablement et demeurent à l'étuve, de 8 à 12 heures, jusqu'à ce qu'une prise d'essai démontre que la dessication est complète. A ce moment, la réaction est terminée, on lave à fond, on savonne au besoin, et finalement on rince. Les soies artificielles, sont savonnées, rincées, puis passées dans une solution légère d'acide lactique, et séchées de nouveau, pour leur donner le toucher craquant de la soie naturelle.

Par ce traitement, ces produits acquièrent une résistance à l'état mouillé, de plus du double de celle qu'ils possédaient auparavant.

On peut, suivant les cas, et suivant les celluloses à traiter, varier la composition de ces bains de renforcement, mais les conditions de l'opération restent les mêmes.

Dans l'exemple précédent, l'opération s'effectue pendant la dessiccation à l'étuve ; dans le suivant, on effectue le renforcement des corps cellulosiques et principalement des soies artificielles en plein bain.

La cellulose ou les fils de soie artificielle sont imprégnés avec 5 ou 6 fois leur poids d'un bain, composé comme il suit :

Acétone bouillant à (56°-58° C.) . . .	100gr
Formol à 40 % CH^2O	5gr
Acide sulfurique pur à 66° B.	0gr,3 à 0gr,5

On introduit la cellulose ou la soie artificielle dans un tube, on ajoute la solution acétonique de formol, de façon à immerger le corps cellulosique puis, le tube étant placé dans un récipient en métal hermétiquement clos et de la dimension nécessaire, on chauffe le tout au bain-marie, pendant 6 à 8 heures, à la température de 60° C. en moyenne.

On laisse refroidir, on ouvre le récipient et l'on enlève la cellulose qu'on essore, lave, savonne au besoin et rince finalement à l'eau. On sèche à 50 60° C.

Applications de la réaction du formol aux celluloses. — Les soies artificielles ainsi traitées, sont dites *soies sthénosées*; elles ont acquis comme nous l'avons dit, une plus grande résistance à l'état mouillé et même à l'état sec.

Essais dynamométriques

Les fils de *soie de chardonnet* ordinaire (90 deniers), donnent :

	Moyennes
Ténacité à l'état sec	144 grammes
Elasticité	10 %
Ténacité à l'état mouillé	40 grammes
Elasticité	7 %

Les fils *de soie Glanzstoff* (120 deniers), donnent :

Ténacité à l'état sec	130 grammes
Elasticité	14 %
Tenacité à l'état mouillé	40 grammes
Elasticité	9 %

Les fils *de soie Viscose* (130 deniers), donnent :

Ténacité à l'état sec	146 grammes
Elasticité	10,2 %
Ténacité à l'état mouillé	40 grammes
Elasticité	10 %

Les mêmes *fils sthénosés*, donnent :

Soie de Chardonnet sthénosée (90 deniers)

Ténacité à l'état sec	200 grammes
Elasticité	6 %
Ténacité à l'état mouillé	85 grammes
Elasticité	4 %

Soie Glanzstoff sthénosée (120 deniers)

Ténacité à l'état sec.	205 grammes
Elasticité	8 %
Ténacité à l'état mouillé	95 grammes
Elasticité	5 %

Soie Viscose sthénosée (130 deniers)

Ténacité à l'état sec	230 grammes
Elasticité	7 %
Ténacité à l'état mouillé.	105 grammes
Elasticité	7,5 %

Ces essais montrent bien que la résistance à la traction à l'état sec et à l'état mouillé des soies artificielles diverses augmente par *le sthénosage* : la ténacité a plus que doublé ; en revanche, l'élasticité a un peu diminué.

Nous avons effectué quelques études analytiques comparatives, sur la soie Viscose *ordinaire* et sur la soie Viscose *sthénosée* :

Eau de conditionnement. — L'eau de conditionnement, déterminée à l'étuve à 115° C., a donné :

Sur soie viscose ordinaire	11,5 %
Sur soie sthénosée	12,1 %

La soie sthénosée a montré dans tous les essais, une perte à l'étuve plus forte.

Reprise de l'humidité par exposition à l'air. — Après

24 heures, la soie viscose n'a repris que 10,5 % d'humidité ; la soie sthénosée a repris la totalité de son humidité primitive, soit 12 %. La reprise d'humidité de la soie sthénose est donc plus forte que celle de la soie viscose.

(Ces reprises ont été calculées sur les produits secs).

Détermination et analyse des cendres. — Les cendres, ou résidu fixe, déterminées par calcination au rouge ont donné :

Pour la soie Viscose	0,56 %
Pour la soie sthénosée (procédé I).	0,70 %

Les cendres de la soie Viscose sont colorées en jaune-rouille et donnent à l'analyse du fer et de la chaux.

Les cendres de la soie sthénosée, conservent après calcination, l'apparence fibreuse ; le squelette minéral fibreux est analogue à celui de la soie naturelle chargée. La couleur des cendres est blanche et l'analyse y révèle des traces d'alumine, de fer et de chaux.

C'est l'alumine, de l'alun du bain de sthénosage par le procédé à l'étuve, qui contribue à fournir ce squelette d'apparence fibreuse.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Sur les deux soies

Azote	néant
Soufre	traces

Soie viscose (déduction faite de l'humidité et des cendres) :

Carbone	42,53
Hydrogène	6,74
Oxygène	50,73
	100,00

Soie sthénosée (déduction faite de l'humidité et des cendres) :

Carbone	40,25
Hydrogène	6,31
Oxygène	53,44
	100 00

Théoriquement, *la cellulose pure* $C^6H^{10}O^5 = 162$, correspond à la composition empirique :

Carbone	44,444
Hydrogène	6,172
Oxygène	49,384

et *l'hydracellulose* $C^6H^{10}O^5 . H^2O = 180$, correspond à la composition empirique :

Carbone	40.000
Hydrogène	6,666
Oxygène	53,334

La soie sthénosée se rapproche donc beaucoup de l'hydracellulose $C^6H^{12}O^6$, tandis que la soie viscose serait représenté par la formule $C^6H^{10}O^5 + 1/2\,H^2O$ environ.

Propriétés générales des soies sthénosées. — En outre qu'elles résistent plus à la traction, les soies sthénosées forment une série de composés cellulosiques plus résistants *à l'hydratisation*.

Nous avons vu au chapitre *hydracelluloses* (p. 78-80). qu'il existait divers degrés d'hydratisation, depuis le coton mercerisé, qui présente une hydracellulose très résistante et très solide, jusqu'aux soies Viscose et Glanzstoff, qui présentent des hydracelluloses solubles dans les lessives caustiques.

Lorsque ces soies artificielles sont sthénosées, elles deviennent insolubles dans les mêmes lessives et semblent se comporter à cet égard, comme le coton mercerisé. Cependant, la soie sthénosée ne se colore pas en bleu avec l'iode dissous dans l'iodure de potassium.

Il est vrai que la *pergamyne* d'Hofmann, obtenue par trituration de la cellulose dans l'eau et considérée

par Cross comme un véritable hydrate de cellulose, ne donne pas non plus de coloration bleue avec ce réactif des hydrates de cellulose.

Les propriétés de ces dernières peuvent donc différer complètement les unes des autres, comme on le constate encore par les valeurs diverses de leur pouvoir hygroscopique; le tableau suivant en donne quelques-unes :

	Eau hygroscopique
Ouate	6,1
» mercerisée avec NaOH à 8 %	7,7 %
» » » » 16 »	10,7 »
» » » » 24 »	11,3 »
» » » » 40 »	12,1 »
Soie Glanzstoff	9,8 »
» Viscose	10 à 11 »
» de Chardonnet	11,5 »
» Viscose sthénosée	12,0 »

De même, la résistance à la rupture des diverses hydracelluloses présente, nous l'avons vu, à l'état sec et à l'état mouillé, des différences ; tandis que le coton mercerisé et le parchemin végétal gagnent de la résistance, les soies artificielles en perdent (à part les soies sthénosées).

On peut admettre, d'après ces expériences, *deux classes d'hydracelluloses :*

1° celles du type coton mercerisé ;

2° celles du type soies artificielles.

L'action de la chaleur décèle aussi des différences ; le coton mercerisé supporte une température de 120° C., pendant un temps plus long que les soies artificielles qui, dans ces conditions, jaunissent après 1 ou 2 heures.

Les hydracelluloses se comportent encore d'une manière différente vis-à-vis des acides étendus. Toutes les hydracelluloses s'hydrolysent plus vite que la cellulose du coton ordinaire ; mais, entre la vitesse d'hydrolyse du coton mercerisé et celle d'une soie artificielle, il y a une différence considérable :

Le tableau suivant exprime la vitesse d'hydrolyse de diverses celluloses en indices de cuivre : (quantité de cuivre qui se sépare d'une quantité donnée de liqueur de Fehling, après un contact d'un quart d'heure).

Nature de la cellulose essayée	Indice d'hydrolyse	Indice de cuivre	Différence
Ouate.	3,3	1,1	2,2
» merc. avec 8 % NaOH	3,2	0,9	2,3
» » » 16 » »	5,0	1,3	3,7
» » » 24 » »	6,1	1,2	4,9
» » » 40 » »	6,6	1,9	4,7
Soie Glanzstoff	12,8	1,5	11,3
» Viscose	14,5	3,0	11,5
» de Chardonnet. . . .	17,7	4,1	13,6
Hydrocellulose de Girard .	6,6	5,7	0,9
Cellulose de Mitscherlich ordinaire.	4.4	2,4	2,0
Cellulose de Ritter-Kellner ordinaire.	3,5	2,8	0,7

Le coton mercerisé avec des lessives caustiques à 40° Bé, lavé à froid dans l'eau distillée, se gonfle simplement sans se gélatiniser ni se dissoudre, tandis que les soies Viscose ou Glanzstoff, traitées par la même lessive et lavées ensuite dans l'eau distillée, se gélatinisent et se dissolvent complètement.

Les soies sthénosées dans les mêmes conditions résistent à l'hydratisation et ne se gélatinisent même pas. (Le formal cellulosique obtenu serait plus résistant aux alcalis).

Différenciation des diverses soies artificielles. — On peut, à l'aide de ces réactions, différencier les soies artificielles de Chardonnet, Glanzstoff et Viscose les unes des autres.

On soumet ces 3 soies à la réaction d'Eschalier, exactement dans les mêmes conditions, soit à l'étuve soit en bain acétonique, à la même température et pendant le même temps.

A la sortie de ce *sthénosage comparatif*, on remarquera déjà que les soies à base de nitracellulose présentent plus de rigidité, surtout celles sthénosées à l'étuve; elles sont plus attaquées. Les soies viscose et Glanzstoff ont généralement conservé leur souplesse.

On lave à l'eau, savonne, rince à fond à l'eau distillée, essore fortement et soumet les 3 soies sthénosées à l'action des lessives caustiques à 20-22° Bé :

La soie de Chardonnet se gélatinise encore fortement, sans cependant se dissoudre comme celle qui n'a pas été sthénosée. On lave à l'eau distillée et l'on sèche. On remarque un assez fort rétrécissement et la solidité à l'état mouillé est amoindrie.

La soie Glanzstoff se gélatinise beaucoup moins; lavée à l'eau distillée, elle devient transparente, mais elle ne se rétrécit pas. Sa solidité à l'état mouillé est aussi diminuée.

La soie Viscose ne se gélatinise pas; elle reste opaque sans se rétrécir. Sa solidité à l'état mouillé est moins altérée.

Ces différences montrent encore une fois les divers états d'hydratisation des 3 sortes de soies et servent à les comparer.

La soie Viscose semble la plus résistante de toutes, surtout à l'état sthénosé.

On peut dire que *l'hydratisation* est le premier terme qu'on constate dans la gélatinisation ou la pseudo-dissolution qui s'effectue ; l'hydrolyse vient ensuite.

En effet, lorsqu'on dissout des soies Glanzstoff ou Viscose ordinaires, dans les lessives caustiques froides et qu'on filtre sur une toile la solution colloïdale obtenue, on peut, en précipitant de suite cette solution par un acide dilué, obtenir un floculat composé d'assez longs filaments d'hydracellulose. Après un certain temps, le floculat obtenu présente moins d'éléments fibreux et enfin, si la pseudosolution a été préparée depuis plusieurs jours, le précipité obtenu n'est plus qu'une masse floconneuse caillebotée.

Au début, la cellulose primitive s'hydratise ; et la pseudosolution peut encore fournir par précipitation, des fibres non désagrégées d'hydracellulose, (à leur maximum d'hydratisation). Plus tard, la cellulose s'hydrolyse peu à peu et, finalement, la fausse solution colloïdale ne donne plus que des précipités pulvérulents, n'ayant aucun caractère fibreux ; la cellulose a passé de l'hydratisation primitive, à l'hydrolyse finale [1].

Nous avons vu que *les solutions d'iode dans l'iodure de potassium ou le chlorure de zinc, étaient les réactifs des hydracelluloses*. La coloration bleue plus ou moins intense obtenue, peut, jusqu'à un certain point, deve-

---

[1] Francis. J. G. Beltzer. — (*Mon. Scient.*, p. 650-652, 1908). Celluloses à structure fibreuse ou filamenteuse. (*Ind. Text.*, p. 234-235, 1910).

nir un moyen d'évaluation quantitative des divers degrés d'hydratisation des hydracelluloses.

La *pergamine* et les soies sthénosées ne donnent que des colorations jaunes, tandis que le coton mercerisé donne une coloration bleue de moyenne intensité et les soies artificielles des colorations bleues plus ou moins foncées.

Détermination de la formaldéhyde libre ou combinée à la cellulose, dans les soies artificielles sthénosées.

I. Recherche de la formaldéhyde libre dans la soie artificielle sthénosée.— On fait bouillir, pendant 3 heures ou plus, dans de l'eau distillée et sous pression, la soie artificielle à essayer, découpée en morceaux très fins. On obtient ainsi une dissolution complète du trioxyméthylène non combiné à la fibre.

On distille et on essaye sur le liquide distillé, les réactions du formol. (Aucune odeur n'est généralement perceptible, ni dans le liquide bouilli, ni dans le distillat).

On essaye sur le distillat, la réaction de la phloroglucine (1 gramme de phloroglucine dissous dans 1 litre d'eau distillée). En présence de la potasse ou de la soude, la phloroglucine détermine une coloration rouge saumon, caractéristique du formol.

La réaction étant sensible au 1/10.000.000e, permet de déceler les plus faibles traces de cette aldéhyde.

Le Chlorhydrate de Phénylhydrazine, donne d'autre part, en présence du formol, après oxydation avec le nitroprussiate de soude et alcalinisation à la soude, une coloration bleue (génération d'un colorant de la série des couleurs d'aniline). Cette réaction est moins sensible que celle de la phloroglucine.

II. Recherche de la formaldéhyde combinée. — On ajoute au liquide bouilli, contenant encore la cellulose ou la soie sthénosée à essayer, 50 grammes d'acide sulfurique pur à 66° Bé, et l'on porte son volume à 1 litre, avec de l'eau distillée. On ajoute un peu de sulfate de soude pour favoriser l'ébullition et l'on distille.

On prolonge la distillation jusqu'à ce que la cellulose ou la soie sthénosée soit complètement dissoute. On recueille environ 800 cm³ de distillat qui contiennent tout le formol ; il n'en reste dans le ballon que des traces à peine décelables à la phloroglucine.

Le distillat essayé à la phloroglucine ou à la phénylhydrazine, donne les colorations rose saumon ou bleue indiquées ci-dessus.

III. Dosage de la formaldéhyde combinée. — Ce dosage s'effectue dans le distillat. On utilise la réaction du formol sur le nitrate d'argent ammoniacal.

On prépare la liqueur d'argent en dissolvant 10 grammes de AzO^3Ag dans 100 cm³ d'eau distillée puis, d'autre part, 10 grammes de NaOH pure dans 100 cm³ d'eau distillée. On mélange les deux solutions et l'on ajoute une certaine quantité d'ammoniaque pure pour redissoudre le précipité.

On dose le formol sur 100 cm³ du distillat, neutralisé avec AzH^3, en ajoutant 25 cm³ de liqueur d'argent ammoniacale, de façon qu'il y en ait un léger excès ; il se précipite de suite une poudre d'argent noire-brune ; on agite, puis laisse au repos 24 heures. On filtre, on lave à l'ammoniaque et à l'eau distillée, on sèche, on calcine et l'on pèse l'argent obtenu.

(216 grammes d'argent correspondent à 30 grammes de formol).

Examen microscopique. — La soie Viscose présente des filaments droits très transparents, sans canal central ; la soie sthénosée présente les mêmes carac-

tères; cependant, les filaments semblent moins épais et se gonflent moins dans l'eau.

Les fils de soie Viscose comme le coton mercerisé, se colorent de suite en bleu par la solution d'iode dans l'iodure de potassium, tandis que les fils de soie sthénosés ne se colorent pas.

Les fibres de Viscose sthénosées, passées à l'eau acidulée d'acide sulfurique, ne se colorent pas à l'iode, tandis que le coton dans les mêmes conditions, se colore en bleu. La nitracellulose ne se colore pas et se comporte comme la soie sthénosée; l'hydrolyse de ces corps cellulosiques est donc plus difficile.

Cotons, pâtes de bois, amidons et fécules sthénosés [1]. — Lorsqu'on soumet les fibres de coton purifiées, la pâte de bois, les amidons ou les fécules, à la réaction d'Eschalier, ces celluloses ou hydrates de

---

[1] Les hydrates de carbone et les celluloses traités par les réactions d'Eschalier, à l'étuve ou en bain plein, absorbent des quantités de formol différentes.

Pour les celluloses, la quantité absorbée est d'autant plus considérable que l'hydratation de ces celluloses est plus forte.

Les hydrocelluloses et les oxycelluloses absorbent une plus grande proportion de formol que les celluloses normales.

Cette propriété peut, jusqu'à un certain point, servir de mesure pour la détermination du degré d'hydratation ou du degré d'hydrolyse des celluloses.

On détermine par une des méthodes indiquées précédemment, la formaldéhyde combinée à la cellulose ou à l'amidon ou on dose dans la liqueur acétonique le formol restant après sthénosage en bain plein; on obtient ainsi des chiffres différents, qui rapportés à 100 grammes de matière traitée, donnent les quantités de formol absorbé ou « *indice formaldéhydique* » des divers amidons ou des diverses celluloses.

carbone acquièrent des propriétés spéciales ; ils deviennent insensibles à l'action du mercerisage et à l'action de l'eau bouillante.

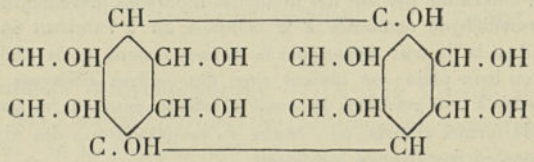
La pâte de bois, qui forme facilement une alcalicellulose avec les lessives de soude à 25° Bé, et qui subit la réaction xanthique pour donner une solution de Viscose assez fluide est, après sthénosage, insensible à l'action des mêmes lessives et elle ne subit plus la réaction xanthique.

Cette pâte est, en quelque sorte, devenue très dure et inattaquable par les réactions de Mercer et de Cross et Bevan ; elle semble parcheminée et tannée.

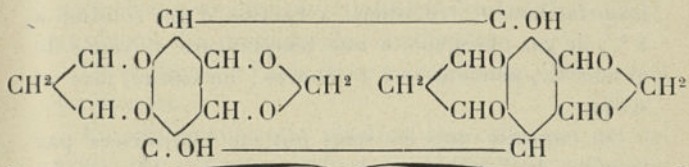
L'action de la formaldéhyde, dans ces conditions, peut engendrer une foule d'applications, comme celles de la préparation des cartons-cuirs et des papiers solides à l'eau. Les *amidons* et les *fécules sthénosés* ne forment plus d'empois par ébullition dans l'eau ; ils sont même devenus inattaquables par la soude caustique en solution concentrée.

Si on envisage ces hydrates de carbone, comme des composés à fonctions alcooliques, on voit qu'il est possible, *par analogie*, d'obtenir leurs formals ou leurs acétals, comme on a obtenu ceux de l'érythrite, de la sorbite, de la mannite... etc.

En adoptant pour la cellulose la formule de Cross et Bevan :



Le formal de cette cellulose serait :



Tétraformal de la cellulose polymérisée en C^{12}.

Action des diverses aldéhydes. — *Le trioxyméthylène, l'hexaméthylènetétramine, les aldéhydes acétique, propylique, etc...; le glyoxal* et les corps pouvant engendrer *des aldéhydes d'acides gras ou des aldéhydes glycoliques, etc...,* peuvent agir sur les celluloses comme le formol lui-même, en donnant des corps analogues aux formals ou aux acétals. Généralement, il faut d'après la réaction d'Eschalier, faire agir ces composés aldéhydiques, en présence d'acides et de déshydratants.

16° ACTIONS DIVERSES

Action de l'oxychlorure de carbone. — L'oxychlorure de carbone (*gaz phosgène*) en dissolution dans le toluène ou dans le benzène, agit comme agent de condensation. On sait que $COCl^2$, comme COH^2, peut former un noyau de condensation autour duquel viennent se grouper plusieurs résidus organiques.

Dans le cas de la cellulose, si on admet la formation d'un composé formal-cellulosique, le chloroformal devrait aussi s'obtenir.

On soumet les soies artificielles, ou les hydracelluloses facilement réactibles, à l'action d'une solution à 5 % de gaz phosgène, à une température moyenne de 20°-30° C., pendant 10 à 12 heures ; on essore, lave et sèche.

On constate que les soies ont été hydrolisées par l'action de l'acide chlorhydrique mis en liberté. *La moindre trace d'humidité décompose l'oxychlorure de carbone et l'acide chlorhydrique formé hydrolyse la cellulose.*

Action de la benzaldéhyde. — *La benzaldéhyde* agit sur les celluloses comme agent de condensation, cette réaction rentre dans la réaction générale des aldéhydes.

Action de l'oxysulfure de carbone. — L'oxysulfure de carbone se comporte à peu près comme l'oxychlorure ; les soies artificielles, soumises à son action dans les mêmes conditions que pour l'oyychlorure, sont attaquées. Les constantes physiques influent sur la réaction.

Action de l'acide cyanhydrique.— On sait qu'une des propriétés générales des aldéhydes est de fixer une molécule d'acide cyanhydrique, en donnant le nitrile de l'oxacide correspondant.

On peut passer du nitrile obtenu, à l'aldéhyde contenant un atome de carbone en plus, en saponifiant et réduisant, par l'amalgame de sodium, la lactone correspondante.

Cette aldéhyde peut, à son tour, subir la même série de transformations, de sorte qu'au moyen de cette

réaction ou peut condenser indéfiniment les aldéhydes, ou hydrates de carbone contenant des fonctions CHO, et obtenir des produits plus condensés.

On a obtenu à l'aide de ce procédé, des aldoses très condensées.

En appliquant cette réaction aux celluloses, on devrait, par analogie, arriver à obtenir des celluloses condensées plus solides et conclure que les celluloses contiennent réellement des groupes aldéhydiques.

Action à froid des acides chlorhydrique ou bromhydrique secs. — Fenton et Gostling ont obtenu, par l'action de ces acides sur la cellulose, de grandes quantités de *chloro ou de bromométhylfurfurol*. Ce fait prouverait que les celluloses sont en relations étroites avec les cétoses-hexoses (galactose, lévulose, sorbose, etc.), qui par les mêmes réactions, donnent ces mêmes composés : (*aldéhyde bromométhylpyromucique*) [1].

---

[1] *Technique Moderne*, p. 182, 1909.

Bibliographie. — A. Charpentier. — *Les Textiles.*
R. Chevastelon. — *Contribution à l'étude des hydrates de carbone.*
Walter Crum. — *On the cotton fibre.*
L. Deschamps. — *Le coton.*
B. Tollens (Trad. Bourgeois). — *Les Hydrates de Carbone.*
Cross et Bevan. — *La Cellulose. Researches on the cellulose.*
Ch. Schwalbe. — *Die Chemie der Cellulose.*

CHAPITRE II

—

GROUPE DES CELLULOSES COMPOSÉES

D'après l'ouvrage de Cross et Bevan [1], *les celluloses composées* peuvent se classer comme il suit :

I. **Lignocelluloses.** — Le type naturel des lignocelluloses est la ***Fibre de jute,*** qui se différencie des celluloses simples par sa teneur plus élevée en carbone : C = 46 à 47 %; H = 6,1 à 5,8 %; O = 47,9 à 47,2 %.

L'hydrolyse acide des lignocelluloses donne, comme celle des oxycelluloses, des quantités notables de *furfurol.*

Dans les lignocelluloses, la cellulose est soit en combinaison soit en mélange avec une matière dénommée *lignone.*

Cette matière réagit avec le chlore ou le brome pour fournir des dérivés halogénés, solubles dans les lessives alcalines et dans l'eau.

On sépare assez facilement la cellulose des lignones, par lessivage dans une solution diluée de soude caus-

---

(1) *La Cellulose. Researches on the cellulose.*

tique, chlorage au chlore gazeux et sulfitation avec une solution à 2 $^0/_0$ de sulfite de soude.

La cellulose ainsi obtenue est blanchie avec les hypochlorites ; elle est constituée par un mélange de deux celluloses, qui se distinguent l'une de l'autre par leur inégale résistance à l'hydrolyse acide.

La plus résistante, qu'on a appelée cellulose α, est une oxycellulose ; l'autre, cellulose β, contient dans sa molécule, le groupe méthoxyle ($O.CH^3$), qu'on a caractérisé par *hydrolyse*, à l'aide de l'acide iodhydrique.

Il se forme de l'iodure de méthyle qu'on peut doser facilement.

La lignocellulose contient environ 30 $^0/_0$ de son poids de *lignone* $C^{19}H^{22}O^9$. Le chlorure de lignone, obtenu par l'action du chlore, donne, par hydrolyse avec l'acide chlorhydrique, du furfurol.

Les lignocelluloses traitées par les hypochlorites, puis par les sulfites, développent une coloration brun-rouge caractéristique.

Cross et Bevan considèrent la lignocellulose comme un composé défini, renfermant des fonctions alcooliques moindres que celles de la cellulose ; ses groupes réactibles OH sont moins nombreux ; les groupes CO, des fonctions aldéhydiques, cétoniques ou acides sont en combinaisons plus ou moins fortes avec les groupes OH. Elle présente les réactions caractéristiques des composés non saturés. Par comparaison avec la cellulose, la lignocellulose est plus avide d'oxygène.

Les produits de décomposition sont constants ; la teneur en cellulose est variable ; ces variations sont dues à l'hydrolyse plus ou moins grande. La lignocellulose renferme une cellulose de propriétés résistantes et un *constituant cellulosique* qui est isolé en même temps

que la cellulose, ou, suivant le traitement dissous, avec la lignone. Ce constituant cellulosique contient des groupes OCH^3 (1,2 %), et possède les propriétés d'une oxycellulose.

Les teneurs en furfurol sont constantes ; il peut d'ailleurs provenir de la cellulose même, de la lignone, ou d'un groupe pentosane.

La présence des groupes OCH^3 est une caractéristique des lignocelluloses. En admettant que ces groupes soient contenus dans la lignone complexe réagissant comme $C^{19}H^{22}O^9$, le % en OCH^3 est de 15,7. Enfin, la teneur en acide acétique est de 3 à 4 %.

Les lignocelluloses peuvent se subdiviser en :

1° Lignocelluloses du bois et des tissus ligneux, analogues à celle du jute. — Par divers procédés, on extrait de ces lignocelluloses, des celluloses normales pures, qu'on dénomme *pâtes de bois*.

Les pâtes de bois servent de matières premières à la fabrication du papier et à la fabrication des soies et textiles artificiels (Viscose).

(Nous résumerons plus loin les divers procédés employés pour fabriquer des pâtes de bois et pour en obtenir des celluloses normales pures.

2° Lignocelluloses des céréales ou pailles. — Elles se différencient de la lignocellulose type du jute, par la facilité avec laquelle les constituants non cellulosiques de la fibre sont hydrolysés.

Leur rendement en cellulose est beaucoup plus faible et l'hydrolyse acide donne de grandes quantités de furfurol.

II. **Pectocelluloses et mucocelluloses.** — La propriété caractéristique de ce groupe, est de former des

hydrates gélatineux ressemblant aux constituants mucilagineux de nombreuses graines, fruits et rhizomes.

Celluloses pectiques. — Elles diffèrent des celluloses normales, par une proportion plus grande d'oxygène et par un caractère acide plus prononcé.

La pectose, substance mère du groupe, est en mélange ou en combinaison avec la cellulose des fruits charnus et des racines (pommes, poires, navets, etc). Elle s'hydrolyse facilement, par ébullition avec les acides, les alcalis ou un ferment (enzyme) la *pectase* et donne de la pectine, dont les solutions se gélatinisent facilement.

Les pectocelluloses se décomposent, par ébullition avec les lessives alcalines diluées, en cellulose pure insoluble et dérivés solubles (pectine, acide métapectique), qui se gélatinisent pendant le traitement alcalin.

Les pectocelluloses, comme *les lignocelluloses*, ne présentent aucune ligne de démarcation absolue. Il existe, comme dans les celluloses simples, une série naturelle continue de ces produits.

Le lin du commerce, les déchets de jute, et diverses fibres cellulosiques naturelles cèdent à une solution alcaline bouillante, des pectines qui se gélatinisent par refroidissement.

Le produit gélatineux est insoluble dans l'alcool.

La ramie, les fibres d'orties, le chanvre et même le coton brut contiennent des composés pectiques associés à la cellulose.

Mucocelluloses. — Comme les pectocelluloses, elles sont constituées par le mélange ou la combinaison de certaines gommes ou mucilages avec la cellulose pure.

On a préparé *les mucilages du coing, du salep, de certaines légumineuses* (amyloïde), *de certains lichens ou mousses* (lichénine), *de certaines algues*, etc.

III. **Adipocelluloses et cutocelluloses.** — Ce troisième groupe de celluloses composées, constitue surtout les tissus protecteurs externes des végétaux.

Ces tissus contiennent en mélange, une certaine variété de produits huileux et cireux.

Le liège, par exemple, est un mélange complexe de ce genre, contenant non seulement des huiles et des cires qu'on peut extraire par l'eau, l'alcool et l'éther, mais encore des tannins et des résidus azotés.

L'analyse immédiate du liège a donné 10 $^0/_0$ de produits solubles dans l'alcool, comprenant :

Alcool phellylique et cires cristallisées, acides gras, acides divers, acide tannique soluble et acide tannique insoluble dans l'eau.

Dans la fibre de lin, ces composés sont associés au tissu cuticulaire. Des déchets de filage du lin ou poussières de sérançoir, extraits par l'alcool et l'éther, ont donné 15 $^0/_0$ de ces matières.

L'éther de pétrole dissout environ 8,4 $^0/_0$ de ces composés cuticulaires.

PREMIÈRE CLASSE

—

LIGNOCELLULOSES

Dans cette classe entrent : 1° *les lignocelluloses du type jute*, analogues à celles des fibres et tissus ligneux, du bois et de certains végétaux ; 2° *les lignocelluloses des pailles.*

La fibre de jute étant le principal type des lignocelluloses, nous étudierons spécialement ses réactions, de façon à caractériser cette classe des celluloses composées.

I. — LIGNOCELLULOSES DU TYPE JUTE. LE JUTE

Le jute, ou Chanvre de Calcutta ou chanvre de l'Hindoustan, est une fibre tirée de la zone libérienne des *Corchorus capsularis et olitorius*, famille des Tiliacées.

Les filaments sont longs, brillants, jaunes ou bruns ; leur diamètre varie ordinairement de 0,01 à 0,025 mil-

limètres. L'épaisseur des parois est irrégulière, et le contour sinueux ; le canal central est large et vide. *L'iode et l'acide sulfurique colorent ces filaments en jaune intense*, c'est un moyen de les différencier des fibres du lin et du chanvre, qui, dans les mêmes conditions, sont colorées en bleu ou en bleu vert.

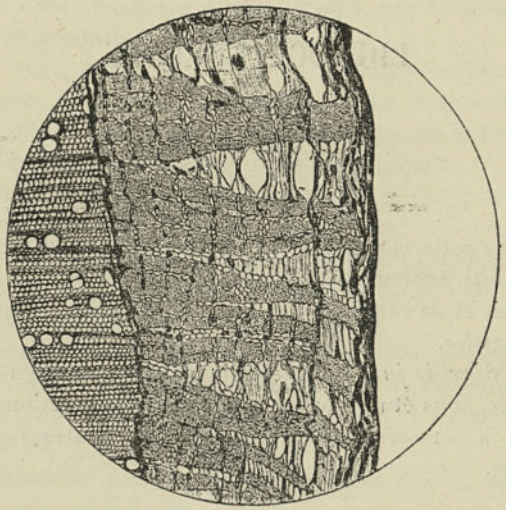


Fig. 6. — Coupe transversale d'une tige de jute (*Corchorus capsularis*). *Vue microscopique* montrant les faisceaux des fibres du liber, en forme de coins, s'étendant du cambium à l'écorce.

Le sulfate d'aniline les colore en jaune foncé. L'action successive de l'acide chromique étendu et de l'acide sulfurique, les colore en bleu. L'ammoniure de cuivre et les lessives caustiques les gonflent légèrement.

La fibre de jute est fortement *lignifiée*, c'est-à-dire que la cellulose s'y trouve à l'état de mélange ou de combinaison avec la *lignine* $C^6H^6O^3$; elle présente une certaine analogie avec la fibre de coton mordancée au

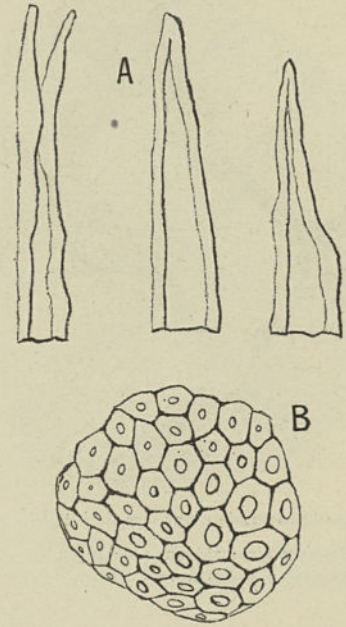


Fig. 7. — Coupes de fibres de jute vues au microscope.
A Coupes longitudinales ; B Coupes transversales. (Canal central assez large).

tanin. (Elle se teint en effet avec les colorants basiques, de la même façon que le coton tannisé).

Lorsqu'on la traite au chlore et au sulfite, elle prend une coloration brun-rouge. Le jute possède la remar-

quable propriété d'absorber le chlore ; dans ces combinaisons chlorées les fibres sont très fortement désagrégées ; les sulfites alcalins enrayent cette désagrégation.

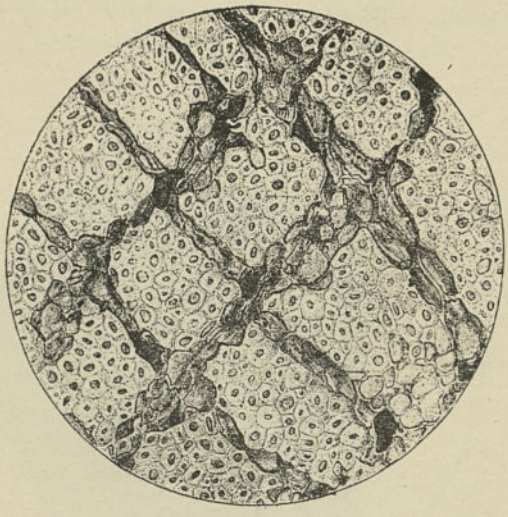


Fig. 8. — Coupe transversale d'une tige de jute (Corchorus capsularis).

Vue microscopique montrant une portion du liber ou tissu fibreux. (On remarquera la forme des fibres du liber et l'épaisseur des parois des cellules).

La composition immédiate des fibres de jute est la suivante :

Cellulose pure	64,24 %
Eau d'humidité ou eau hygroscopique. . .	9,93 »
Cires et graisses	0,39 »
Extrait aqueux	1,03 »
Substance incrustante (bastine et composés pectiques)	24,41 »
Cendres (SiO^2; CaO; P^2O^5; Mn^3O^4). . . .	0,68 »

Leur composition élémentaire :

Carbone	40,8
Hydrogène	6,5
Oxygène	52,7
	100,0

L'analyse immédiate des fibres de jute se conduit à peu près comme celle du coton ou des semences de coton (voir p. 32-34).

Si l'on considère la fibre de jute comme constituée par des mélanges de *celluloses diverses*, et de *non celluloses* (*lignones*), on peut établir sa composition comme il suit :

Parties cellulosiques : 1° *Cellulose* α. — (Résistant aux agents hydrolysants et de blanchiment (chlore et oxydants). Elle est caractérisée par des groupes oxydes et représente surtout *une oxycellulose* ;)

2° *Cellulose* β. — (Attaquée par les agents hydrolysants et oxydants énergiques elle est convertie en dérivés solubles et surtout caractérisée par des groupes méthoxyles ($O . CH^3$).)

Parties non cellulosiques ou Lignines : — 1° *Composés donnant naissance au furfurol* et paraissant dériver de l'oxycellulose. Ils possèdent les configurations des pentoses.

2° *Groupe cétocyclohexène de caractère quinonique*, se combinant facilement avec le chlore et les halogènes en présence de l'eau, pour donner des chlorures ou composés halogénés quinoniques solubles, doués de propriétés et de réactions définies.

3° *Constituants secondaires*, se divisant en :

I. — *Parties non cellulosiques* ou la présence des groupes méthoxyles (OCH^3) est en plus grande proportion que dans la cellulose β.

II. — *Parties non cellulosiques*, où des groupes ($CH^2 — CO$) existent sous forme de chaînes latérales unies aux groupes hexéniques et se séparent, à l'état d'acide acétique, sous l'influence de divers traitements hydrolytiques.

III. — *Parties non cellulosiques* donnant les réactions caractéristiques des pentaglucoses.

Les lignines et les constituants hexèniques réagissent avec le chlore pour former des *chlorures quinoniques solubles*, mais le composé furfurolique n'est pas attaqué.

Si on traite la fibre de jute chlorurée par le sulfite de soude, les chlorures quinoniques se dissolvent et se convertissent en une matière colorante *rouge fuchsine*: (réaction qualitative qui identifie les lignocelluloses).

Les sels d'aniline colorent la fibre, en *jaune d'or foncé*; la *phloroglucine* en *rouge fuschine*.

Le résidu non dissous par l'action du chlore et du sulfite, constitue la cellulose de la fibre (60 à 70 %).

Méthodes de dosage des constituants de la fibre de jute. I. Dosage de l'humidité. — Les fibres de jute sont très hygroscopiques, beaucoup plus que celles du coton ; elles peuvent absorber dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, aux températures ordinaires, jusqu'à 23 % d'humidité.

On détermine l'eau hygroscopique à l'étuve à 100-110° C. Cette humidité varie ordinairement entre 10 et 15 %.

II. **Dosage de la cellulose.** ***I. Méthode par chloruration au chlore gazeux.*** — On pèse 5 grammes de fibres desséchés à l'étuve à 100-110° C.; on les fait bouillir 30 minutes environ, avec une solution de soude caustique à 1 %, en maintenant toujours la lessive au même volume

par addition d'eau distillée. On filtre sur une plaque perforée placée sur un entonnoir, on lave, on exprime l'excès d'eau et on place la matière dans une fiole à fond plat.

On fait passer lentement un courant de chlore pur; une réaction rapide a lieu : la fibre change de couleur et passe du brun au jaune vif, en même temps que le chlore se transforme en acide chlorhydrique. On laisse les fibres environ 1 heure, dans cet atmosphère de chlore gazeux, puis on lave à l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique, on exprime et on place la matière dans une capsule plate.

On la chauffe avec 150 cm^3 d'une solution de sulfite de soude à 2 %, jusqu'à l'ébullition : on verse 3 cm^3 de soude caustique à 10 % et on fait bouillir 5 minutes. La cellulose est alors jetée sur un filtre de toile et lavée à l'eau. Ce premier chlorage est suivi de plusieurs autres de moindre durée.

Quand la fibre est bien blanche, on arrête l'action du chlore par un antichlore (Sulfite ou Bisulfite), comme nous l'avons expliqué ci-dessus; on lave à l'eau, on exprime et termine par des lavages à l'alcool et à l'éther. On sèche à l'étuve et l'on pèse.

Pour enlever les dernières traces de *non-celluloses*, on peut aussi, après le premier chlorage au chlore gazeux, suivi du sulfitage, immerger les fibres dans une solution faible d'hypochlorite neutre (*Chlorozone*) à 1° chlorométrique pendant quelques minutes; on lave, on passe dans une solution étendue de permanganate de potasse à 0,1 % MnO^4K, on lave à nouveau, on égoutte sur filtre et, sur le filtre, on traite par l'acide sulfureux; on lave encore à l'eau, on exprime, lave à l'alcool et à l'éther, sèche et pèse [1].

Nota. — On peut traiter par cette méthode, toutes

---

[1] Dean et Tower. — *J. Am Ch. Soc.*, 1.119, 1907.

les lignocelluloses du type jute : (*bois, sciures de bois, pâtes de bois, papiers*, etc...)

Avec deux ou trois chlorurations on a obtenu comme rendement du traitement des bois suivants :

Aubier de chêne blanc	56,3 %	de cellulose
» de cèdre rouge	42,0 »	»
Cœur de cèdre rouge.	43,0 »	»
» de sapin rouge.	58,9 »	»
Aubier de cerisier	54,7 »	»

(*Pour traiter les bois*, on commence par les faire bouillir dans l'eau et on les râpe légèrement. Les morceaux longs et la poudre fine sont enlevés et l'on utilise surtout la poudre grossière qu'on dessèche à l'étuve).

Mesure du volume de chlore absorbé pendant la chloruration.— Dans la réaction précédente, la lignone se combine avec le chlore, pour donner une lignone chlorurée, de composition définie : $C^{19}H^{18}O^{9}Cl^{11}$, soluble dans l'eau et éliminée par les lavages.

Cette lignone chlorurée contient un chlorure quinonique allié au *mairogallol* $C^{18}H^{7}O^{10}Cl^{11}$ et au *leucogallol* (produits de chloruration du pyrogallol).

La combinaison avec le chlore est accompagnée d'une hydratation moléculaire :

On prépare la fibre en la lessivant, au préalable, plusieurs fois avec une solution alcaline à 1 % NaOH. On lave à l'eau et à l'acide acétique dilué; on rince à l'eau et on sèche à l'étuve. On a *la perte de poids due au traitement alcalin.*

Un poids déterminé de la fibre desséchée à l'étuve (1 à 2 grammes), est introduit dans une ampoule de verre mince, qu'on scelle à la lampe. On place cette ampoule

dans une fiole de 250 cm³, préalablement remplie de chlore gazeux. On lute la fiole avec un bouchon percé, dans lequel passe un tube recourbé qu'on met en communication avec un appareil à mesurer les gaz qui permettra de constater, ultérieurement, le vide formé.

Toutes les parties de l'appareil étant amenées à une température constante, on brise contre les parois de la fiole l'ampoule contenant la fibre. Le chlore s'absorbe rapidement et on peut observer la quantité absorbée. Si l'on se sert d'un appareil semblable au *nitromètre de Lunge*, on commence par l'ajuster à sa marque extrême, c'est-à-dire lorsqu'il est plein d'air. A mesure que le volume du gaz diminue dans la fiole à réaction, on ajuste les niveaux liquides dans l'appareil à mesurer. La réaction est terminée lorsqu'on n'observe plus aucune absorption, dans un délai de 10 minutes. Un robinet intercalé entre la fiole à réaction et le vase mesureur, permet d'isoler ce dernier après chaque observation du volume.

On corrige le volume, observé dans les conditions de l'expérience, en le ramenant à 0° C. et a 760 mm. et en tenant compte de l'humidité et l'on réduit ce nombre corrigé en poids de chlore ; on trouve généralement un chiffre correspondant à 16 à 17 % de celui de la fibre.

Dosage contrôle de l'acide chlorhydrique formé. — Le chlorure quinonique formé dans cette réaction est légèrement soluble dans l'eau, mais presque insoluble dans une solution de sel marin à 20 % NaCl. On peut donc enlever l'acide chlorhydrique en lavant la fibre chlorurée avec une solution de sel pur. La fiole à réaction étant séparée, on verse la solution saline le long des parois, et on répète, une ou deux fois, ce lavage de la fibre et de la fiole. Le reste du chlore peut être enlevé, en faisant passer un courant d'air pendant 1 ou 2 minutes à travers la solution qu'on traite finalement par une liqueur alcaline normale.

Le chlore converti en HCl, représente dans le cas du jute,

environ la moitié de la quantité totale qui a pris part à la réaction, c'est-à-dire 8 à 8,5 %.

Le chlore en combinaison avec la fibre chlorurée, peut être dosé directement par l'une des méthodes suivantes :

On dissous le produit chloruré dans une solution de soude caustique qui le décompose en grande partie. La solution et les eaux de lavages sont, après filtration, évaporées à siccité dans une capsule en fer. On chauffe à 200-300° C. pour obtenir du chlorure de sodium. Ce chlorure dissous dans l'eau, est alors dosé à l'état de AgCl.

La cellulose peut être isolée par le procédé ordinaire, en faisant bouillir la matière solide restée sur le filtre avec une solution de sulfite de sodium.

2. Méthode par cromuration à l'eau de brome. — Cette méthode est analogue à *la chloruration*, mais il faut alterner plusieurs fois les traitements à l'eau de brome à froid et aux lessives alcalines à chaud. Le rendement en cellulose est de 2 à 3 % inférieur à celui obtenu par la méthode précédente.

(Cette différence est due à l'oxydation et à l'hydrolyse simultanée de la β cellulose. Au lieu de 80 % de cellulose obtenue dans la chloruration de la fibre de jute, on n'en obtient environ que 75 %, par la bromuration).

3. Méthode par l'acide nitrique et le chlorate de potasse. — On fait digérer les fibres 10 à 15 jours dans de l'acide nitrique de densité 1,10, contenant 0,5 à 0,8 % (du poids de la fibre), de chlorate de potasse en dissolution. La lignone est attaquée par les oxydes de l'azote et du chlore et convertie en dérivés solubles. La β cellulose est aussi fortement oxydée et l'action s'étend même à l'α cellulose, plus résistante.

Les résidus de la lignone sont éliminés par ébullition de la fibre lavée, avec de l'ammoniaque diluée.

(Ce procédé a été abandonné à cause de son faible rendement).

4. Méthode par l'acide nitrique étendu. — On fait digérer les fibres dans l'acide nitrique à 5-10 % AzO^3H, à 60° C. La lignone est solubilisée en même temps que la β cellulose; seule l'α cellulose résiste à ce traitement et peut être pesée.

(Les rendements en cellulose sont de 63 à 65 % de la fibre de jute).

R. Dmochowski et B. Tollens, dans (*J. f. Landw.* 58, p. 1, 1910), donnent la méthode suivante, pour le dosage de la cellulose dans les fibres végétales, à l'aide de l'acide nitrique :

On sépare la fibre brute suivant le procédé de Henneberg-Weender puis on la traite par l'acide nitrique.

Le résidu insoluble dans l'acide sulfurique, la potasse et l'eau, est placé dans un creuset de Gooch, muni d'amiante, puis essoré à la trompe; le contenu du creuset est placé dans un *becher* et traité par 25-40 cm³ d'AzO^3H de densité 1,15. Le mélange est chauffé et agité pendant 1 heure au bain-marie à 80° C. Après avoir enlevé le liquide, on fait bouillir le résidu avec de l'eau, jusqu'à ce que la couleur jaune ait à peu près disparu.

Dans le cas de substances riches en *lignines*, le résidu est ensuite chauffé 1/2 heure au bain-marie avec 2 % d'ammoniaque, essoré et bouilli deux fois avec de l'eau. Le résidu est finalement recueilli sur un creuset de Gooch, lavé 1/4 d'heure ou 1/2 heure à l'alcool et à l'éther; enfin, la cellulose est pesée. Comme celle-ci est légèrement attaquée pendant les opérations, on ajoute 1,1 au résultat.

(Cette méthode donne des résultats suffisamment exacts avec la cellulose au sulfite, la pulpe de bois .. etc.; les résultats concordent avec ceux du procédé de Cross et Bevan).

5. Méthodes au sulfite et au bisulfite. — Les fibres sont chauffées avec 5 fois leur poids de sulfite ou de bisulfite de soude, contenant 3 % de SO^2. Le maximum de température nécessaire pour le sulfite est de 180° C. ; pour le bisulfite, de 160° C. La durée totale de la digestion est de 6 à 8 heures ; après ce temps, on filtre, on lave le résidu à l'eau chaude et on le purifie par un traitement à l'hypochlorite ou au permanganate dilué. (Les rendements en cellulose sont de 60 à 65 % d'α cellulose).

En résumé, c'est la méthode dite : *de chloruration* qui donne, comme dosage, le rendement maximum en cellulose ; les autres méthodes attaquent plus ou moins la β cellulose [1].

A côté de ces procédés de purification donnant surtout une cellulose normale, nous devons parler du Blanchiment industriel du jute, qui tient compte des observations signalées plus haut et donne une matière blanchie, non désagrégée, aussi solide et aussi résistante qu'à l'état brut.

BLANCHIMENT INDUSTRIEL DU JUTE

Les fibres de jute demandent des traitements modérés, si l'on ne veut pas désagréger *la matière ligneuse* qui les retient unies. Celle-ci se ramollit par l'humidité et la résistance des filaments diminue ; mais ces derniers regagnent, en séchant, leur ténacité primitive.

---

[1] Scheunert et Loetsch. — (*Z. physiolog. Chem*, p. 219, 1910). Remarques sur le dosage de la cellulose par la méthode de Lange modifiée par Simon et Lohrich.

Les fibres de jute se mouillent instantanément dans l'eau ; c'est un avantage sur les fibres de coton qui simplifie les opérations de blanchiment au cours desquelles il faut *éviter l'action du chlore à l'état gazeux qui donnerait des chlorures lignomiques solubles et désagrégerait les fibres.* On doit décolorer *uniquement par l'oxygène ou l'action réductrice de divers autres agents.*

Dans *le blanchiment industriel*, on doit chercher à obtenir un rendement *en matière blanche* supérieur à ceux obtenus dans les méthodes de dosage. Il est donc nécessaire de faire choix d'une méthode ne dissolvant pas les β celluloses ni même certains constituants non cellulosiques.

Il faut, d'autre part, que les fils ou tissus traités conservent leur résistance et que le blanc soit économiquement obtenu.

M. F. Beltzer a poursuivi des recherches, à ce sujet[1].

Les méthodes de blanchiment par *l'oxygène* (eau oxygénée, peroxyde de sodium, perborates, chlorozone, hypochlorites, etc...) et par *les réducteurs énergiques* (bisulfites, hydrosulfites, Blankit, etc...) donnent des résultats préférables à la chloruration. Voici un procédé qui a fourni les meilleurs résultats :

1° Les fils ou tissus sont passés ou foulardés 1 ou 2 heures dans un bain d'hypochlorite de chaux ou de soude à 1°,5 ou 2° chlorométriques, à la température de 30 à 40° C. au maximum, sans acide.

---

(1) Francis. J. G. Beltzer. — (*Bull.*, p. 294-300 ; 361-367). Études sur le Blanchiment industriel du jute et des textiles lignocellulosiques.

(On emploie avantageusement *le chlorozone*, qui est un hypochlorite neutre très actif).

Dans cette opération, c'est surtout l'oxygène de l'hypochlorite qui agit, puisque on évite de mettre le chlore en liberté par un acide, de façon à ne pas provoquer la chloruration, qui, nous l'avons vu, détruirait la solidité du tissu, en dissolvant les lignines. Il faut travailler en bain neutre ou même alcalin. La matière organique lignocellulosique décompose l'hypochlorite et s'empare de l'oxygène.

2° Les pièces, exprimées au rouleau, sont ensuite foulardées dans un bain de peroxyde de sodium ou *d'eau oxygénée* rendue alcaline par la soude ou l'ammoniaque.

Le bain est monté avec 3 ou 5 grammes de Na^2O^2 par litre d'eau douce ou avec de l'eau oxygénée à 1 volume, alcalinisée avec 3 grammes de soude ou d'ammoniaque par litre.

On passe les pièces à froid pendant 1 heure, puis on élève peu à peu la température jusqu'à 40° C. au maximum. Le blanc se régularise et s'unit peu à peu; on travaille en totalité 2 ou 3 heures sur ce bain.

Dans ce fourladage en eau oxygénée alcaline, l'hypochlorite qui imprègne le tissu est complètement décomposé en oxygène qui, naissant, se dégage directement sur la fibre et contribue à son blanchiment :

$$ClONa + Na^2O^2 + H^2O = NaCl + 2\,NaOH + 2\,.\,O.$$

3° On rince les tissus à l'eau tiède, on les exprime et on les immerge dans un *bain de bisulfite de soude, acidulé avec de l'acide oxalique.*

Ce bain est monté avec 10 litres de bisulfite de soude du commerce à 30° $B_é$, et 0 kilog., 500 d'acide oxalique cristallisé, pour 100 litres d'eau douce.

Le trempage dure 8 à 10 heures, à la température de 70° à 80° C.

Les tissus sortant des bains sont *blanc crème*, on les rince

à grande eau, on azure facultativement et on sèche à l'air.

Pour obtenir un *blanc poussé*, on peut répéter ces opérations avec des bains de concentration moitié moindre (à 30° C. au maximum), ou bien ou donne un bain final avec de *l'hydrosulfite de soude* B. A. S. F., *Blankit*.

Les pièces, rincées à fond sur le bisulfite, sont exprimées et immergées, pendant 12 ou 24 heures, à froid, dans un bain monté avec 5 ou 10 grammes de *Blankit* par litre.

Après ce temps, on lève, on rince à l'eau douce et, finalement, on passe en bain d'acide oxalique (0 gr., 5 $C^2O^4H^2$ par litre d'eau distillée). On azure facultativement, on exprime et on sèche à l'air.

(Il est nécessaire d'effectuer des rinçages à fond sur l'hydrosulfite d'éviter la précipitation de soufre qui jaunirait les tissus).

Au cours de ces traitements, le jute perd environ 8 % de son poids mais sa résistance est conservée. Il est évident qu'on peut modifier les opérations au point de vue économique, mais il faudra toujours éviter l'hydrolyse ou la chloruration, qui désagrégeraient les fibres, par suite de leur action dissolvante sur les lignines ou sur la cellulose β ; on y parvient en supprimant les passages en acides minéraux étendus de telle sorte qu'à aucun moment, il ne puisse se produire un dégagement de chlore.

Remarque. — On peut employer des procédés analogues pour le blanchiment des bois et des fibres de bois.

III. **Dosage des non-celluloses.** — Nous avons indiqué au chapitre : *Oxycelluloses*, p. 177-183, la détermination *de l'indice furfuraldéhydique* des constituants oxycellulosiques. *Le volume de chlore qui dis-*

paraît dans la chloruration, nous a également donné un indice des constituants lignoniques ou cétocyclohexéniques, de caractères quinoniques.

Nous devons maintenant étudier les dosages des constituants secondaires contenant les groupes méthoxyles (OCH^3) et acétiques ($CO . CH^2$).

Dosage des groupes méthoxylés (OCH^3). — On fait bouillir les fibres avec de l'acide iodhydrique ; on lave l'iodure de méthyle obtenu et on le fait passer dans une solution alcoolique de nitrate d'argent, avec lequel il réagit pour donner de l'iodure d'argent, en même temps qu'un courant d'acide carbonique circule à travers tout l'appareil, de manière que l'iodure de méthyle puisse être continuellement entrainé et quantitativement décomposé.

Pour calculer le méthoxyl à partir de l'iodure d'argent, on remarquera que (AgI) est équivalent à (OCH^3).

Dosage des groupes acétiques ($CO . CH^2$). — Un poids donné de fibres est mis à digérer, pendant 5 à 6 heures à 90° C. au Soxhlet, dans une fiole avec 4 fois son poids d'acide nitrique dilué à 5 % AzO^3H. Lorsque la lignone est complètement désagrégée, on décante la solution acide et on lave le résidu fibreux à l'eau chaude.

On traite ensuite ce résidu avec 5 % du poids de la fibre de CO^3Na^2 dissous dans très peu d'eau pour compléter la séparation des dérivés lignoniques.

La solution et les eaux de lavage sont ajoutés au liquide acide primitif. On élimine l'éxès d'acide nitrique, en ajoutant un peu d'acide sulfurique et du fer métallique. On fait bouillir au Soxhlet, on ajoute de l'urée, et l'on distille avec un léger excès d'acide sulfurique.

(Pour chasser complètement l'acide acétique, on répète la distillation plusieurs fois en remplaçant l'eau qui distille).

On étend le distillat avec de l'eau pour faire un volume déterminé, on s'assure qu'il ne contient ni acide nitreux ni acide nitrique et, si ces acides sont absents, on peut titrer

l'acidité que l'on considère comme représentant l'acide acétique.

Dans le cas contraire, il faudrait, pour éliminer les acides de l'azote :

Acidifier le distillat avec SO^4H^2, le traiter par un couple cuivre-zinc, décanter et distiller à nouveau avec un excès de SO^4H^2.

Remarque. — Comme dans certains cas d'autres acides volatils peuvent se former, on doit essayer qualitativement le liquide distillé pour s'assurer qu'il contient *uniquement de l'acide acétique*. S'il contenait de l'acide formique par exemple, il faudrait redistiller une portion du liquide sur de l'acide chromique et titrer à nouveau.

On pourrait aussi diviser le distillat en deux parties, titrer sur l'une l'acidité totale, dans l'autre doser l'acide formique par l'argent et déduire de l'acidité totale la proportion correspondant à l'acide formique trouvé.

Les combinaisons de la fibre de jute ou des lignocelluloses avec l'eau donnent des hydrates lignocellulosiques analogues aux hydrates cellulosiques.

La fibre se dissout dans la solution aqueuse concentrée de chlorure de zinc, dans la solution $ZnCl^2 + HCl$, dans les solutions cuproammoniacales, etc...

De ces solutions, on peut précipiter la lignocellulose à l'état d'hydrate gélatineux, par l'eau ou par un acide, mais la précipitation est incomplète, et suivant les cas, il reste en solution 12 à 25 % de matière en solution.

LES BOIS ET LES FIBRES LIGNEUSES

Les bois constituent la partie *sous-corticale* des troncs, des branches et des racines des végétaux arborescents.

On sait qu'il existe entre les diverses essences de bois des différences de caractéristiques (dureté, densité, humidité, etc...), qui dépendent de leur composition chimique et de la structure de leurs fibres et de leurs cellules.

Les conifères, par exemple, contiennent des résines ; *les bois des arbres à feuilles* des matières extractives diverses : tanins, gommes, etc.

On peut partager les bois en deux catégories : *bois durs* et *bois tendres*.

La première contient les bois d'ébène, de chêne, d'orme, de hêtre, de noyer, de poirier, de prunier, de châtaignier, de frêne, de cornouiller, de bouleau, etc...

La seconde contient les bois de pin, de sapin, de tilleul, de peuplier, de saule, de sureau, etc... chez lesquels *la matière incrustante ou lignine* forme, avec la cellulose, environ les 96/100e du tissu ligneux sec.

Dans les bois durs, la lignone est plus abondante et le cœur en contient plus que l'aubier.

Cette matière incrustante est dure et cassante ; c'est à sa prédominance plus ou moins grande par rapport à la cellulose, qu'il faut attribuer la dureté et la densité du ligneux sec.

Au point de vue de l'extraction de la cellulose ou de la pâte de bois, il y a lieu de faire une sélection entre les diverses essences ; on choisit surtout les bois de sapin et on traite plutôt le cœur de l'arbre.

Parmi les éléments de structure des bois, on distingue : *les vaisseaux*, *les cellules* et *le tissu médullaire*, qui forment ensemble *le tissu ligneux*, qu'on ne peut caractériser chimiquement.

Les vaisseaux sont en général plus résistants à l'action des acides concentrés non oxydants (HCl et SO^4H^2).

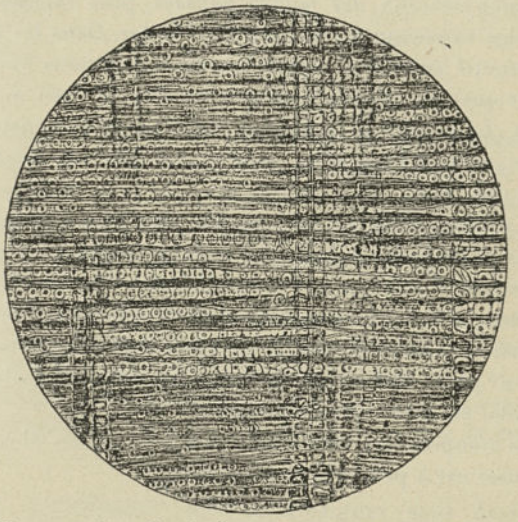


Fig. 9. — Coupe longitudinale d'une tige de bois de sapin. (Pinus sylvestris.)

Vue microscopique montrant le tissu formé principalement de trachéides caractéristiques avec des cavités, le tout se croisant avec les rayons médullaires.

Des sections de racines charnues par exemple, traitées alternativement par la potasse diluée et l'acide chlorhydrique concentré pendant 2 ou 3 jours, sont désagrégées. Le tissu cellulaire a complètement disparu, mais les vaisseaux survivent, isolés de ce tissu avec lequel ils faisaient corps.

Cependant les tissus âgés, ne permettent pas d'observer cette différence ; les trois éléments de leur structure sont également attaqués par les traitements hydrolytisants.

Avec les oxydants, on observe les mêmes phénomènes. Une solution de CrO^3 à 20 $^0/_0$, attaque le tissu parenchymateux *des jeunes pousses*, plus rapidement que les vaisseaux qu'on peut ainsi isoler. *Dans les bois*, ce réactif semble attaquer les vaisseaux plus rapidement que les cellules ligneuses ou que le tissu médullaire. *Le réactif de Schultze* ($AzO^3H + ClO^3K$) attaque aussi, suivant l'âge et les variétés, les éléments de structure des bois.

L'aubier, dans ce cas, paraît plus résistant que le cœur et les bois tendres plus résistants que les durs.

Le tissu fondamental des bois, c'est-à-dire les cellules débarrassées des résines, tanins, gommes, cires, graisses, matières colorantes, etc..., se compose de substances qu'on peut dédoubler, par des traitements hydrolytisants, en composés immédiats.

La composition immédiate des bois et des fibres ligneuses est à peu près la suivante :

Composants	Chêne	Sapin	Peuplier
Cellulose pure	39,47	53,27	62,77
Eau d'humidité ou eau hygroscopique	13,12	12,87	12,10
Résines.	0,91	1,63	1,37
Extrait aqueux	12,20	4,05	2,88
Non celluloses — Substances incrustantes	34,30	28,18	20,88

La composition élémentaire :

Eléments	Chêne	Sapin	Peuplier
Carbone	50,64	50,36	50,31
Hydrogène	6,03	5,92	6,32
Oxygène	42,05	43,67	42,39
Azote	1,28	0,05	0,98
Cendres	0,37	0,28	0,29

Analyse immédiate des bois et des fibres ligneuses. — Elle s'opère comme nous l'avons vu, par chloruration pour isoler la cellulose; on peut employer la méthode générale indiquée pour *les semences de coton*, pour doser les autres éléments (p. 34).

Les bois desséchés et râpés finement, sont d'abord purifiés par un traitement à l'alcool-éther au Soxhlet qui donne une perte d'environ 4 %, puis traités par l'eau et des solutions alcalines diluées (perte d'environ 10 %). Le résidu ou lignocellulose est alors chloruré pour obtenir la cellulose.

Les constituants non cellulosiques sont évalués comme nous l'avons vu plus haut :

1° **Par la détermination de l'indice furfuraldéhydique, pour l'évaluation des oxycelluloses ou groupes oxydes.** — Les bois durs comme le Bouleau, le Chêne et le Hêtre, donnent des rendements respectifs en furfurol de 13,7, 10,7 et 12,6 %, tandis que les bois tendres comme le Sapin, donnent des rendements plus faibles (5 % en moyenne).

Ces chiffres correspondent environ à une proportion de 18 à 24 % en constituants donnant le furfurol (dans la

plupart des bois durs) ; ces constituants sont plus faibles dans les bois des conifères et varient de 6 à 9 %. Avec l'âge, la lignification s'accentue et les celluloses se tranforment en lignocelluloses.

2° **Par la détermination des groupes méthoxylés** (OCH^3). — *La formation des groupes méthoxylés* est aussi un caractère essentiel de la lignification ; elle a lieu d'une façon uniforme pour un grand nombre de tissus ligneux et leur proportion peut servir à évaluer les lignocelluloses de bois, contenues dans un mélange fibreux quelconque, par exemple à *déterminer la proportion de pâte de bois mécanique contenue dans les papiers.*

On constate, dans les bois, une légère augmentation progressive du méthoxyl, avec l'âge ; la proportion est plus élevée dans les branches que dans la tige ; c'est un constituant véritablement lignocellulosique.

Le Bouleau, le Chêne et le Hêtre contiennent respectivement : 2,57, 2,86 et 3,02 % de (CH^3) ; le Pin et le Sapin en contiennent 2,05 à 2,59 % ; le Jute, le Chanvre et la Ramie : 1,87, 0,29 et 0,07 %. Les celluloses pures normales comme le coton et le papier à filtrer suédois n'en contiennent pas.

3° **Par la détermination des résidus acétiques** ($CO.CH^2$). — Les réactions suivantes peuvent donner de l'acide acétique :

I. *Hydrolyse alcaline.* — En traitant les bois par des lessives diluées, on obtient des solutions contenant de l'acétate de sodium qu'on distille avec de l'acide sulfurique pour doser l'acide acétique dont la proportion s'élève, dans le Hêtre, à 7 et 8 % du bois.

II. *Hydrolyse acide.* — On dissout la substance ligneuse dans l'acide sulfurique concentré ; on dilue avec de l'eau et on distille. L'acide acétique est dosé dans le distillat.

III. *Oxydation acide.* — Le bois en copeaux ou en poudre est oxydé avec un mélange d'acide sulfurique normal et

d'acide chromique. La solution distillée, donne 5 à 6 % d'acide acétique, du poids du bois.

Avec l'acide nitrique étendu (10 % AzO^3H), on obtient des quantités plus élevées (10 à 15 %).

IV. *Oxydation alcaline.* — En décomposant les bois par les hydrates alcalins à 200-300° C., on obtient le rendement maximum. La quantité de $C^2H^4O^2$ obtenue est de 30 à 40 %; On obtient en même temps de grandes quantités d'acide oxalique.

V. *Distillation du bois.* — La carbonisation des bois en vase clos, donnent des quantités variables d'acide acétique [1].

(Les celluloses des bois de bouleau et de pin, isolées par le réactif de Schultze, donnent par distillation à 150°-300°, dans des vases en verre, 6,2 et 5 % d'acide acétique.)

Remarque. — *La formation du résidu acétique* est une caractéristique de la lignification; il se produit en même temps que les *composés producteurs du furfurol*; le pourcentage des *pentosanes du bois* est à peu près égal à cinq fois la quantité d'acide acétique obtenu par simple hydrolyse.

Dans la fibre de jute, la production du furfurol est plus petite; elle correspond a une proportion plus faible de résidu acétique. La formation de ces constituants augmente avec l'âge; ce fait s'accorde avec leur origine commune.

Les oxycelluloses et notamment les *celluloses des pailles*, donnent des rendements considérables en acide

---

[1] Voir *La Chimie Industrielle Moderne*, t. I, p. 443. Tableau des quantités d'acide acétique et de charbon de bois fournis par la distillation de 1 kilog. de diverses essences de bois.

acétique et en furfurol, par ébullition avec SO^4H^2 à 10 %. Le rendement maximum s'obtient en dissolvant à froid l'oxycellulose dans l'acide concentré, diluant et distillant.

A côté des résidus acétiques, il semble exister un noyau *dihydroacétique*, qui serait la source du rendement en acide acétique sous l'action de l'acide nitrique dilué.

4° **Par la détermination du volume de chlore qui disparaît dans la chloruration et par le dosage de l'acide chlorhydrique formé.** — Nous donnons ci-dessous les résultats comparatifs effectués sur trois essences de bois :

Résidu du traitement avec une lessive à 1 % 2OH	Bouleau	Hêtre	Pin
Lignocellulose % du bois desséché .	87,5	82	89
Chlore, disparu ou combiné, en % de lignocellulose	7,0	7,5	7,5
Acidité après chloruration, calculée en HCl	15,0	19,5	23,5
Cellulose % de lignocellulose. . . .	72,5	65,0	72,0

Ces résultats tendent à confirmer l'analogie des *lignocelluloses des bois* avec *la lignocellulose type du jute;* il semble cependant que la proportion des groupes OH soit moindre que dans celle du jute.

(Le rendement maximum en nitrate de cellulose est en effet plus faible avec les bois qu'avec le jute).

En nitrant comparativement : 1° *du bois brut*; 2° *le même bois, purifié par ébullition avec une solution alcaline diluée*, et 3° *du jute ordinaire*, on obtient respectivement (après 5 minutes de contact dans un mé-

lange à volumes égaux de SO^4H^2 à 66° B^é et AzO^3H ($d = 1,43$) en excès), les rendements suivants :

Bois brut nitré	108,8 %
Bois purifié nitré	123,8 »
Jute nitré.	145 »

(Ce dernier nitrate est plus résistant à l'action ultérieure du mélange acide).

La lignification, d'après ces résultats, serait une condensation ou éthérification des groupes OH ; ces groupes seraient en proportion moindre dans les fibres les plus lignifiées.

Les bois montrent une résistance plus considérable que le jute à l'action des dissolvants de la cellulose et, notamment, à la réaction xanthique qui ne les attaque qu'après une longue digestion.

Les lignocelluloses (purifiées avec les lessives caustiques) traitées par le réactif de Schweitzer, pour déplacer la cellulose qui se dissout, laissent *un résidu*. Ce résidu, traité à l'ébullition par HCl dilué et de nouveau mis à digérer avec la liqueur cuproammonique pour dissoudre la paracellulose, laisse *un nouveau résidu* : *la Vasculose*. Cette vasculose constitue *la partie insoluble* des lignocelluloses dans les solvants ordinaires de la cellulose.

Ainsi traitée, *les lignocelluloses des bois*, donnent les résultats suivants :

Bois	Cellulose	Paracellulose	Vasculose
Chêne	27,05	42,90	30,05
Peuplier	34.10	45,95	19.95

Essais qualitatifs des bois contenant des matières tannantes. — Beaucoup d'essences de bois contiennent des tanins de diverses sortes ; il est utile de pouvoir apprécier la nature de ces substances extractives et nous donnons ci-dessous certaines réactions caractéristiques permettant d'en déterminer quelques unes.

(On opère généralement sur une infusion à 10 gr. de bois pulvérisé pour 1.000 cm^3 d'eau distillée).

1. Réactions de l'eau de brôme. — Dans 2 à 3 cm^3 de l'infusion on ajoute goutte à goutte du réactif jusqu'à ce que la liqueur sente fortement le brôme :

1° Il se forme un précipité floconneux, variant du jaune au brun : **Catéchine** ;

2° Le précipité est faible et se forme lentement ou il est cristallin et ne se voit que difficilement.

2. Réactions de l'acide nitreux. — A 10 cm^3 environ de l'infusion, dans une capsule de porcelaine, on ajoute un léger excès de nitrite de potasse ou de soude, et 3 à 5 gouttes d'acide sulfurique ou chlorhydrique décinormal (10 grammes SO^4H^2 pour 1.000 cm^3 H^2O); on obtient :

1° Coloration instantanée *rose vermillon* passant au *rouge pourpre* et finalement au *bleu indigo foncé* ;

2° Coloration finale *verte* ou *brune* **Sumac** ;

3° Quelquefois, une coloration ou un précipité jaune-brun.

3. Réactions du sulfate double de fer et d'ammoniaque. — On ajoute avec précaution dans l'infusion une solution d'alun de fer à 10 grammes par litre ; la coloration que l'on obtient au début doit être considérée comme la caractéristique.

Bleu foncé, elle indique la présence du *groupe de l'acide pyrogallique* ;

Vert foncé, celle du *groupe de la catéchine*.

L'absence de toute coloration caractérise le *groupe de la phloroglucine*.

En présence d'un excès de fer, la coloration passe rapidement au brun ou à l'olive foncé, probablement par suite d'une oxydation ou d'une décomposition du tanin.

4. Réactions du sulfate de cuivre ammoniacal. — On se sert d'une solution de sulfate de cuivre à 10 grammes par litre à laquelle on ajoute un excès d'ammoniaque. On verse le réactif avec précaution dans l'infusion du bois :

Il se forme un précipité, on ajoute un excès d'ammoniaque, et la liqueur se colore.

Si le précipité reste insoluble, on a affaire aux tanins *dérivés de l'acide gallotannique* ou renfermant de *l'acide protocatéchique* ;

Si le précipité se redissout et si la solution s'est colorée en brun verdâtre ou en brun rougeâtre au début, coloration qui finalement passe au vert ou au rouge violacée, on a affaire aux écorces du groupe *Hemlock* ou aux écorces de de *pin* ou de *gambier*.

5. Réactions du chlorure stanneux. — On se sert d'une solution concentrée de protochlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique.

On ajoute 10 cm³ du réactif à une décoction de bois contenue dans une capsule de porcelaine et l'on attend 10 minutes.

Une coloration rose très nette caractérise les écorces de *conifères*, mimosas, mélèzes... etc).

(Si l'on plonge dans le réactif, un petit fragment de ces bois, la coloration apparaît instantanément).

6. Réactions des copeaux de bois de sapin sur l'acide chlorhydrique. — Si l'on imbibe un copeau de bois de sapin avec une infusion du bois à essayer, et qu'on

le plonge ensuite dans l'acide chlorhydrique, on obtient une coloration rouge-clair ou violette du copeau en présence du *cachou*, du *gambier* et de quelques essences analogues ;

Une coloration faible indique la présence de *phloroglucine*.

7. Réactions du sulfite de sodium. — On place un cristal de sulfite de sodium dans une soucoupe et on l'imbibe avec quelques gouttes de l'infusion du bois à essayer.

Avec *le Valonea*, on obtient une coloration rouge vif. (D'autres essences donnent aussi cette coloration, indice de tanins solubles).

8. Réactions de l'acide sulfurique concentré. — On mouille un tube à essai, avec l'infusion du bois à essayer ; en ayant soin de l'incliner, on verse avec précaution de l'acide sulfurique concentré le long de ses parois, de façon que l'acide forme une couche au-dessous de la solution. On note la coloration que présente la surface de séparation des deux liquides puis on agite le mélange et on étend d'eau.

La plupart des essences de bois à tanin donnent une teinte variant du rouge cramoisi au rouge pourpre.

La liqueur diluée est d'un rose altéré par des précipités bruns dus à l'action de la chaleur ou donne simplement des teintes jaunes ou brunes.

9. Réactions de l'eau de chaux. — On opère dans une capsule de porcelaine et ce réactif est des plus utiles en raison des colorations très variées qu'il fournit avec les diverses essences de bois.

Nous donnons ci-contre, un tableau des réactions colorées, obtenues en traitant diverses essences de bois à tanins, par les réactifs que nous venons d'indiquer.

Tableau des réactions colorées des bois

Réactifs	Bois et Extraits		
	Cachou	Thaum Leaf	Turwar
Eau de chaux	Précipité rouge lent à se transformer	Pas de précipité	Précipité rougeâtre
Acide nitreux	Rien la couleur fonce	Rien la couleur fonce	Rien la couleur fonce
Alun de fer	Noir-verdâtre	Noir-olive	Noir-verdâtre
Sulfate de cuivre AzH^3	Précipité soluble rouge-violet	Soluble brun	Soluble violet-rouge
Copeau de sapin HCl	Rouge-violet foncé	Rien	Simples traces
Sulfite de sodium	Rougit légèrement	Rien	Coloration rose
Protochlorure d'étain	Rien	Rien	Rien
Acide sulfurique	Coloration brun-rougâtre	Rose (solution étendue)	Cramoisi

Tableau des réactions colorées des bois (suite)

Réactifs	Bois et Extraits		
	Gambier	Tengah	Acacia
Eau de chaux	Précipité rougeâtre	Rouge clair	Brun foncé
Acide nitreux	Rien la couleur fonce	Rien la couleur fonce	Rien
Alun de fer	Noir-verdâtre	Noir-verdâtre	Noir-verdâtre
Sulfate de cuivre AzH^3	Soluble violet-rouge	Rouge-violet	Rouge-violet
Copeau de sapin HCl	Rien	Rien	Violette lente à se former
Sulfite de sodium	Coloration lègère	Coloration légère	Coloration légère
Protochlorure d'étain	Rien	Rose	Rose
Acide sulfurique	Rose (solution étendue)	Cramoisi	Rose (solution étendue)

Tableau des réactions colorées des bois (suite)

Réactifs	Bois et Extraits		
	Gambier	Purim Bost	Coco
Eau de chaux	Pas de précipité	Jaune-clair	Jaune-brillant
Acide nitreux	Rien la couleur fonce	Rien	Rien
Alun de fer	Vert foncé	Noir-verdâtre	Noir-verdâtre
Sulfate de cuivre AzH^3	Vert-olive	Vert	Vert
Copeau de sapin HCl	Rouge-violet foncé	Rose	Rien
Sulfite de sodium	Jaune	Jaune	Jaune
Protochlorure d'étain	Jaune	Rien	Rien
Acide sulfurique	Cramoisi	Brun (solution étendue)	Brun foncé

Tableau des réactions colorées des bois (suite)

Réactifs	Bois et Extraits		
	Mélèze	Hemlock	Mélèze
Eau de chaux	Rouille	Rouge-brun	Brun
Acide nitreux	Rien la couleur fonce	Rien rose avec AzO^2Na	Rien
Alun de fer	Noir-verdâtre	Vert-olive rougeâtre	Noir-verdâtre ou brun
Sulfate de cuivre AzH^3	Vert-olive	Teinte neutre	Vert-olive
Copeau de sapin HCl	Rien	Rien	Rien
Sulfite de sodium	Rien la couleur fonce	La solution rougit	La couleur fonce
Protochlorure d'étain	Rose	Rose	Rose
Acide sulfuriqne	Brun-rouge foncé	Cramoisi-rose (solution étendue)	Brun-rouge foncé

Tableau des réactions colorées des bois (suite)

Réactifs	Bois et Extraits		
	Saule	Acacia	Acacia catéchu
Eau de chaux	Gris faible	Rougeâtre	Chair
Acide nitreux	Rien	Rien	Rien
Alun de fer	Noir-verdâtre	Noir-verdâtre	Noir-verdâtre
Sulfate de cuivre AzH^3	Précipité faible	Précipité chocolat faible mais dense	Précipité noir-violacé dense
Copeau de sapin HCl	Violet pâle	Violet pâle	Trace de coloration
Sulfite de sodium	Rose	Rougit légèrement	Coloration rose
Protochlorure d'étain	Rien	Rose violette	Trace de coloration
Acide sulfurique	Brun rouge	Cramoisi-rose (solution étendue)	Brun-rouge

Tableau des réactions colorées des bois (suite et fin)

Réactifs	Bois et Extraits	
	Thorn	Manglier
Eau de chaux	Pas de précipité	Rouge, brunit par excès
Acide nitreux	Rien, la couleur fonce	Rien
Alun de fer	Noir-verdâtre	Noir-verdâtre
Sulfate de cuivre AzH^3	Pas de précipité	Noir rougeâtre
Copeau de sapin HCl	Trace de coloration	Rien
Sulfite de sodium	Coloration rose	Rougit légèrement
Protochlorure d'étain	Cramoisi sombre	Brun rouge
Acide sulfurique	Rien	Rougit légèrement

Honig (B.F. 413 849).

Procédé de préparation, au moyen de lessives de sulfite et de cellulose, d'un extrait solide ou liquide facilement soluble dans l'eau et possédant des propriétés tannantes.

Préparation des pâtes de bois en vue de leurs applications comme matières premières cellulosiques dans l'industrie des matières plastiques et des textiles artificiels. — On désigne sous le nom *de pâtes de bois*, des produits industriels tirés surtout des bois des conifères et obtenus par une préparation mécanique, suivie, généralement pour l'emploi qui nous occupe, *d'une purification par voie chimique.*

(Dans la seconde partie de l'ouvrage, il sera traité spécialement des *pâtes à papier* et le lecteur pourra se reporter à ces chapitres pour tous les détails relatifs à cette question. Le but que nous envisageons dans les lignes suivantes est *l'obtention d'une pâte de bois pure*, c'est-à-dire se rapprochant le plus possible de *la cellulose normale type*, propre à la fabrication *des solutions cellulosiques*, xanthiques ou autres, permettant son emploi dans les industrics des matières plastiques et des textiles artificiels.)

Préparation mécanique. — Les conifères bien mûrs et écorcés (sapins de Norvège ou de l'Amérique du Nord), sont découpés en buches que l'on use par compression contre une meule de grès horizontale tournant à grande vitesse. La poudre obtenue, arrosée avec de l'eau, se rend, semi-liquide, dans des cylindres classeurs afin d'en recueillir les parties les plus fines qui constituent *la pâte de bois mécanique*. Les parties grossières sont envoyées sur des meules à friction puis retournent aux classeurs. *La pâte mécanique* renferme naturellement les matières ligneuses, pectiques, gommeuses, résineuses, etc..., contenues dans les bois.

On peut reconnaître la nature de cette pâte, par les

réactions qualitatives caractéristiques des lignocelluloses ; elle sert à préparer les papiers ordinaires.

Habituellement, le rapage des bois s'effectue à froid. Si l'on applique le procédé de rapage à chaud, la chaleur détermine un phénomène chimique :

L'action combinée d'une pression élevée et d'une température égale à celle de l'ébullition de l'eau améliore la qualité des fibres cellulosiques renfermées dans le bois? L'ébullition avec l'eau, même peu prolongée, semble dissoudre une partie du bois, et l'on obtient une plus grande quantité de fibres longues et moins *de déchet* ou de fibres déchirées. Cette désagrégation chimique est d'autant plus intense, que l'eau agit plus longtemps et que la pression de la vapeur est plus grande. En traitant les bois par la vapeur, la dissolution de certains éléments permet d'obtenir une pâte finale très ferme, excellente pour la fabrication des cartons-cuirs. Malheureusement, il se produit dans ce cas, un commencement de carbonisation et, suivant la température et la pression (4 atmosphères en moyenne), le bois se colore, plus ou moins, en brun. (Peut-être se forme-t-il de l'humus ? Comme le liquide renferme *de la vanilline*, *des acides acétique*, *formique* et *oxalique*, un phénomène d'oxydation a pu se produire).

On a cherché à faire disparaître cette couleur brune, par le blanchiment. Il semble qu'on soit arrivé à l'éviter en éliminant les agents oxydants, soit en enlevant par le vide l'air contenu dans les appareils et dans les pores du bois, soit en imprégnant les bois d'un réducteur, de sulfure de sodium, par exemple.

La pâte mécanique, traitée par l'eau ou par des agents chimiques divers réagissant sur les constituants

cellulosiques qu'elle renferme, devient LA PATE DE BOIS CHIMIQUE.

Purification par voie chimique. — Il existe plusieurs procédés pour purifier la pâte de bois mécanique et la transformer en pâte de bois chimique plus ou moins pure, au point de vue de son constituant cellulosique normal.

Nous avons vu : (*méthodes de dosage de la cellulose*, p. 220-226) comment on pouvait extraire des lignocelluloses la cellulose pure par chloruration, bromuration, sulfitation, etc... Industriellement, on utilise des méthodes analogues, mais on emploie surtout le procédé au sulfite.

Procédé au sulfite. — On utilise, par économie, le bisulfite de chaux obtenu par l'action de l'acide sulfureux sur la chaux ou le carbonate de chaux humide. Ce bisulfite introduit de la chaux dans la pâte de bois et c'est un inconvénient sérieux pour l'application de cette pâte à la fabrication des fils de soie Viscose.

Il est préférable d'employer le bisulfite de soude si l'on veut obtenir de la pâte de bois exempte de matières minérales et très riche en cellulose.

Les lessives de bisulfite doivent titrer environ 3 % en acide sulfureux total dont plus de la moitié doit se trouver à l'état libre.

Les bois, réduits en fibres fines, sont soumis à la cuisson avec ces lessives, dans des autoclaves garnis de plomb. L'opération dure 24 ou 36 heures, sous une pression de 3 à 5 atmosphères. Après la cuisson, on obtient une cellulose légèrement brunâtre qu'on lave dans des piles défileuses et qu'on blanchit au chlorure de chaux, à l'hypochlorite de soude ou par l'électrolyse.

Les lessives bisulfitiques ayant servi sont fortement colo-

rées en noir, elles constituent des résidus contenant les lignones. On a essayé de les utiliser. On en a extrait une matière dénommée *lignorosine*, servant au mordançage de la laine au chrome.

Diverses hypothèses ont été faites pour expliquer l'action des bisulfites : l'excès d'acide sulfureux peut entrer en double liaison, réagir avec les groupes aldéhydiques, ou former des éthers acides ou des *acides sulfoniques*. La dernière est la plus admissible et les travaux de Tollens ont établi l'existence d'un acide ligno-sulfonique dans la lessive. Le groupe sulfo a pu, quoique difficilement, être éliminé par les alcalis, et on a obtenu un *acide lignique*, identique avec celui obtenu dans le procédé à la soude.

Procédé aux alcalis. — Les lessives alcalines décomposent également les lignocelluloses en dissolvant le ligneux ; il reste une cellulose, non hydrolysable, qui constitue *la pâte de bois aux alcalis*.

Cette pâte est moins blanche et le procédé, outre la coloration du produit, offre plusieurs inconvénients ; il faut, notamment, chercher à utiliser les lessives résiduaires qui contiennent environ 10 % de matières extractives.

De quels constituants proviennent les acides organiques qui se dissolvent dans les lessives ?

On est d'accord pour admettre dans la lignine, la présence d'un complexe aromatique. En chauffant sous pression de la farine de bois avec de l'eau, Czapek a obtenu un corps, *l'hydromel*, que Graefe a identifié comme un mélange de vanilline, de méthyl-furfurol et de pyrocatéchine.

De la teneur du bois en méthoxyle, *Graefe* déduisit la quantité de vanilline. Les récentes recherches de Klason, indiquent que *l'alcool coniférylique* et *l'alcool oxyconiférylique* sont des composants de la lignine, par union de quatre noyaux de ce genre, avec départ d'eau. Un pareil composé doit se rattacher aux hydrates de carbone et avoir

un caractère glucosique. En fait, on peut extraire avec l'eau du bois : 10 à 12 % *de gomme de bois* et d'hydrates de carbone et sa teneur en lignine varie de 26 à 30 % ; tandis que, dans la lessive résiduaire de sulfite, on n'a trouvé que 1,4 % d'hydrates de carbone. Il faut donc admettre une décomposition de la cellulose sous l'action de la température, de la pression et des alcalis. On pourrait retirer *la vanilline* de ces lessives aqueuses ou alcalines, mais, comme elle reviendrait à un prix peu rémunérateur, cette extraction a été abandonnée. On peut compter, en matières organiques dissoutes dans l'eau, une perte à peu près égale au poids de la cellulose produite. On a essayé, à *Langen* (Hesse), de chauffer les lessives de sulfite-cellulose avec des acides et de la formaldéhyde, pour en précipiter une matière plastique. A *Walsum*, on évapore les lessives presque à siccité, mais les frais d'évaporation absorbent le bénéfice.

Dans le procédé de préparation de la cellulose par la soude, on peut récupérer l'alcali par concentration et calcination des lessives résiduaires, mais ce traitement a le grave inconvénient de dégager des gaz délétères qui, joint à celui d'un rendement inférieur en cellulose, a déterminé son abandon. Les pays scandinaves proscrivent maintenant le dégagement des gaz délétères, dus à cette fabrication.

Dans ce procédé, on peut admettre qu'après la dissolution de la combinaison, *du genre éther*, de la cellulose et de la lignine, celle-ci se trouve transformée par l'alcali en acide lignique, et en effet, Lange, en traitant le bois par fusion avec les alcalis, a obtenu, à côté de la cellulose, certains acides ligniques (1).

Procédé aux acides. — Avec les acides, on hydrolyse également les groupes ligneux, sans attaquer la cellulose type. L'acide nitrique permet même d'oxyder et d'hydro-

(1) C. Schwalbe. — (*Z. angew. Chem.*, p. 2401, 1908).

lyser en même temps les lignocelluloses. La partie non cellulosique est transformée, par oxydation, en produits solubles (acides oxalique, acétique, carbonique.. etc.)

La cellulose obtenue par ces procédés, alcalins ou acidés, doit être blanchie. La cellulose à la soude présente une coloration plus intense et plus difficile à faire disparaître. Dans le cas de la cellulose au sulfite il ne s'agit pas seulement de faire disparaître la coloration, mais de compléter la désagrégation.

On ne sait rien sur la nature de cette coloration.

La matière colorante du coton écru, qui agit vraisemblablement comme mordant, est elle-même peu connue. On sait que le blanchiment au chlore complète le traitement alcalin, mais on peut se demander pourquoi on n'achève pas les opérations de décoloration avec les lessives seules. Cependant, l'expérience a montré qu'une ébullition alcaline prolongée diminue la quantité et la qualité de la cellulose, et l'on doit considérer l'action de l'ébullition alcaline, comme déterminant une sorte d'hydrolyse ; plus elle est poussée, plus la cellulose est altérée.

De ces procédés, il faut retenir surtout le premier, qui donne avec les pâtes de bois mécaniques, une pâte chimique très pure, dite *au sulfite*.

Procédé général pour l'obtention d'une cellulose normale pure, avec la pâte de bois mécanique. — La *pâte de bois chimique*, obtenue par l'action du sulfite de soude, ne semble pas, même après blanchiment électrolytique, être identique avec la cellulose du coton. Elle réagit avec la phénylhydrazine et donne du furfurol par distillation avec le mélange sulfochlorhydrique ; elle donne également 0,34 % de méthoxyle, alors que le coton ne donne rien.

Ces réactions sont-elles dues à un mélange de diverses celluloses, à une cellulose spéciale ou à des impuretés, dif-

ficiles à éliminer ? Il y a lieu de définir plus nettement les diverses sortes de celluloses, mal caractérisées jusqu'à présent, par leurs propriétés physiques.

On sait qu'il existe diverses sortes de celluloses obtenues les unes, au moyen d'une ébullition prolongée (*Mitscherlich*), les autres, au moyen d'une ébullition rapide (RILTER-KELLNER). Ces différents hydrates sont-ils ceux d'une même cellulose, comme on l'a observé pour la cellulose du coton ?

Pour obtenir une cellulose analogue à celle du coton, il faut procéder comme il suit :

La farine de bois, produite mécaniquement par râpage à l'eau froide ou à l'eau chaude, est d'abord débouillie à l'eau douce jusqu'à ce que les eaux résiduaires ne soient plus colorées. Les lignocelluloses abandonnent ainsi des tanins et des matières pectiques et muciques, qui colorent fortement l'eau en brun.

Après cette extraction à l'eau pure, on fait agir une lessive de carbonate de soude faible à 1 % CO^3Na^2, avec laquelle on effectue plusieurs lessivages à l'ébullition, jusqu'à ce que les lessives ne soient plus colorées qu'en jaune-pâle, puis on opère la cuisson au bisulfite de soude, on lave à fond et on blanchit avec l'hypochlorite de soude ou le chlore électrolytique.

On lave, on passe à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on bisulfite à nouveau et on rince à l'eau.

Dans cette série d'opérations, il se forme quelquefois des oxycelluloses et des hydrocelluloses ; il peut, également, rester des hémicelluloses non attaquées, qu'il est bon d'éliminer, par un traitement final à l'ébullition avec une lessive à 1 % NaOH, suivi d'un rinçage.

Lorsque la cellulose obtenue doit servir à la préparation de solutions xanthiques, pour la fabrication de la soie viscose, il est bon de l'essayer à la phloroglucine, pour s'assurer qu'elle ne contient plus de lignocelluloses. On détermine également les indices furfuraldéhydiques et méthoxyliques et le coefficient de réduction.

Si ces essais sont satisfaisants, on peut dire que le produit ne contient qu'une cellulose normale pure, analogue, ou à peu près, à celle du coton.

Dans le cas contraire, on procède à un traitement à l'ébullition pendant 2 ou 3 heures, avec de l'eau acidulée à l'acide fluorohydrique à 1° Bé, pour éliminer les matières minérales, la silice et les celluloses hydrolysables, on lave à fond puis on lessive avec une solution à 1 % NaOH, à l'ébullition, pendant 3 ou 4 heures, on lave à l'eau chaude et on rince à l'eau froide.

Ces opérations éliminent les hydrocelluloses, les oxycelluloses et les hémicelluloses contenues, et laissent une cellulose normale pure.

Lorsqu'on triture à refus de la cellulose au sulfite, on obtient un produit transparent, la *pergamyne*, ressemblant au parchemin végétal. *La pergamyne* est une cellulose, porphyrisée jusqu'à devenir gélatineuse ; elle se différencie de l'hydrate « *parchemin végétal* » par l'absence de réaction avec l'iode et l'iodure de potassium.

Si l'on considère les diverses sortes de bois : pins, sapins, arbres à feuilles, peupliers, bouleaux, hêtres, etc., *les celluloses qui en dérivent* demandent à être exactement caractérisées.

Remarque. — Les bois ne sont pas la seule source de cellulose ; les plantes herbacées, le blé, le seigle, le sparte, l'alfa, etc. en fournissent aussi. L'alfa peut, comme le chanvre, être désagrégé par fermentation, mais on emploie souvent le procédé à la soude, exclusivement usité pour la paille.

Si on adopte le procédé au sulfite de soude, au lieu de celui au carbonate, on obtient environ 40 % d'une cellulose, dont les réactions se rapprochent de l'oxycellulose, mais qui n'est pas encore complètement con-

nue. Moins résistante que la cellulose au sulfite, c'est cependant une matière première estimée pour la fabrication du papier à écrire [1] [2].

Essais analytiques des pâtes de bois, au point de vue de leur emploi dans l'industrie des textiles artificiels de Viscose. — La pâte de bois chimique, livrée aux usines de soie artificielle, doit avoir une teneur d'environ 88 % de cellulose ; on procède comme il suit à son analyse :

Humidité. — On échantillonne le lot à analyser en prélevant sur la masse un poids donné de pâte. L'échantillon est séché à l'étuve à 105° C. jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids.

La différence des pesées avant et après séchage, donne le pourcentage d'humidité, qui est en moyenne de 10 %.

Cendres. — On incinère dans un creuset en platine un poids donné de pâte sèche qui fournit environ 0,1 à 0,05 % de cendres.

Gommes. — Pour doser les gommes, on traite, dans un flacon, 15 grammes de la pâte sèche avec une solution de soude à 5 ou 6 % NaOH, on laisse 24 heures au repos, à la température ambiante, les gommes se dissolvent, on filtre sur une plaque de porcelaine et l'on prend 100 cm³ du filtrat qu'on neutralise très exactement avec une solu-

---

[1] **Pour toutes les questions se rapportant aux pâtes à papiers et aux papiers, voir la deuxième partie de ce volume.**

[2] Sembritzki. — (*Z. f. angew. Chem.* p. 1069, 1910). Les progrès de la fabrication de la cellulose au sulfite pendant les dix dernières années.

W. J. Hergh. — (B.F. 406-514). Procédé de traitement d'un mélange de matière ligneuse, de matière résineuse et de cellulose libre.

tion d'acide chlorhydrique à 20 % en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

La solution neutralisée est additionnée de 200 cm³ d'alcool à 96 % C^2H^6O et au bout de 24 heures les gommes solubles sont précipitées, on filtre sur un papier sec et taré, on lave, on sèche à l'étuve et on pèse.

On trouve habituellement 5 à 6 % de gommes.

Indice de cuivre. — On le détermine comme nous l'avons indiqué page 121.

Une bonne pâte de bois ne doit donner que 2 gr., 5 à 4 grammes de cuivre pour 100 de cellulose.

Cellulose. — La cellulose se dose par les méthodes déjà décrites, par la chloruration, par exemple.

On doit trouver 88 % environ, suivant l'humidité.

Au point de vue de la préparation des solutions xanthiques, pour la fabrication des textiles artificiels de Viscose, on a fait les remarques suivantes :

La pâte de bois ayant un indice de cuivre de 2 à 2,5, donne une bonne Viscose filable, le fil obtenu est brillant ; la pâte de bois ayant un indice de 3 à 4, donne un fil moins solide, la Viscose produite est plus fluide, et bien que la viscosité soit plus faible l'analyse décèle quelquefois une plus grande teneur en cellulose.

II. LIGNOCELLULOSES DES PAILLES

Les pailles des céréales et les enveloppes des graines, possèdent une lignification caractéristique qui les différencie des lignocelluloses du jute et du bois.

On trouve de plus grandes quantités de furfurol à la

distillation acide, ce qui indique la présence d'une plus grande quantité de dérivés du pentosane. Les drèches de brasserie, étudiées par SCHULZE et TOLLENS, ont donné 16,03 % de furfurol, correspondant à 26,93 % de pentosane.

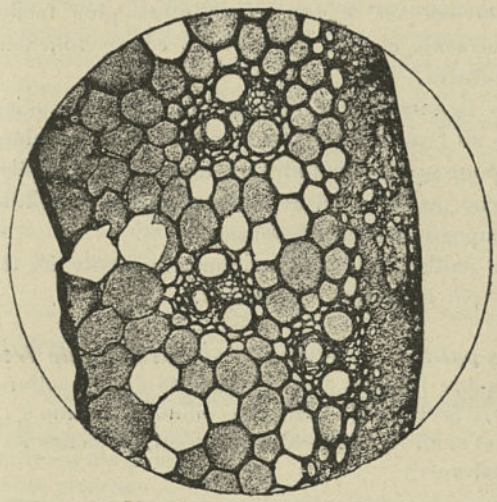


Fig. 10. — Coupe transversale d'une tige de paille de blé. (Triticum vulgare.)

Vue microscopique montrant les couches hypodermiques composées de fibres fortement lignifiées et épaissies, avec des petits faisceaux fibro-vasculaires et des bandes fibro-vasculaires plus grandes, disposées dans la mince paroi du parenchyme.

Dans les mêmes conditions, les lignocelluloses du jute et du bois ne donnent que 9,3 à 10,5 de furfurol quelquefois jusqu'à 12,6 à 13,7 % pour les bois durs comme le hêtre et le bouleau.

Après la germination et pendant la croissance de la tige, la proportion des constituants producteurs de

furfurol augmente ; ils forment pour ainsi dire le tissu permanent de la tige.

La cellulose isolée d'un tissu lignifié, est une cellulose oxydée fournissant du furfurol.

Les non-celluloses sont formées par *des groupes pentosanes* associés à une oxycellulose plus facilement hydrolysable et avec des groupes cétocyclohexèniques non saturés.

Les lignocelluloses des pailles se différencient de celles du type du jute, par leur structure complexe, par leur pourcentage moindre en carbone et plus élevé en oxygène, par leur pourcentage moindre en cellulose et la composition de cette dernière.

Les pailles sont plus facilement hydrolysées et attaquées par la réaction xanthique.

Des pailles, analysées par la méthode de Weende, c'est-à-dire bouillies d'abord avec de l'acide sulfurique à 1,25 % SO^4H^2, puis avec une solution alcaline à 1,25 % KOH et enfin lavées, séchées et pesées, ont donné les résultats suivants :

Pailles	Matières dissoutes dans SO^4H^2	Matières dissoutes dans KOH	Résidu
Graines de seigle	52,12	26,48	21,40
Foin de prairie	28,30	21 85	49,85
Foin de trèfle	19,47	26,17	54,36

H. Holldack (1) a décrit la méthode suivante, plus rapide

(1) Ch. Ztg.. 27, p. 1034-1035, 1903.

que celle de Weende, pour la détermination de la cellulose brute par l'acide sulfurique :

Comme dans la méthode de HENNEBERG et STOHMANN, dite *méthode de Weende*, la substance chauffée pendant une demi-heure dans SO^4H^2 à 1,25 %, doit être débarrassée de l'acide ; mais, au lieu de laver à plusieurs reprises en laissant déposer chaque fois et décantant, (lorsqu'on a affaire à des substances qui deviennent pulvérulentes ou visqueuses, un repos de plusieurs heures ne parvient pas à empêcher l'entraînement du dépôt, lors de la succion). HOLLDACK agite fortement le liquide sulfurique, puis enfonce rapidement l'entonnoir recouvert de toile, jusqu'au fond du récipient et fait agir lentement la trompe aspirante. En peu de temps, tout le liquide passe dans l'entonnoir et la cellulose reste dans le récipient.

Cette méthode d'analyse s'applique aux matières cellulosiques des graines et des farines.

Composition moyenne immédiate des pailles

Cellulose hydrolysable (équivalent en amidon)	21,99 %
Cellulose brute (fibre brute)	39,77 »
Acide pectique	0,89 »
Glucose	0.34 »
Matiières grasses	1,26 »
Albuminoïdes	3,95 »
Cendres	7,71 »

La teneur en cellulose varie dans des limites assez sensibles, suivant la nature des pailles et les conditions de climat, de sol et de culture.

Teneur en cellulose de diverses pailles

Froment	40,5 à 41,5 %
Avoine	41,7
Seigle	45,9
Orge	37,9

Composition élémentaire de la paille

Carbone	47,7 %
Hydrogène	6,1 »
Oxygène par différence.	45,57 »
La proportion d'azote est environ	0,63 »

La méthode d'analyse immédiate des pailles est analogue à celle déjà décrite pour les dosages des constituants des bois et du jute voir pages 34-38.

Pour doser la cellulose réelle, la paille est d'abord pulvérisée finement et desséchée à l'étuve à 105-110°, pour connaître l'humidité. Elle est ensuite mise à digérer quelques heures, avec de l'acide chlorhydrique dilué (7 % HCl). Après lavage, on traite par l'ammoniaque concentrée, jusqu'à dissolution de toutes les matières solubles dans ce réactif et finalement on traite par le réactif de Schweitzer.

De la dissolution obtenue, on précipite la cellulose par l'acide acétique en léger excès, on lave, on sèche et on pèse.

J. Königs a décrit le procédé suivant, pour *le dosage de la cellulose et de la lignine, dans les substances fourragères et alimentaires* :

La lignine se distinguant de la cellulose par sa solubilité dans les alcalis et sa plus grande facilité d'oxydation, König traite la substance par SO^4H^2 dans de la glycérine, puis il oxyde par H^2O^2, étendue et alcalinisée avec AzH^3, pendant 12 heures, jusqu'à ce que la substance devienne blanche. (Il faut observer quelques précautions décrites par l'auteur) [1]. On filtre sur de l'amiante. La

---

[1] (*Z. Untersuch. Nahrungs.*, 6, p. 769-781, 1903).

partie insoluble constitue la cellulose, la lignine restant dissoute.

Cellulose de paille ou pâtes de pailles (1). — Les bois ne sont pas les seules matières cellulosiques naturelles qu'on puisse employer pour préparer les celluloses nécessaires à l'industrie; les pailles, les chiffons, et plusieurs autres celluloses naturelles ou résiduaires, peuvent y être utilisées.

Purifiées, de façon à ne laisser qu'une cellulose normale, les pailles fournissent de bonnes pâtes cellulosiques.

On peut employer les procédés déjà décrits pour la préparation de la pâte de bois pages 250-258, mais le procédé au sulfite est toujours préférable.

La préparation de la pâte de paille par ébullition avec la soude caustique est défectueuse car elle désagrège complètement les fibres. On peut, *par le procédé au sulfite*, produire une cellulose supérieure, mais, jusqu'à présent, ce procédé n'avait pu être appliqué à la paille, à cause de sa teneur en silice. (*Le procédé à la soude élimine SiO^2 par dissolution*).

Schacht traite d'abord les pailles avec de la soude, pour décomposer les silicates; puis opère la cuisson avec du bisulfite et de l'hyposulfite de soude.

Dietz (2), pour éliminer la silice des pailles, les traite avec l'acide fluorhydrique. La concentration de cet acide dépend de la teneur en silice.

---

(1) *A. Deiss et Fournier* (B.F. 403518 et add. 11466). Fabrication de la cellulose au moyen des pailles ou autres matières végétales.

(2) (*Zeits. für angew. Chem.* p. 648, 1905).

20 grammes de pailles hachées et réduites en poudre ont donné :

Pailles	Cendres %	Silice SiO^2 %
Froment.	4,5	2,7
Seigle	3,6	1,5
Avoine	4,1	1,5
Orge	6,2	3,7

Un traitement avec de l'acide à 0,5 % HFl, à la température ordinaire, pendant 3 heures, suffit pour enlever presque complètement la silice. (L'élimination totale n'en semble pas possible, même avec de l'acide à 5 % HFl). Un contact d'une heure suffit, si l'on opère à 100° C., pour une teneur en cendres de 0 43 %, et de 0,047 % en silice.

La quantité d'acide correspond à peu près à la théorie ; on doit en employer de la solution environ 6 fois le poids de la paille, pour pouvoir imprégner complètement cette dernière.

Pour un acide à 0,5 %, cette proportion équivaut à 3 HFl pour 100 de paille.

L'équation :

$$SiO^2 + 6\,HFl = SiFl^4 . 2\,HFl + 2\,H^2O$$

donnant 120 grammes de silice ; la teneur de la paille en silice étant de 1,5 %, ces doses correspondent à la théorie.

Avec les pailles d'orge et d'avoine, il faut employer plus d'acide, à cause de leur forte teneur en silice. Il suffit de prendre un acide à 1 % pour la paille de froment et à 1,25 % pour la paille d'orge.

La durée de la cuite est plus courte que pour le bois et le rendement en cellulose est le même que par le procédé à la soude ; la matière obtenue est de bonne qualité.

Procédé au sulfite appliqué à la paille. — Les essais ont été faits sur une paille renfermant 0,05 % SiO^2 au maximum.

La liqueur de sulfite était préparée en faisant barbotter SO^2 dans un lait de chaux assez clair en proportions calculées pour qu'il y ait dissolution complète de la chaux et obtenir finalement la teneur requise en SO^2. La teneur recommandée par MITSCHERLICH, est de 3,6 % SO^2 total, dont 2,4 % à l'état libre et 1,2 % à l'état combiné.

La cuite était faite en autoclave en chauffant 40 grammes de paille avec 170 grammes de sulfite de chaux à 3,6 % SO^2 à 4 atm., 5 pendant 1 heure et laissant encore une heure en contact.

La teneur en lignine fût évaluée par l'examen microscopique avec les réactifs suivants : *phloroglucine* (coloration rose), *Chloroiodure de zinc*, *Vert malachite* et *Rosaniline*.

Les témoins de comparaison étaient la pâte de paille obtenue par le procédé à la soude et la pâte de bois ordinaire au sulfite.

Les fibres obtenues étaient longues, souples, solides et présentèrent au microscope, la même configuration que les fibres témoins ; les teintures d'identification des lignocelluloses n'accusèrent plus que des traces de lignine.

Ces considérations peuvent servir à guider la fabrication industrielle, mais, comme dans le procédé Mitscherlich, pour la préparation de la pâte de bois, il y a lieu de régler la cuite, de manière qu'il reste une quantité déterminée de SO^2 à l'état libre (environ 0,5 %).

Le rendement en cellulose approche de 42 %, soit 2 % de moins que la teneur indiquée par l'analyse.

Le Blanchiment de la pâte de paille brute, s'effectue industriellement au chlorure de chaux. La pâte provenant du traitement à la soude est chlorée avec 16 à 30 % de son poids de chlorure de chaux à 33 % de chlore actif, et celle obtenue avec le procédé au sulfite avec 12 à 22 % seulement.

Deux traitements successifs en liqueur plus faibles, donnent un meilleur résultat qu'un seul traitement énergique.

En traitant 20 grammes de produit brut pendant 15 minutes avec 300 cm³ d'une solution $Ca(ClO)^2$ à 0,3 % de chlore actif, avec addition de HCl et faisant suivre ce traitement d'un passage de 10 minutes, dans une nouvelle solution de chlorure de chaux 300 cm³ à 0,15 % de chlore actif, ce qui fait un total de 1 gr., 35 ou 6,75 de chlore pour 100 de produit brut traité, on obtient un résultat excellent.

Nota.— Il existe encore quelques nouveaux procédés pour le traitement des pailles, nous mentionnerons les suivants :

Procédé Adamson. — (Traitement de la paille par le benzène et le naphte sous pression).

Procédé Bœhm. — (Traitement à l'ébullition par l'acide acétique et la soude caustique).

Procédé Bühler (1). — (Traitement par les hydrocarbures, les phénols, l'huile de goudron, etc).

Dans la préparation de la cellulose à partir de la paille, des lichens, du spart, du jute, de l'alfa, des algues... etc., on avait surtout employé, jusqu'à présent, les dissolvants alcalins et acides, mais, si ces réactifs dissolvent bien la lignine et les sels minéraux, ils ne dissolvent pas les résines.

On a cherché à réduire avant le traitement au sulfite la teneur de ces matières en résine, en employant comme dissolvants : le benzène, le pétrole, les huiles légères ou essences de pétrole, le naphte, les phénols... etc.

La D. R. P. 94.467, recommande les huiles de goudron

---

(1) (*Die chemische Industrie* 138, 1907), Préparation de la celulose au moyen des phénols.

phénoliques, les phénols purs et leurs éthers, pour dissoudre les matières incrustantes des bois et des pailles.

Essai. — En chauffant du bois et du goudron à 150° C., on obtient une masse fibreuse constituée par des celluloses.

La Naphtaline rend le bois dur et plus résistant, mais moins élastique ; elle n'a pas d'action dissolvante.

Les paraffines provoquent une décomposition du bois, avec formation d'acide acétique, d'alcool méthylique et de charbon.

Les phénols, *les crésols*, *les xylénols*, *les polyphénols* et leurs homologues *les éthers de phénols* tels que *le gaïacol*... etc., dissolvent la lignine.

Dans aucun des nombreux essais de cuite effectués avec ces derniers, on n'a observé de dégagement d'acide acétique, d'alcool méthylique ou d'acétone.

Le mode d'action des phénols n'est pas encore très connu. Si on emploie des corps purs, on obtient une cellulose blanche. On accélère l'action dissolvante en chauffant sous pression. Le cuivre convient, mieux que les autres métaux, pour la confection des chaudières autoclaves. Suivant la nature de la matière première, l'opération est terminée en 3 ou 5 heures de chauffe à 180° C. Dans l'industrie, l'emploi de corps purs étant impossible, on utilise des mélanges de phénols et d'hydrocarbures, ou des goudrons riches en phénols. Il est préférable d'employer des produits renfermant de 50 à 60 % C^6H^5OH ; une teneur de 30 % exigeant une durée de cuite plus longue.

La dissolution de la paille de jonc est très rapide, elle s'effectue en 5 heures ; celle du bois ordinaire demande 6 à 8 heures ; celle du bois résineux, 10 à 12 heures. Les branches donnent d'aussi bons produits cellulosiques que le tronc, la fibre en est seulement un peu plus courte.

En présence des phénols, la cellulose est peu sensible à l'élévation de la température ; alors qu'à l'air, elle se décom-

pose rapidement vers 170-200° C., on peut la chauffer sans crainte à cette température en milieu phénolique. Il faut 60 heures de cuite sous pression, pour la faire passer en solution.

La pression favorise l'action des phénols liquides et lorsqu'on fait agir leurs vapeurs, il est nécessaire de monter monter à 2 atmosphères.

(Les faibles chaleurs spécifiques (0,5) et les chaleurs de volatilisation (165-210) des phénols, sont en faveur du procédé).

On emploie 1 partie de bois contre 3 parties de phénol ou de goudron phénolique ; pendant la cuisson, il y a perte en hydrocarbures à point d'ébullition élevé ; (ce fait tend à faire croire à une simple dissolution de la lignine.

La cuisson achevée, la cellulose obtenue est imprégnée d'huiles chargées de lignine qu'il faut éliminer. On comprime à 25-30 atmosphères et l'on obtient une masse renfermant encore 25 à 30 % de liquide que l'on extrait à l'aide d'un dissolvant convenable, c'est-à-dire ne précipitant pas la lignine.

La couleur de la cellulose dépend de la façon dont on a conduit l'opération. En employant les huiles de goudron riches en phénols, qu'on trouve dans le commerce, et du benzène comme liquide extracteur, la cellulose obtenue est brun-clair ; certains composants de l'huile de goudron, peut-être le pyrogallol, agissant comme mordants. Cependant en conduisant bien l'extraction, on peut arriver à obtenir une cellulose jaune clair.

L'huile est récupérée par distillation et le résidu est un mélange de lignines et d'hydrocarbures, qu'on peut employer comme combustible.

Au début de la cuite, qui s'opère dans des appareils munis d'un réfrigérant à reflux, il se dégage de la vapeur d'eau, des huiles légères et *de l'acide acétique*, si l'huile de goudron en contient ; on élève ensuite la température à 205-210° C.

Ce procédé permet d'obtenir une cellulose propre à la fabrication des papiers et des pâtes de bois et qui peut être nitrée pour fabriquer des explosifs.

Pour obtenir une cellulose blanche, on traite la masse obtenue par une solution de carbonate de soude à 2° Bé à 50-60° C., pendant 2 ou 3 heures. La pâte et la lessive se colorent en jaune, on rince à l'eau et on traite par une nouvelle lessive à 60° C. pendant 5 heures; on rince finalement à l'eau.

On peut encore traiter la pâte ainsi lessivée, par une solution de Na^2O^2 à 3 grammes par litre d'eau douce à 50° C. pendant 5 heures; on rince et répète au besoin le traitement; on lave finalement à l'eau douce.

Enfin, si l'on termine ces opérations par un passage en bisulfite à 10 % à l'ébullition, pendant 10 heures; la cellulose devient très blanche.

Blanchiment industriel des pailles. — Dans les lignes précédentes, nous avons surtout décrit les procédés de préparation de la cellulose à l'aide des pailles, nous devons maintenant parler de leur blanchiment industriel, qui doit s'effectuer sans désagrégation.

Il existe plusieurs procédés que nous avons étudiés séparément [1] et qui se résument à peu près dans le suivant :

1° **Trempage des pailles en bain de bisulfite de soude,** (10 litres de bisulfite de soude du commerce à 35° Bé pour 100 litres d'eau douce), **ou en bain de bisulfite d'ammoniaque** de même concentration en acide sulfureux. Ce

---

[1] Francis J. G. Beltzer. — (R. G. M. C. Avril, Mai, Juin 1910). Etudes sur le blanchiment des pailles.

trempage s'effectue à la température de 40 à 60° C. pendant un jour ou deux (24 ou 48 heures).

On lave et on sèche à l'air.

2° **Trempage en bain d'eau oxygénée à 4 ou 6 volumes d'oxygène**, pendant 2 à 4 jours, à des températures variables de 40 à 70° C. au maximum.

L'eau oxygénée doit être neutre et préparée spécialement, pour que son action soit efficace : (Voir R. G. M. C., p. 101-104, 1910). On peut opérer à l'air libre ou sous pression ; on sèche ou on lave simplement sans sécher ; on laisse égoutter à l'air.

3° **Trempage en bain d'acide oxalique ou d'oxalate de potasse** à 2 ou 5 grammes par litre *d'eau distillée*, pendant 1 jour, à la température de 50 à 70° maximum. Dans ce bain, la paille devient plus blanche. On lave à fond à l'eau distillée et on laisse égoutter à l'air.

4° **Trempage à froid, dans un bain d'hydrosulfite de soude neutre B.A.S.F. ou Blankit**, pendant 2 ou 3 jours. Le bain est monté avec 10 ou 20 grammes de blankit par litre d'eau distillée froide.

On lave à froid et on laisse égoutter.

5° **Passage final en bain d'acide oxalique** à 1 gramme par litre d'eau douce et froide ; séchage à l'air (de préférence au soleil).

On peut terminer les opérations par un passage en bain très léger de carbonate de potasse et un soufrage au soufroir comme pour le blanchiment de la laine.

Les pailles de Chine et du Japon, qui servent à confectionner les chapeaux, sont généralement traitées par ce procédé ; les panamas se traitent avec Na^2O^2 en solution neutre.

Les tresses de bois et les fibres de bois commerciales, sont blanchies par des procédés analogues, à l'eau oxygénée et à l'hydrosulfite.

Les plantes vertes à stériliser, sont décolorées par les gaz chlore, nitreux ou sulfureux ou par l'ozone.

Bibliographie.
A. Blanchet. — *Fabrication du papier.*
E. Iboyer. — *Le papier. Analyses et essais.*
A. Charpentier. — *Le papier.*

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES DES LIGNOCELLULOSES

Ces déterminations sont d'ordre qualitatif ou quantitatif.

Pour s'assurer si une lignocellulose a été purifiée complètement, des matières ligneuses et pectiques qu'elle renferme, pour voir, en un mot, si le produit obtenu constitue une cellulose normale pure, on peut effectuer une série d'essais qualitatifs et, le cas échéant, des dosages quantitatifs, permettant de contrôler l'absence ou la présence dans la cellulose de corps lignocellulosiques et d'évaluer leur proportion.

Essais qualitatifs ou identification des lignocelluloses. — Le jute, les bois, les pailles et les lignocelluloses en général, se distinguent des celluloses normales pures du type coton, par un certain nombre de réactions types que nous indiquerons ci-dessous.

On peut diviser ces réactions en deux classes :

I. Réactions avec les composés minéraux, donnant des absorptions et des colorations. — *Le Chlore et les halogènes* se combinent comme nous l'avons vu (*méthode de Chloruration*, p. 220), avec les fibres lignocellulosiques ; il y a absorption du chlore ou du brome et cette absorption sert de mesure à la lignification.

Par un traitement ultérieur avec une solution de sulfite de soude, la fibre chlorurée prend une belle coloration *rose fuchsine*, caractéristique des lignocelluloses.

(Réciproquement, les fibres lignocellulosiques peuvent être employées comme réactif pour déceler la présence du chlore ou du brome).

L'iode en solution dans l'iodure de potassium est absorbé également en fortes proportion, et colore les fibres en brun.

L'acide chromique, en solution aqueuse, se combine lentement avec la lignocellulose et passe à l'état d'oxyde $Cr^2O^3 . CrO^3$.

Les permanganates sont réduits en MnO^2, qui teint la fibre en brun-foncé. Un traitement ultérieur par l'acide sulfureux ou le bisulfite, enlève le MnO^2 et laisse une fibre blanche. (Blanchiment à l'aide des permanganates).

Le Chlorure ferrique colore les fibres ligneuses en vert foncé, à cause des traces de tanin qu'elles contiennent.

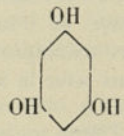
Le Chlorure ferrique mélangé au ferricyanure de potassium, constitue un réactif important des lignocelluloses. La substance des fibres décompose rapidement cette solution par réduction, pour former du *bleu de prusse* absorbé en grande quantité par la fibre (environ 50 % de son poids) et qui produit l'effet d'une teinture homogène. En plongeant les fibres, convenablement purifiées par un lessivage à l'ébullition, dans une *solution déci-normale de ferricyanure ferrique*, préparée en mélangeant en volumes égaux de solutions décinormales de chlorure ferrique et de ferricya-

nure de potassium, on obtient une teinture rapide et la fibre augmente de 20 à 50 % de son poids. Les fibres ainsi teintes, examinées au microscope, paraissent d'un bleu transparent intense.

2. *Réaction avec les composés organiques, donnant des absorptions et des colorations.* On peut diviser ces réactions en deux catégories :

I. **Réactions avec les phénols.** — Dans cette catégorie, la réaction la plus caractéristique est la belle couleur *rose bengale*, que donne *la phloroglucine* :

triphénol 1 . 3 . 5 = $C^6H^6O^3$



en dissolution à 1/100e de mol. par litre d'eau, en présence d'acide chlorhydrique. La réaction colorée serait une faible fraction de la réaction totale ; il y a absorption de phloroglucine par les fibres lignocellulosiques, en quantité telle, que celà a permis à Cross, Bevan et Briggs, de baser sur ce fait un procédé de dosage des lignocelluloses.

La réaction principale consiste dans la formation d'une combinaison définie *incolore*, de lignone et de phloroglucine et la réaction colorée tiendrait à la présence d'un sous-produit de la nature de *l'hydroxyfurfurol.*

De la pâte de bois mécanique, traitée avec 1 et 10 % de son poids de phloroglucine dissoute dans la même quantité d'eau, donna une coloration plus intense avec la plus faible proportion de réactif.

Dans le premier cas, la phloroglucine toute entière était enlevée à sa solution ; dans le second, il en restait dans le liquide. En filtrant et en dosant l'excès avec du furfurol, on trouva que la pâte de bois avait absorbé 6, 7 % du triphénol.

La coloration maxima est obtenue par l'absorption de moins de 1 % du réactif.

Par des traitements simples, on peut détruire la partie de la lignocellulose qui donne la réaction colorée ; la combinaison se produit alors sans coloration, et cependant avec une très faible différence dans la quantité de phloroglucine absorbée [1].

L'absorption peut, dans des conditions déterminées, être est considérée comme une constante chimique des lignocelluloses, proportionnelle au degré de lignification de la matière examinée et indépendante des corps qui donnent naissance au furfurol.

En outre de l'importante réaction ci-dessus, *quelques phénols et aminophénols simples ou substitués*, donnent des colorations avec la lignocellulose.

Phénols	Colorations
Phénol avec NaCl	Bleu-vert vif
Pyrocatéchine.	Violet-gris
α Naphtol	Bleu-vert vif
β Naphtol	Rose-violacé et rouge

Ces divers réactifs se préparent en dissolvant 1/10e de molécule du phénol par litre d'alcool à 60 % et conservant à l'abri de la lumière directe.

L'o. aminophénol, en solution au 1/100e de molécule par litre d'eau, comme pour la phloroglucine donne une coloration *jaune* et *jaune-brun*.

II. **Réactions avec les amines** [2]. — Ces réactions sont plus sensibles que celles des phénols, celle de la phloroglucine mise à part, et, généralement,

---

(1) Cross, Bevan et Briggs. — (*Chemiker Zeitung*, 58, 1907). Formation de lignone-phloroglucide sans réaction colorée.

(2) Cross, Bevan et Briggs (*Ber.* 3119-3126. 1907).

le maximum de coloration est atteint au bout de peu de temps.

Comme type de réaction avec les bases, celle obtenue avec la *diméthyl-p-phénylènediamine*, qui donne une belle coloration *rouge fuchsine* a été particulièrement étudiée.

De la sciure de bois, traitée par des proportions croissantes de cette base en solution dans la même quantité d'eau, absorbe des quantités d'amine à peu près proportionnelles à la concentration des solutions.

Les solutions ne sont jamais complètement épuisées, la réaction n'est donc pas définie; le partage de la base entre la lignocellulose et le liquide, est le résultat d'un équilibre qui dépend des proportions relatives des deux corps.

L'intensité de la coloration, la proportion d'azote fixé et la quantité de base non combinée, restant dans le liquide, sont à peu près proportionnelles à la quantité de base mise en œuvre.

Ce phénomène est comparable à celui de l'absorption des matières colorantes.

On emploie aussi, quelquefois, comme réactif *le sulfate de diméthylparaphenylènediamine* en solution à 1/100e de molécule par litre.

La phénylhydrazine donne lieu à une coloration jaune; cette réaction est du type mixte, c'est-à-dire qu'il y a absorption comme dans la réaction avec la phloroglucine et la quantité de phénylhydrazine absorbée, peut servir de base à une analyse quantitative des lignocelluloses.

Il se forme une hydrazone définie, comme dans le cas des aldéhydes et des cétones.

La sciure de bois se combine avec environ 0,7 % de cette base et la solution est épuisée, mais avec de plus grandes quantités de réactif, il se produit un équilibre et il reste de la phénylhydrazine en solution.

Si on dose l'excès de base resté en solution, on peut en déduire la quantité de phénylhydrazine absorbée, $^0/_0$ de la matière cellulosique essayée et déterminer ainsi ce que l'on appelle *l'équivalent hydrazinique des fibres.*

Traité par la phénylhydrazine, le bois ne se colore plus immédiatement avec le réactif Phloroglucine + HCl ; la coloration ne se produit que peu à peu, au fur et à mesure de la destruction de l'hydrazone par l'acide.

En outre de ces deux importantes réactions, nous devons citer celles obtenues avec :

Les sels d'aniline en solutions aqueuses et les sels de plusieurs autres bases aromatiques Ces sels donnent, avec les fibres, des colorations jaunes plus ou moins foncées.

Les sels de nitraniline qui, en présence des lignocelluloses, donnent une coloration jaune-orange caractéristique.

Il est intéressant de noter que les *ortho*, *méta* et *paranitranilines* rougissent différemment, la dernière seule donne un orangé foncé, tandis que les deux autres donnent des résultats semblables à ceux de l'aniline.

Le chlorhydrate de paranitraniline qui, en présence d'acide chlorhydrique libre ($d = 1,06$), réagit à froid et plus rapidement à chaud sur les bois et les fibres lignocellulosiques. Ce réactif est très stable ; exposé pendant une année à la lumière, il ne s'altère pas et donne encore une coloration orangé-vif, aussi nette que celle qu'il fournit fraîchement préparé. L'activité de ce réactif a été essayé sur toute une série de bois et sur diverses sortes de papiers, dont il devient ainsi facile de découvrir les falsifications.

On le prépare en dissolvant 2 grammes de p. nitraniline dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique $d = 1,06$; la solution chaude, en présence des lignocelluloses, donne immédiatement une coloration rouge-orange [1].

---

[1] A.-S. Wheeler. — *Ber.*, 40, p. 1888-1890, 1907.

La diazotation des groupes NH^2 des amines, semble empêcher la coloration.

L'aniline et la p. nitraniline diazotées, ne donnent pas ou presque pas de coloration.

Une amine monométhylée, *la monométhylaniline* ne donne qu'une coloration faible ; *la diméthylaniline* n'en donne pas, la *quinoléine* non plus.

La diminution de la basicité, semble produire un effet analogue. Tandis que la paranitraniline teint fortement en orange, la dibromo-p. nitraniline ne teint que faiblement.

La paraminodiphénylamine (base du noir diphényle), qui constitue aussi un réactif sensible, donne sur les fibres ligneuses un *bordeaux-brunâtre* insensible aux acides (1).

L'Hydroxylamine qui en se combinant au bois lui retire propriété de se colorer avec l'aniline ou avec la diméthylparaphénylène diamine.

L'acide amylsulfurique, dont la réaction appartient à tous les acides sulfuriques alkylés et aux sulfacides aromatiques (2).

[Les sulfacides à partir du benzène, jusqu'à l'anthracène inclusivement, produisent des colorations intenses avec la lignine.]

Ni la cellulose normale pure du coton ni le papier à filtrer de suède, ne se colorent avec la plupart de tous ces réactifs. Ils constituent donc une série de

---

(1) Grandmoujin. — *Zeits. Farben Ind.*, p. 321, 1906. *Ber.*, 40, 2453, 1907.

(2) Kaiser. — *Ch. Ztg.*, 26, 335, 1902.

J. Hertkorn. — *Ch. Ztg.*, 26, 632, 1902.

moyens de vérifier si une cellulose est pure et exempte de lignocelluloses.

Tableau des colorations obtenues avec les amines

Bases	Colorations
Aniline en solution acide	Jaune
Toluidine	»
O. M. et P. nitranilines.	Jaunes et oranges
Nitrotoluidines	Jaune d'or
O. M. et P. phénylènediamines . . .	Bruns et Bordeaux
Sulfate de diméthyl P. phénylènediamine.	Rouge
P. nitro-orthoanisidine	Orange.

Dosages des lignocelluloses. — Nous avons indiqué précédemment (p. 178 et 236) comment on pouvait déduire *certains coefficients de lignification*, de la détermination du furfurol obtenu dans le distillat provenant de l'hydrolyse acide des lignocelluloses, et de la détermination du volume de chlore qui disparaît ou du dosage de l'acide chlorhydrique qui se forme dans la chloruration (p. 220-224).

Il nous reste cependant à décrire les méthodes suivantes :

Détermination quantitative et dosage de la cellulose du bois ou des pâtes de bois, au moyen de la phloroglucine [1]. — La lignocellulose est mise à digérer, pendant 16 heures

(1) Cross, Bevan et Briggs. — *Ch. Ztg.*, 58, p. 725, 1907.

à la température ordinaire, *avec une quantité mesurée d'une solution normale de phloroglucine dans l'acide chlorhydrique* et l'on détermine l'excès de phloroglucine non combinée sur un volume connu de la liqueur filtrée.

Comme contrôle, on détermine l'augmentation de poids de la substance fibreuse essayée. (*Dans le calcul des résultats, on néglige l'eau qui se sépare dans la réaction, l'erreur étant peu importante*).

Pour doser la phloroglucine, on applique une méthode volumétrique reposant sur la réaction de ce phénol sur le furfurol, étudiée par Krober :

$$C^5H^4O^2 + C^6H^6O^3 - 2\,H^2O = C^{11}H^6O^3.$$

Entre des quantités équivalentes de furfurol et de phloroglucine, dans les solutions les plus étendues, à une température de 60° C., on l'obtient en moins de 2 minutes. On peut remplacer le furfurol par *le formol*, qui donne un *phloroglucide* de couleur orangée ; la manière de procéder est la même.

Comme *indicateur* on emploie pour constater la disparition de la phloroglucine, un papier grossier, un papier à journal non collé, fabriqué avec de la pâte de bois mécanique. Une goutte d'une solution de phloroglucine au 1/30.000e, provoque encore en une minute, une tâche rouge.

Pour déterminer le pouvoir absorbant de la lignocellulose, il est, pour chaque essai, indispensable, si l'on veut obtenir des résultats comparables, de se maintenir dans des conditions identiques, au point de vue concentration, pendant la digestion, et au point de vue de la durée pour le du titrage. Ce procédé ressemble, dans ses détails, à la méthode volumétrique usitée pour la détermination de l'indice de cuivre avec la liqueur de Fehling.

On pèse 2 grammes de la matière cellulosique désagrégée et desséchée à l'étuve à 100-110° C. On les met dans

une fiole de verre et on les recouvre de 40 cm³ d'une solution de 2 gr., 5 de phloroglucine pure dans 500 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,06. On laisse en contact pendant 12 à 15 heures; puis on filtre à travers un tampon d'ouate placé dans le tube d'un entonnoir et l'on prend 10 cm³ de la liqueur filtrée pour le dosage.

La liqueur titrée se prépare en dissolvant 2 grammes de furfurol ou de formol à 40 %, dans 500 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,06.

Les 10 cm³ de liqueur sont étendus avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique; on chauffe à 70° C et l'on ajoute la liqueur titrée par 1 cm³ à la fois, avec un intervalle de 2 minutes entre chaque addition. On emploie comme indicateur, du papier à journal non collé. Tant que la totalité de la phloroglucine n'a pas été précipitée, une goutte du liquide y donne toujours la tache rouge caractéristique.

En séchant la goutte à douce température, il se produit une tache encore sensible, avec 1 partie de phloroglucine pour 30 000 parties de dissolvant.

La quantité de phloroglucine absorbée par la lignocellulose se déduit d'un titrage comparatif de la solution de phloroglucine.

Phloroglucine absorbée, % de matière cellulosique desséchée :

Fibre de bois de sapin	7,5 %
Copeaux de bois des conifères	6,71 à 6,63 %
Fibre de jute blanche (1re qualité) . .	3,98
Fibre de jute ordinaire.	4,23; 4,20; 4,34
Cellulose de bois au sulfite	0,75
Cellulose d'alfa	0,50
Cellulose de coton (ouate).	0,20
Hydrocellulose (action de l'acide chlorhydrique sur le coton)	0,42
Hydrolignocellulose (action de HCl sur le jute).	4 54

Dosage de la cellulose de bois, au moyen de la phénylhydrazine. Equivalent d'hydrazine des fibres. — Nous avons vu précédemment, que les lignocelluloses absorbaient la phénylhydrazine, en se colorant en jaune.

Les fibres des diverses plantes fixent une quantité, déterminée pour chacune, de cette base; cette réaction peut, par suite, servir à évaluer le degré de lignification de chacune d'elles. (Voir p. 179).

Pour cette évaluation, Hoffmeister [1] se sert d'une solution renfermant 14 gr., 5 de chlorhydrate de phénylhydrazine et 82 grammes d'acétate de sodium anhydre, par litre.

10 grammes de la fibre sèche sont humectés avec 100 cm^3 d'eau ; on ajoute 25 cm^3 de la solution de phénylhydrazine, et le tout est maintenu pendant 48 heures à 50-60° C., à l'abri de l'air.

Le liquide est filtré et étendu, avec l'eau de lavage du filtre, à un volume déterminé. On prend 25 cm^3 de ce liquide, on les chauffe un certain temps, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 60 cm^3 d'une solution renfermant 125 grammes d'anhydride arsénique As^2O^5 et 150 grammes d'acide chlorhydrique concentré par litre; puis, avec de l'eau, on complète à 200 cm^3 et l'on dose avec une liqueur titrée d'iode, la quantité d'acide arsénieux formé.

On calcule le résultat d'après l'équation :

$$C^6H^5 - NH - NH^2 + As^2O^5 = C^6H^5 . OH + As^2O^3 + H^2O + N^2.$$

Le tableau ci-contre donne les valeurs extrêmes trouvées :

---

(1) *Flachs. u. Leinen*, 3.602, 1907.

L'équivalent d'hydrazine est représenté par la quantité d'hydrazine correspondant à 10 kilog. de fibres.

Coton Egypte	0,828-1,101
» Sea Island	0,433-0,572
» Bahia	0,611-0,877
Lin belge roui à l'eau	7,584-8,285
» ordinaire	7,560-8,762
» » roui à la rosée	6,886-10,351
» » rouissage mixte	7,573-9,926
Jute	9,081-12,760
Typha	14,923-15,706
Aloès	3,771-5,327
Lin (N.-Z.)	2,529-3,711
Ramie	6,280 6,709

DEUXIÈME CLASSE

—

PECTOCELLULOSES ET MUCOCELLULOSES

On dénomme *pectocelluloses* et *mucocelluloses*, les fibres végétales naturelles ou les plantes contenant des proportions assez importantes de matières pectiques ou de matières muciques.

Parmi les *pectocelluloses*, on classe généralement les fibres de lin, de chanvre, de phormium, etc... et les déchets de jute.

Dans les *mucocelluloses*, on classe les mucilages du coing, du salep, des lichens, des algues, de certaines légumineuses, etc.

La propriété caractéristique de *cette classe de celluloses composées* est la suivante :

Les fibres et les plantes pectiques ou muciques, débouillies ou lessivées avec de l'eau, ou des lessives carbonatées ou caustiques légères, abandonnent leurs principes constituants, c'est-à-dire les matières pectiques ou muciques dont elles sont imprégnées. Ces matières communiquent une certaine viscosité et une coloration

brune, aux solvants. Ceux-ci, évaporés jusqu'à un certain degré de concentration, se prennent en une gelée assez compacte; l'addition d'alcool précipite également les matières pectiques de leurs solutions.

La pectine s'obtient encore par l'ébullition de certaines plantes, avec de l'eau acidulée d'acides minéraux ou organiques.

Les pulpes de poires, de pommes, de carottes, de navets, etc..., bouillies avec de l'eau acidulée, abandonnent de la pectine soluble.

En ajoutant suffisamment d'alcool à cette solution, on précipite la pectine en gelée, si la solution est étendue, ou en longs filaments si elle est concentrée.

On a classé les fibres textiles du lin, du chanvre, du phormium, etc..., parmi les pectocelluloses, parce que ces fibres abandonnent une certaine quantité de matières pectiques aux liqueurs de débouillage ; ces liqueurs se gélatinisent pendant le refroidissement.

Il faut surtout considérer la classification ci-contre, comme empirique, attendu que les celluloses de ces fibres, sont souvent lignifiées et pourraient être également classées parmi les lignocelluloses.

La composition empirique du groupe pectique se distingue par une formule générale contenant beaucoup moins d'hydrogène par rapport au carbone et à l'oxygène $C^mH^{\frac{3m}{2}}O^m$. Par hydrolyse, ce groupe fournit la série des acides pectiques, tandis que les précédentes, *celluloses et lignocelluloses*, fournissent des hexoses et des pentoses.

La pectose est le principe immédiat contenu dans le tissu des pectocelluloses, il se rencontre surtout dans les fruits verts et dans certaines racines : carottes, na-

vets, garance... etc. La pectose se transforme en pectine par ébullition avec de l'eau acidulée. Cette pectine elle-même, se transforme en acides pectosique et pectique, sous l'influence d'un ferment, *la pectase*.

PECTOCELLULOSES

Les celluloses pectiques diffèrent des celluloses normales, par une proportion d'oxygène plus élevée ; leur caractère acide se manifeste par leur teneur en cendres. Elle ne réagissent pas avec le chlore ou les halogènes comme les lignocelluloses et ne contiennent par conséquent aucun groupe en relation immédiate avec la série aromatique.

LE LIN

La fibre de lin est le type défini et étudié des pectocelluloses. On l'extrait de la zône libérienne du lin usuel ou lin commun, (famille des Linnacées, tribu des Linnées) ou elle est empruntée à un genre de tissu appelé *sclérenchyme*, constitué par des cellules mortes, ayant épaissi et lignifié leurs membranes.

Le *sclérenchyme* est à éléments longs ou courts, suivant le développement des cellules qui le constituent ; c'est au schlérenchyme à éléments longs qu'ap-

partiennent les textiles du genre : lin, chanvre, jute, ramie, etc.

Les fibres sont isolées ou juxtaposées dans un tissu de nature différente ; elles sont souvent intimement unies, en nombre variable, sous forme de faisceaux ou couches fibreuses.

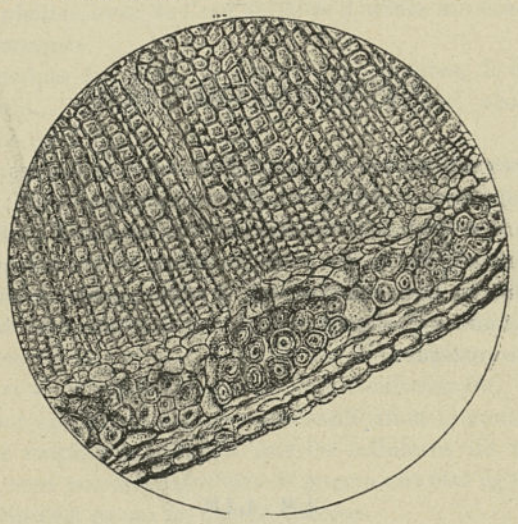


Fig. 11. — Coupe transversale d'une tige de lin.
(Linum usitatissimum)

Vue microscopique montrant : la couche de cellules épidermiques, le parenchyme cortical intermédiaire, *les fibres du liber* en groupes, ou *fibres de lin* proprement dites, la région du cambium et le bois.

Les sections sont polygonales quand les fibres sont unies en faisceaux, et arrondies, quand elles sont isolées dans un parenchyme mou. Leur diamètre varie beaucoup suivant les végétaux dont elles proviennent.

La lignification, très accentuée dans le liber du jute, l'est au contraire très peu dans le lin et dans le chanvre, dont les membranes bleuissent par le chlor-iodure de zinc et ne se colorent presque pas en jaune, par le sulfate d'aniline.

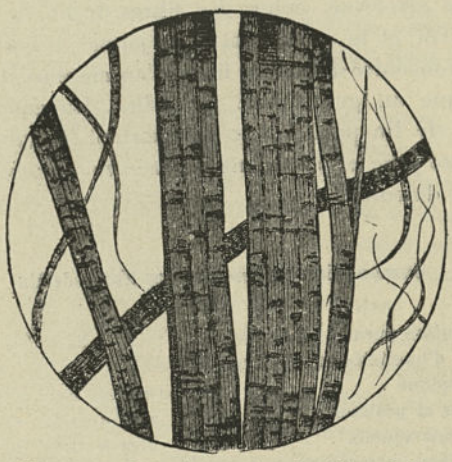


Fig. 12. — Vue microscopique des fibres de lin.

Les apparences de nœuds qu'on remarque, sont dues aux froissements produits par les traitements mécaniques.

Les fibres libériennes du lin sont réunies en faisceaux et ne peuvent être isolées que par ébullition dans une lessive alcaline. Ces fibres sont flexibles, très résistantes, striées longitudinalement ; elles mesurent de 3 à 5 centimètres de longueur et 0 mm. 007 à 0 mm. 024 de diamètre et se terminent en pointe.

Examinées au microscope, elles apparaissent avec des parois épaisses, dont le centre est occupé par un canal très fin, ordinairement granuleux. Elles sont transpa-

rentes, ce qui explique leur éclat soyeux et la glycérine et l'huile, augmente encore cette transparence ; elles ont une couleur blonde, qui va jusqu'au gris argenté. La filasse mal rouie est verdâtre.

L'action successive de l'eau d'iode et de l'acide sulfurique glycériné, colore les fibres du lin en bleu ou lie de vin, et le canal central en jaune. L'acide sulfurique concentré dissout la fibre. L'ammoniure de cuivre provoque un gonflement irrégulier. En général, les fibres de lin purifiées se comportent comme de la cellulose pure et possèdent les mêmes propriétés que la fibre de coton.

Composition immédiate des fibres de lin

Cellulose pure	71,5 à 82,57 %
Eau d'humidité ou eau hygroscopique	10,7 à 8,65 »
Cires et graisses	2,37 à 2,39 »
Extrait aqueux	6,02 à 3,65 »
Matières intracellulaires . . .	9,41 à 2,74 »
Cendres.	1,32 à 0,70 »

Composition élémentaire des fibres de lin

Carbone	42,80
Hydrogène	5,50
Oxygène	51,70
Total	100,00

L'analyse immédiate des fibres de lin se conduit comme celle du coton ou des duvets cotonneux (voir, page 34).

Rouissage du lin. — Cette opération a pour but de faciliter la séparation des fibres d'avec la partie ligneuse, par la transformation des matières gommeuses, pectiques et agglutinantes, en produits solubles.

Le rouissage se fait sur pré, à l'eau courante ou à l'eau stagnante ou, encore, à la vapeur, dans des appareils spéciaux.

Le rouissage sur pré dure 30 à 40 jours ; on ne le pratique que pour les qualités inférieures. Dans le *rouissage à l'eau*, on plonge les tiges réunies en bottes, dans une eau, courante ou non, mais qui ne doit, autant que possible, être ni siliceuse, ni calcaire, ni ferrugineuse. La fermentation, qui se développe pendant l'opération, dissout les matières agglutinantes.

Avant d'être rouies, les fibres de lin sont imprégnées de pectose ; la fermentation pectique déterminée par le rouissage, donne de la pectine soluble et de l'acide pectique insoluble, qui reste fixé mécaniquement.

Le ferment du rouissage (*Bacillus amylobacter*), attaque le tissu conjonctif des cellules linéennes, le transforme en dextrine, puis en glucose et donne, ultérieurement, de l'acide butyrique, de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

La fibre libérienne extraite, représente 20 à 25 % du poids de la tige ; elle est plus ou moins imparfaitement séparée du bois d'une part, et des éléments du tissu cortical d'autre part. A l'exclusion de ces constituants étrangers, qui sont lignifiés, et dont la proportion varie de 14 à 33 %, suivant les espèces, la fibre proprement dite est une pectocellulose ; le précipité, obtenu en acidifiant les solutions alcalines du lessivage du lin, consiste, en effet, surtout, en acide pectique.

Pour isoler la cellulose de la fibre de lin, on lessive plusieurs fois, à l'ébullition, avec de l'alcali dilué à 1-2 % NaOH, jusqu'à ce que les solutions ne soient plus colorées ; on lave à grande eau, on passe en chlore, comme pour le coton, et l'on achève par un sulfitage et un traitement alcalin. Pour purifier la cellulose obtenue, on l'épuise avec de l'alcool bouillant, puis par l'alcool-éther, pour enlever les produits cireux.

Jusqu'à présent, aucune réaction n'a permis de différencier cette cellulose de celle du coton ; cependant, elle est moins résistante à l'hydrolyse.

Blanchiment industriel du lin.— Le blanchiment du lin s'effectue par plusieurs méthodes : sur pré, sur pré et au chlore, par les procédés employés pour le coton, par le permanganate... etc. (1).

LE CHANVRE

Le chanvre est constitué par les fibres corticales du *Cannabis sativa* (famille des cannabinées), plante annuelle d'une hauteur de 1 m., 10 à 2 m., 50, pouvant aller jusqu'à 3 et 4 mètres, originaire de l'Asie (Perse et Inde).

Cette plante est dioïque, de sorte qu'on trouve, dans

---

(1) Voir *La Grande Industrie Tinctoriale*, p. 803-809.

L. Kollmann. — (*Papierfabrikant*, p. 863, 890, 1910). Propriétés réductrices de la cellulose.

le même champ, des pieds mâles et des pieds femelles. Les plus forts et les plus élevés, sont connus sous le nom de *Chanvre mâle*. On la cultive sous toutes les latitudes. Après séchage, le chanvre renferme 26 % de fibres textiles ; la filasse obtenue à la suite du *teillage*, contient 65 % de filaments, et le reste est constitué par des matières étrangères, solubles dans les lessives alcalines.

Le rouissage et *le teillage* se pratiquent comme pour le lin.

Composition immédiate du chanvre :

Cellulose	77,77 %
Eau d'humidité ou eau hygroscopique.	8,88 »
Cires et graisses	0,56 »
Extrait aqueux	3,48 »
Substance intracellulaire et composés pectiques	9,31 »
Cendres	0,82 »

La composition élémentaire est semblable à celle du lin.

Les fibres libériennes du chanvre sont, comme celles du lin, formées de cellules superposées. On y retrouve également des lignes transversales peu marquées, rappelant les points de contact de ces dernières, mais elles sont plus grosses, moins lisses, à contours plus irréguliers, et plus fortement accolées ; leurs extrémités sont élargies, obtuses et spatuliformes. Elles sont longues de 3 à 4 cm. et ne présentent que des stries longitudinales parallèlement disposées, beaucoup plus accentuées que celles du lin et qui voilent le canal central. Leur diamètre est compris entre 0mm.01 et 0 mm. 052.

Les coupes transversales présentent un aspect un

peu différent, selon qu'elles proviennent des parties externes ou internes de l'écorce; elles permettent de voir le canal central qui mesure ordinairement le 1/3 de l'épaisseur de la fibre. Tandis que les fibres de la zone

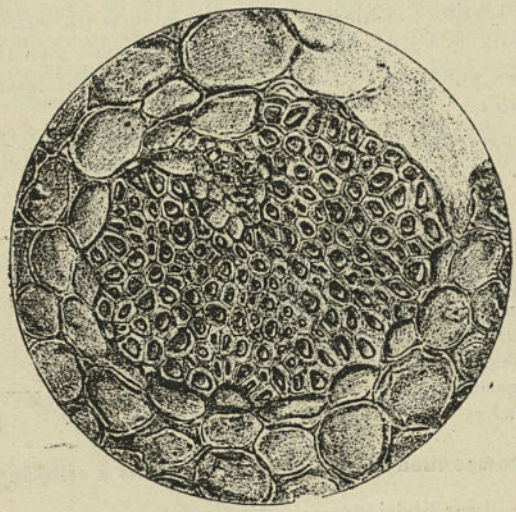


Fig. 13. — Coupe transversale d'une tige de chanvre. (Agave sisalana.)

Vue microscopique montrant les fibres ligneuses, en forme de rein, entourées du tissu parenchymateux.

externe sont franchement polyédriques et donnent des coupes polygonales, comme celles du lin, avec parois épaisses et canal ordinairement linéaire, celles des parties internes ont des parois plus minces, une cavité plus large et des contours généralement sinueux, ces dernières étant enchevêtrées les unes dans les autres, l'ensemble des coupes d'un même faisceau, rappelle

l'aspect d'un ruban contourné ou celui de circonvolutions cérébrales.

Il résulte des caractères précédents, que les fibres de chanvre ne peuvent être isolées qu'après un lessivage prolongé et, souvent, même, un broyage dans un mor-

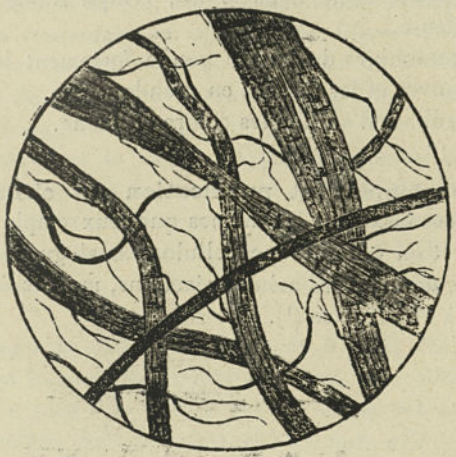


Fig. 14. — Vue microscopique des fibres de chanvre.

Les petites fibrilles qu'on remarque, semblent produites par des déchirures du corps de la fibre.

tier ; ce traitement détermine fréquemment la production, dans le sens des stries longitudinales, de fibrilles extrêmement ténues ; le fait ne se produit pas avec le lin.

Soumises à l'action de l'iode et de l'acide sulfurique, les fibres prennent une coloration bleu-verdâtre et l'examen des coupes montre un liseré jaune extérieur et toute l'épaisseur des parois teinte en bleu, sans coloration jaune au centre.

La coloration jaune externe trahit la présence d'une mince gaine à la surface de la fibre; la superposition des couleurs, jaune et bleu, explique la teinte verdâtre que présente la fibre, vue suivant sa longueur; l'absence de coloration centrale, prouve que le canal n'est pas, comme dans le lin, rempli d'une matière granuleuse.

L'ammoniure de cuivre gonfle fortement les fibres de chanvre et les dissout en grande partie.

Le sulfate d'aniline les colore en jaune.

Blanchiment et purification du chanvre. — Les procédés sont les mêmes que ceux employés pour le lin et on obtient une cellulose analogue à celle du coton, donnant les mêmes réactions, mais moins résistante à l'hydrolyse [1].

LA RAMIE

La ramie ou *China-grass*, est tirée de l'ortie de Chine ou ortie argentée. Les tiges de ce genre *Bœhmeria* (famille des Urticées), fournissent des fibres textiles d'une grande longueur, d'une finesse et d'une tenacité remarquables, qu'on désigne encore sous les noms de *rhéa* ou *chanvre de Saïgon*.

---

(1) *Bibliographie du chanvre. Recherches sur le chanvre indien.* (*Bull. imp. Inst.*, 8, p. 121, 1910).

Les *Bœhmeria nivea et tenacissima*, sont regardées comme deux variétés d'une même espèce. L'ortie blanche de Chine est une plante monoïque vivace, qui, au lieu d'avoir une seule tige comme le chanvre, donne des touffes de tiges de 1 à 4 mètres de haut, qui, coupées au niveau du sol, repoussent comme l'osier.

Par *le rouissage*, on obtient une filasse d'un beau blanc, ayant le brillant et la résistance de la soie. Un filament de ramie peut soutenir un poids 3 fois plus grand qu'un même fil de chanvre.

Comme, dans la ramie, la partie ligneuse est très développée, qu'il y a une grande quantité de matières pectiques, et que l'élimination de ces substances par le rouissage attaquerait considérablement la fibre, on a, généralement, recours à la *décortication mécanique*.

La longueur des fibres varie de 6 à 25 cm ; elles sont plus longues que celles du beau lin ; elles sont également plus fines que celles du coton *sea island* ; leur diamètre varie de 0 mm. 055 à 0 mm. 015 (1).

Composition immédiate des fibres de ramie.

Cellulose	77,77 %
Eau d'humidité ou eau hygroscopique	8,88 »
Cires et graisses	0,56 »
Extrait aqueux	3,48 »
Composés pectiques	9,31 »
Cendres	0,82 »

P. Birkenstock (B. F. 421166). — Simili-coton obtenu avec la ramie.

Composition des cendres de ramie.

Potasse	32,37 %
Soude	16,33 »
Chaux	8,50 »
Magnésie	5,39 »
Chlorure de sodium	9,13 »
Phosphore	9,60 »
Soufre	3,11 »
Carbone	8,90 »
Alumine et silice	6,60 »

Caractères microscopiques et microchimiques. — Les fibres de ramie n'ont pas une structure régulière dans toute leur longueur. Leur surface, considérée dans une même fibre, est tantôt lisse, tantôt recouverte de stries longitudinales ou contournées en spirales allongées; leurs extrémités sont plus ou moins obtuses; le canal central, très irrégulier en diamètre, large en certains endroits et disparaissant complètement en d'autres, est tantôt vide et tantôt rempli de granulations.

La largeur des brins change avec la variété dont ils proviennent. Le diamètre varie du milieu aux extrémités et diffère considérablement, selon qu'on considère le milieu ou les bouts de la fibre.

Les coupes montrent des fibres peu adhérentes, irrégulièrement polygonales, à angles arrondis et contours sinueux. Leurs parois, plus ou moins épaisses, sont souvent divisées par des stries radiées, laissant apercevoir les zones d'accroissement. Le canal, plus ou moins large et parfois linéaire, a des contours irréguliers; il atteint, ordinairement, dans son grand diamètre, les 4/5 de celui de la fibre.

L'iode et l'acide sulfurique colorent, uniformément, les fibres et leurs coupes, en bleu ou en rouge violacé et les granulations centrales, en jaune-brun. Le sulfate d'aniline ne produit aucune coloration, ce qui indique une absence complète de lignification. L'ammoniure de cuivre gonfle fortement les fibres, sans les dissoudre.

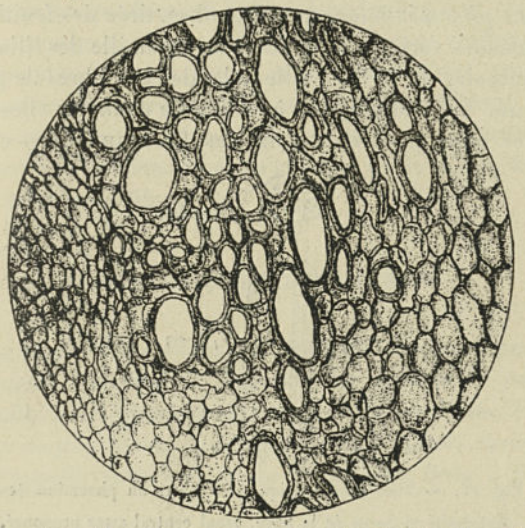


Fig. 15. — Coupe transversale de la région du liber d'une tige de ramie.
(Rhea ou chinagras, Bœhmeria nivea.)

Vue microscopique montrant les fibres du liber, qui se distinguent des tissus environnants par leurs larges sections.

Blanchiment de la ramie. — Les filaments de ramie provenant de la décortication sont soumis à l'action de l'eau chaude pendant 1 ou 2 jours ; c'est l'opération *du dégommage*, qui dissout les matières gommeuses et pectiques, dont les fibres sont imprégnées.

On opère ensuite le débouillage avec des lessives caustiques, le chlorage, etc..., de la même façon que pour le coton (v. p. 5).

LE PHORMIUM

Le phormium tenax est une fibre, tirée des feuilles de plusieurs variétés de plantes de la famille des liliacées, originaire de la Nouvelle-Zélande. Les fibres de phormium sont analogues à celles de chanvre; elles sont fines et agglomérées dans des faisceaux fibro-vascu-

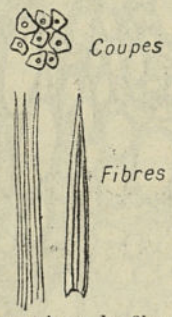


Fig. 16. — Vues microscopiques des fibres du phormium tenax. Extrémité et corps de la fibre, canal central assez prononcé.

laires compacts. Leur longueur varie de 3 à 12 millimètres ; elles sont droites et lisses ; leur diamètre est compris entre 0 mm. 008 et 0 mm. 02 ; la cavité centrale est bien visible ; les parois ont une épaisseur uniforme ; les extrémitées sont aiguës. Leurs coupes sont polygonales, ordinairement à angles vifs et le canal est relativement petit et arrondi.

Ces fibres sont colorées en jaune, par le sulfate d'aniline, ainsi que par l'iode et l'acide sulfurique, et en

violet par le chlore et l'ammoniaque. L'acide nitrique fumant les colore en rouge, à la température ordinaire, tandis que le lin devient rose, à froid, puis jaune, à chaud, et le chanvre, jaune-pâle, à froid et à chaud. Ces caractères permettent de reconnaître aisément un mélange de ces textiles. L'ammoniure de cuivre ne détermine qu'un gonflement faible et irrégulier. Les coupes transversales soumises à l'iode et à l'acide sulfurique, prennent une teinte jaune, si les fibres n'ont pas été blanchies, verdâtre et bleue, après le blanchiment.

La composition immédiate est analogue à celle du chanvre et le blanchiment s'effectue de la même façon que pour cette fibre.

CHANVRE DES INDES OU SUNN

Le chanvre des Indes ou Sunn est constitué par les filaments extraits de l'écorce du *crotolaria jumea* (famille des légumineuses), qui croît aux Indes. Cette sorte de jonc atteint une hauteur de 3 mètres environ ; on l'appelle *Sunn* à Calcutta et *chanvre brun* à Bombay.

La filasse commerciale atteint environ 1 mètre de long ; elle est composée de fibres élémentaires de 4 à 12 millimètres de long et de 0 mm. 015 à 0 mm. 05 de diamètre.

Cette irrégularité, dans le diamètre des fibres à l'examen microscopique, est typique. Elles sont fortement aplaties, rubanées, striées et, parfois, fissurées longitudinalement. Leurs extrémités qui sont larges, arrondies et, quelquefois, spatuliformes, offrent quelque analogie avec celles du chanvre.

Les coupes sont semblables à celles du chanvre et le canal central est large, linéaire et punctiforme; il occupe le 1/3 et quelquefois les 4/5 du diamètre de la fibre; il est parfois vide, parfois rempli de granulations.

Le sulfate d'aniline n'indique qu'une lignification à peine sensible; le réactif iode + acide sulfurique colore les fibres en bleu.

Les coupes transversales sont colorées en bleu et les granulations de la cavité centrale en jaune-brun, caractère qui différencie, immédiatement, ce textile du chanvre ordinaire. Cependant, lorsque les fibres restent entourées de parenchyme, celui-ci se colorant en jaune détermine une teinte verdâtre ou jaunâtre des fibres, vues dans leur longueur, et une bordure jaune peu adhérente sur leurs coupes. Sous l'influence de ces mêmes réactifs, les zônes d'accroissement deviennent très apparentes.

La lessive de soude et l'ammoniure de cuivre gonflent faiblement ces fibres et font apparaître d'une manière très nette, des stries en spirales.

FIBRES DIVERSES

Parmi les fibres cellulosiques ayant une valeur commerciale, plus ou moins grande, nous citerons encore les suivantes qui sont, plus ou moins, lignifiées :

L'asclépias. — C'est un duvet provenant de l'*asclépias gigantea* qu'on trouve à Ceylan, en Egypte, au

Sénégal, à Taïti, aux Etats-Unis, etc... Il porte encore le nom de Silk-cotton et de coton sauvage.

Ces soies végétales ont une longueur de 1 à 3 centimètres et un diamètre de 0 mm. 015 à 0 mm. 04 ; elles sont coniques, effilées ou renflées à leur extrémité ; elles ont des parois très minces et un canal central qui occupe, ordinairement, les 4/5 du diamètre de la fibre. Le réactif iode + acide sulfurique les colore en jaune foncé. L'ammoniure de cuivre les dissout, mais en laissant intacte la cuticule, qui conserve la forme de la fibre.

Le kapok [1]. — Cette fibre est tirée du fruit du *fromager* ou *noix de kapok*. Le fromager, dont les espèces nombreuses croissent surtout dans les Indes et la Malaisie, à Java principalement, est un arbre atteignant jusqu'à 30 mètres de haut. Le type de ces *ceibas*, comme on les dénomme en botanique, est l'*Eriodendron anfractusum*.

L'ouate de kapok se présente sous forme d'une bourre soyeuse, dont les fibres courtes jouissent de propriétés remarquables d'élasticité et d'imperméabilité.

On mesure l'*imperméabilité* de la fibre par sa *flottabilité*, qui peut atteindre 35 fois le poids de la masse de kapok immergée.

Cette propriété spéciale est due à la structure intime de la fibre, qui consiste, presque uniquement, en un canal cylindrique de 0 mm. 035 de diamètre rempli d'air dont les parois ont au plus 0 mm. 005 à 0 mm. 006

---

[1] J. Pinte. — *Industrie textile* (septembre 1909).

d'épaisseur. Cette disposition empêchant toute pénétration de liquide, détermine l'imperméabilité mais constitue un défaut au point de vue de la teinture.

800 grammes de kapok peuvent, facilement, soutenir sur l'eau un homme de poids moyen et cette *flottabilité* l'a fait utiliser à la confection de bouées de sau-

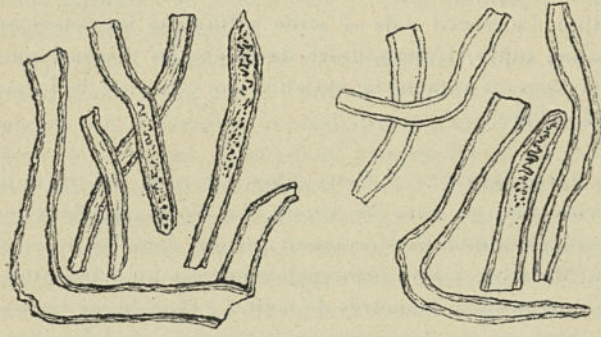


Fig. 17. — Fibres de kapok.

Vues microscopiques montrant le développement excessif du canal central et la faible épaisseur des parois. Les extrémités des fibres, en forme de poches, contiennent parfois des granulations cellulosiques.

vetage. On utilise le *kapok* comme l'*asclépias*, pour le rembourrage des coussins, des meubles, etc... et comme calorifuge.

Le coir ou kair. — C'est la fibre grossière qui entoure l'écorce des noix de coco du *cocotier nucifera*, originaire des Indes Orientales.

Ces filaments textiles sont ronds, lisses, raides, élastiques et de couleur brun-cannelle. Ils sont composés de fibres élémentaires, qu'on isole, après immersion dans l'acide chromique étendu. Les fibres sont souvent

accompagnées de vaisseaux trachées en spirales, d'une longueur de 0 mm. 5 à 1 millimètre et d'un diamètre variable de 0 mm. 015 à 0 mm. 024. Elles sont droites, à parois épaisses et inégales et se terminent par des pointes mousses. Le canal central est très irrégulier et semble souvent interrompu. Les coupes transversales sont arrondies et le canal, parfois très large, a la même forme que la fibre.

Le sulfate d'aniline colore les fibres en jaune intense, ainsi que le réactif iode + acide sulfurique, ce qui indique qu'elles sont fortement lignifiées.

L'ammoniure de cuivre détermine un gonflement très faible et ne dissout pas la fibre.

L'ortie commune. — L'*urtica dioïca* donne une filasse très souple utilisée dans la fabrication des tissus et de la pâte à papier. La longueur *des fibres* varie de 4 à 55 millimètres et leur diamètre de 0 mm. 02 à 0 mm. 08 ; ces fibres sont le plus souvent creuses, aplaties, marquées de stries obliquement dirigées ; elles ont un canal central développé. Elles sont parfois pleines, à surface unie ou finement striée et à canal étroit. Leurs extrémités sont obtuses ; les coupes, ordinairement larges, sont ovalaires ou polygonales, à contour plus ou moins sinueux.

Comme dans la ramie, les zones d'accroissement sont apparentes et traversées de stries radiées. Les fibres et les coupes de l'ortie commune sont colorées en bleu par le réactif iode + acide sulfurique ; la cavité centrale est colorée en jaune-brun. Cette réaction pourrait les faire confondre avec celles du lin, mais leur canal central moins régulier et moins fin, permet de les en distinguer.

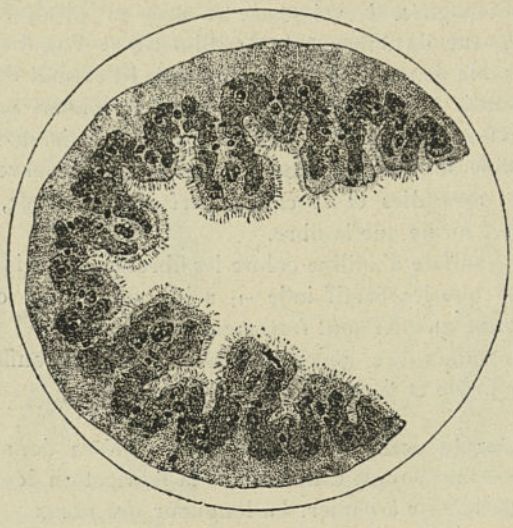


Fig. 18. — Coupe transversale d'une feuille d'alfa.
(Macrochloa (*Stipa*) tenacissima.)

Vue microscopique montrant les baies et renflements tapissés de poils siliceux, les surfaces du parenchyme à chlorophylle intercalées de faisceaux fibro-vasculaires, les fibres parenchymateuses et les bandes de cellules lignifiées, à parois épaisses, s'étendant jusqu'à l'épiderme.

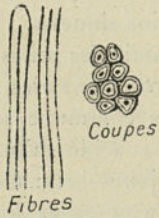


Fig. 19. — *Vues microscopiques* des fibres d'alfa.
Extrémité et corps de la fibre. Canal central étroit.

L'Alfa et le Spart. — L'Alfa (*Macrochloa tenacissima*), est une plante de la famille des graminées qui croît en Espagne et en Algérie. En Espagne, on utilise aussi le Spart (du *Lygeum Spartum*) qui donne une

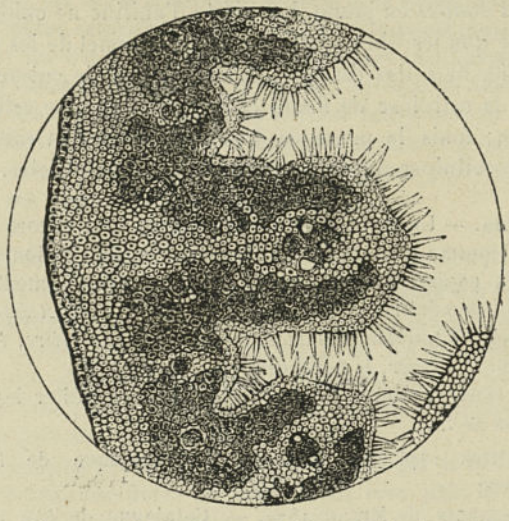


Fig. 20. — Coupe transversale d'une feuille de spart. Lygeum Spartum.

Vue microscopique montrant les bandes de tissu ligneux s'étendant de l'épiderme à la surface chlorophyllienne et entourant le faisceau fibro-vasculaire.

sorte de crin végétal. La sparterie est une ancienne industrie de l'Espagne.

L'Alfa et le Spart donnent des fibres utilisées surtout dans la fabrication du papier; leurs caractères microscopiques et microchimiques sont semblables; les filaments sont courts et fins ; leur longueur est comprise entre 1 millimètre et 2 millimètres et leur dia-

mètre entre 0,008 et 0,015; leur surface est lisse, les extrémités sont plus ou moins arrondies; le canal central est linéaire.

Le réactif iode + acide sulfurique colore les fibres et les coupes en jaune. Le sulfate d'aniline ne colore en jaune que les fibres de l'alfa, ce qui permet de les différencier de celles du spart. L'ammoniure de cuivre dissout la cellulose de l'Alfa et du Spart comme celle du coton; mais la présence du cuticule dans la solution de la cellulose du coton permet de la différencier.

Nota. — Un certain nombre de fibres sont encore utilisées, comme matières premières, pour la fabrication de la pâte à papier, des cordages, etc. Citons brièvement : *Le tilleul, le mûrier à papier, le genêt odorant, le laget dentelle, le saule, le houblon, l'ananas, le yucca, la sansevière, le bananier, le dattier, le henequen, etc.*

Le lecteur, pourra sur ce sujet spécial, consulter les ouvrages de :

Gautier 1875. — Examen microscopique de fibres textiles ;

Bernardin (de Melle) 1879. — Catalogue de 550 fibres textiles ;

G. Pennetier 1881. — Les matières premières organiques ;

A. Renouard. — Etudes sur les textiles ;

Vétillart. — Etudes sur les fibres textiles ;

P. Charpentier. — Les fibres textiles ;

H. Lecomte. — Textiles végétaux, le coton, etc.

La plupart de ces fibres sont associées avec des matières pectiques; elles sont, quelquefois, plus ou moins lignifiées. C'est avec le temps, que les substances pectiques font leur apparition dans les lignocelluloses ; les parties basses du liber du jute, ou *déchets de jute*, cèdent, en effet, à une lessive bouillante, *des pectoses* qui se gélatinisent par refroidissement.

Le produit gélatineux pectique est insoluble dans l'alcool ; ce caractère le distingue des produits d'hydrolyse de la cellulose.

Les fibres non lignifiées, comme la ramie, le lin, le chanvre, les fibres d'orties en général et le coton, contiennent toutes, associés à la cellulose, des composés pectiques, qui se dissolvent dans les lessives alcalines bouillantes.

Les fibres du phormium, du spart ; les tiges du bambou, de la canne à sucre, etc., sont surtout composées de pectocelluloses, avec une proportion, plus ou moins grande, de lignocelluloses ; il en est de même des tissus parenchymateux des fruits et des racines charnues (1).

Différenciation des celluloses normales pures, d'avec les celluloses composées, à l'aide du rouge de Ruthénium.—D'après M. Mangin (2), le *Rouge de Ruthénium* colore les composés pectiques et les gommes, très répandus dans les membranes végétales, en rose plus ou moins foncé, tandis que le coton ou, plutôt, la cellulose de coton pure n'est pas colorée.

Cependant, si l'on traite du coton brut par le Rouge de Ruthénium, ces fibres se colorent en rose pâle, à cause de la présence de la gaine ou *cuticule*, qui les entoure ; quand cette gaine a disparu, enlevée par le mercerisage, la coloration ne se produit plus.

---

(1) Fibres de bananier.— (*Board of Trade* J. 28 Juillet 1910).

R. Schwarz (*Oesterr. Chem. Zeit*, p. 4, 1910). Utilisation de l'ortie ordinaire comme fibre textile. La plante est traitée par des lessives de soude et l'hypochlorite ; on obtient 13 % de fibre du poids des tiges sèches.

(2) L. Mangin. — Sur l'emploi du rouge de Ruthénium en Anatomie végétale. (*C. R.* 116, p. 653, 1893).

A. Joly. — Composés ammoniacaux dérivés du sesquichlorure de Ruthénium. (*C. R.* 115, p. 1299, 1892).

Les fibres textiles provenant du liber des plantes (pecto-celluloses), contenant des composés pectiques, sont colorées fortement en rose. Le lin, le chanvre, la ramie... etc., sont colorés.

Le Rouge de Ruthénium étant insoluble dans l'alcool, on peut, après des lavages répétés à l'eau, conserver dans l'alcool pur les échantillons colorés.

La coloration s'obtient facilement à l'aide d'une solution aqueuse, dite *Réactif de Ruthénium*, obtenue en dissolvant dans 10 cm³ d'eau, un fragment de 5 mmgr. à 1 cgr. environ du colorant. Mais, comme ce dernier est réduit par la lumière, il est important de ne préparer cette liqueur que par petites quantités à la fois.

Action du Rouge de Ruthénium sur les divers textiles, naturels et artificiels. — Lorsqu'on examine, au microscope, les divers textiles naturels, en présence de la solution précédente, on observe les différences suivantes :

Le coton blanc, ordinaire ou mercerisé, reste incolore sous l'action du réactif, seul, le coton brut se colore, très légèrement, en rose pâle.

Le lin écru se colore en rose, mais *le lin blanchi* ne se colore pas.

Le chanvre se colore en rose assez foncé.

La ramie est colorée en rose pâle.

Le kapok se colore en rose très pâle, comme le coton.

Le jute écru ou *blanchi* est coloré en *rouge foncé caractéristique*, se distinguant, très nettement, des textiles précédents.

Le Rouge de Ruthénium est un précieux réactif permettant encore de distinguer, avec une grande netteté, les divers textiles artificiels :

La soie artificielle de chardonnet et tous les textiles nitro-cellulosiques se colorent en rouge foncé, le canal central apparaît en rouge violacé ou en plus clair.

La soie viscose est colorée en rose tandis que *la soie cu-*

proammoniacale reste complètement incolore, ce qui permet de la distinguer très nettement de la précédente.

La soie à l'acétate de cellulose est colorée très irrégulièrement en rose.

Les soies sthénosées restent incolores.

Les pâtes de bois, plus ou moins purifiées des lignocelluloses, se colorent, plus ou moins, proportionnellement à leur pureté, par le rouge de Ruthénium et c'est un excellent moyen pour la constater dans les usines de soies artificielles viscose, qui doivent mettre en œuvre des pâtes chimiques constituées par de la cellulose normale aussi pure que possible.

MUCOCELLULOSES

Les mucocelluloses sont des composés dans lesquels la cellulose est associée à des substances gommeuses ou mucilagineuses.

Les gommes et mucilages extraits des algues, des lichens, ou de divers fruits, tubercules, etc., par ébullition avec de l'eau, sont précipités par l'acide chlorhydrique et l'alcool.

Après lavage à l'alcool et à l'éther, le produit séché se présente sous forme d'une masse fibreuse cassante, qui représente 8 à 10 % de la matière première. *L'analyse élémentaire de ces produits qui fournissent* 5 *à* 6 % *de cendre, donne :*

Carbone	44,17	à	46,52
Hydrogène	6,15	à	5.88
Oxygène	49,68	à	46,70
	100,00		100,00

Ces chiffres correspondent aux formules :

$$C^{18}H^{30}O^{15} \text{ et } C^{18}H^{28}O^{14}.$$

On a préparé les mucilages *du coing*, *du salep* et de certaines légumineuses; de la mousse d'Islande et d'autres lichens analogues; de certaines algues ou fucus, etc.

Ces mucilages résistent assez bien à l'hydrolyse et se rapprochent davantage du type cellulose que du type amidon.

On obtient une certaine quantité de furfurol (6,45 %), par distillation avec les acides.

L'oxydation, par l'acide nitrique, des mucilages des algues fournit environ 22 % d'acide mucique, du galactose et du dextrose.

TROISIÈME CLASSE

—

ADIPOCELLULOSES ET CUTOCELLULOSES

Les tissus protecteurs externes des plantes contiennent, généralement, en mélange avec la cellulose, une grande quantité de produits cireux, résineux et huileux, qui leur permet de mieux résister à l'action de l'eau.

Cependant, une certaine partie de ces produits est souvent combinée, dans le tissu, avec des résidus cellulosiques, d'où les dénominations d'*adipocelluloses* et de *cutocelluloses*.

ADIPOCELLULOSES

Le liège est le type de cette classe ; il contient, en outre d'huiles et de cires, des tanins, des lignocelluloses et des résidus azotés.

Purifié par des traitements successifs avec l'éther, l'alcool et l'eau, il fournit à l'analyse élémentaire :

Carbone	67,8 %
Hydrogène	8,7 »
Oxygène	21,2 »
Azote	2,3 »

Ces traitements lui enlèvent environ 10 % de cires, de graisses et de tanins :

Cire cristallisée ou alcool phellylique, fondant à 100° C. ($C^{17}H^{28}O$)	1,75 %
Acides gras. — Acide décacrylique, fondant à 86° C. ($C^{10}H^{18}O^2$)	2,50 »
Acides gras non cristallisables. — Eulysine, fondant à 150° C. ($C^{24}H^{36}O^3$).	2,25 »
Acide tannique soluble à l'eau.	2,50 »
Acide tannique insoluble.	1,00 »

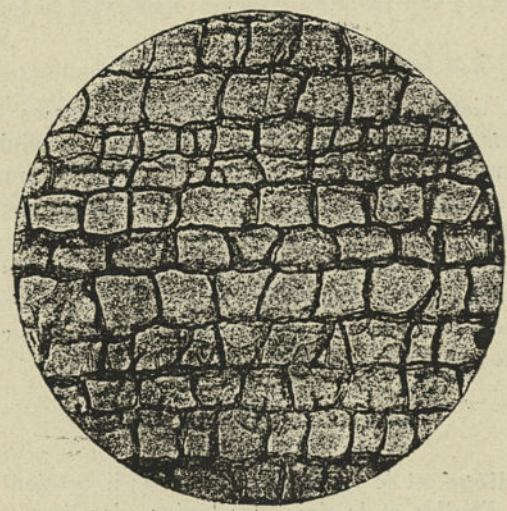


Fig. 21. — Coupe transversale d'un morceau de liège. (Quercus suber.)
Vue microscopique montrant les cellules à parois minces.

Traitée ensuite par les sulfites alcalins, à température élevée, la poudre de liège donne de 9 à 12 % de cellulose, que l'on peut purifier et blanchir par l'hypochlorite de soude et le bisulfite.

Le liège serait un mélange de cellulose, de lignocellulose et de deux composés caractéristiques : la cérine $C^{20}H^{32}O$ et la subérine, qui fournit les acides stéarique et phellonique ($C^{22}H^{43}O^{3}$) par saponification.

CUTOCELLULOSES

Les cutocelluloses proviennent du tissu épidermique ou *cutilaire* des feuilles, tiges, etc... des *phanérogames*, auquel on a donné le nom de *cutine* ou *cutose*.

On a préparé la cutocellulose en partant de la pelure pomme, par traitement avec des acides dilués bouillants, puis avec la solution cuproammonique. On soumet d'abord le produit à l'action des acides à l'ébullition, puis à l'action des alcalis, et finalement le produit est purifié par l'alcool et l'éther.

On obtient ainsi une substance non azotée de composition élémentaire :

Carbone	73,66 %
Hydrogène	11,37 »
Oxygène	14,97 »

La cutose est considérée comme constituée par 1 mol. d'acide stéarocutique $C^{28}H^{48}O^{4}$ et 5 mol. d'acide oléocutique $C^{15}H^{20}O^{4}$.

Ces acides, chauffés à 100° C. en présence de l'eau, se transforment en corps insolubles à points de fusion plus élevés (1).

---

(1) R. Lhuillier et L. Maurice (B. F. 405684). — Traitement et emploi des matières cellulosiques et déchets de diverses industries.

DEUXIÈME PARTIE

PATES A PAPIER — PAPIERS
ESSAI DES PAPIERS

Par Jules PERSOZ

AVANT-PROPOS

En écrivant ce chapitre nous nous trouvions exposé à un écueil sérieux, à savoir de reproduire involontairement le travail que M. W. Herzberg, directeur d'un des laboratoires de l'Institut technique de Charlottenbourg, a présenté d'une façon magistrale et avec une parfaite compétence dans un volume paru, il y a une quinzaine d'années et traduit en français sous le titre « Analyse et Essai des Papiers ». L'auteur en a publié, depuis, une nouvelle édition, plus étendue que la première et illustrée de nombreuses photographies microscopiques.

Notre programme est plus modeste. Dans les pages qui vont suivre, laissant de côté les considérations théoriques, nous avons simplement cherché à donner aux lecteurs de la présente Encyclopédie des notions pratiques sur les différentes parties de ce sujet spécial.

Jules Persoz.

PATES A PAPIER

—

Il nous a paru utile de faire précéder le chapitre relatif à l'essai et à l'analyse des papiers de quelques indications sur les pâtes qui servent à les fabriquer.

Autrefois, ces pâtes provenaient exclusivement de chiffons et étaient préparées dans les usines mêmes; aujourd'hui, elles sont dues, en majeure partie, à des succédanés : bois résineux ou feuillus de diverses essences, paille, alfa, etc... Force a été de recourir à ces matières, non seulement par raison d'économie, mais faute d'autres ressources, la quantité de chiffons disponibles se trouvant absolument insuffisante pour répondre aux besoins énormes et toujours croissants de la consommation.

Pâtes de bois. — L'attention du lecteur doit être appelée d'une façon particulière sur les pâtes de bois qui entrent, pour la proportion la plus importante, parmi ces succédanés.

Abstraction faite de la nature des essences qui ont servi à les préparer, bois résineux ou bois feuillus, on en distingue deux sortes principales, les *pâtes mécaniques* et les *pâtes chimiques*, ces dernières dénommées aussi *cellulose de bois*.

Les premières se subdivisent en *pâtes blanches* et *pâtes brunes*, les deuxièmes en *pâtes à la soude* et *pâtes au bisulfite*, toutes enfin peuvent être vendues *humides* ou *sèches*. Voici quelques indications sur ces diverses matières.

Pâtes mécaniques. — D'une manière générale, elles proviennent simplement de la réduction du bois à l'état de pulpe à l'aide d'une machine. Le bois est d'abord débité en tronçons, d'environ 35 cm. de longueur. Ces tronçons, dépouillés de leur écorce, des nœuds et de toutes les parties altérées, sont pressés, parallèlement aux fibres, par des sabots, contre la surface cylindrique d'une meule de 1 m., 20 de diamètre et 0 m., 40 d'épaisseur, tournant autour de son axe placé verticalement et sans cesse arrosée d'eau. Ainsi préparée, la pulpe retient la plus grande partie des matières incrustantes.

On en fabrique dans différents pays, mais, surtout, dans la presqu'île scandinave et dans la Finlande qui possèdent d'immenses forêts de bois résineux. Obtenue à l'usine de production à l'état de pâte semi-liquide, elle est exprimée entre des rouleaux et débitée, d'une manière continue, sous forme d'une nappe que l'on découpe, à la sortie de la machine, en 2 ou 4 parties, dans le sens du mouvement et transversalement à des intervalles égaux, de façon à produire des feuilles de dimensions régulières. Ces feuilles, d'une épaisseur variable, mais qui atteint souvent plusieurs millimètres, étant superposées par centaines et liées par de simples fils de fer, constituent des balles que l'on expédie souvent telles quelles. En cet état, elles contiennent dans les environs de 50 % d'eau. C'est ce qu'on appelle la *pâte humide*.

D'autres fois, on fait sécher, plus ou moins, ces feuilles avant de les réunir. On livre alors de la *pâte sèche*.

Les pâtes mécaniques sont naturellement peu colorées et n'offrent que la teinte du bois lui-même ; ainsi celles de sapin sont *blanches*.

Sans avoir recours à des agents chimiques, on prépare souvent des pâtes en faisant cuire, pendant environ 8 heures, par de la vapeur à 8 atmosphères, des copeaux de bois ou même de petites bûches. Au sortir de l'autoclave la matière est brune. On remarque que la résine et les substances incrustantes sont ramollies, ainsi que le bois lui-même, au point qu'on peut facilement écraser les copeaux entre les doigts.

Après un lavage abondant, nécessaire pour enlever tous les produits solubles, on obtient ainsi, d'une manière facile et économique, une pâte qui se feutre suffisamment bien pour être employée directement à fabriquer des papiers communs, des cartons colorés, boîtes à sucre, etc.

Ces *pâtes brunes* sont dites aussi *demi-chimiques*. Elles se colorent encore fortement en rouge par la phloroglucine.

Pâtes chimiques. — On désigne sous ce nom les produits obtenus en traitant le bois par des agents chimiques capables de débarrasser ses fibres des matières incrustantes qui les soudent entre elles et de les isoler à l'état de pureté.

Il faut remarquer que ce n'est pas la pâte mécanique précédente que l'on emploie pour cet objet, mais qu'on en prépare une autre, de manière différente et en y apportant plus de soin.

On fait un choix des bois, en écartant ceux qui offrent un commencement d'altération [1].

Les rondins, coupés à une plus grande longueur, sont

---

[1] Souvent ce triage est fait par des équipes de jeunes garçons et de fillettes.

bien écorcés, débarrassés de leurs nœuds par forage, nettoyés à la hachette ou à la plane sur un banc à planer, puis, tantôt débités à la scie circulaire, en disques de 25 à 30 mm. d'épaisseur, tantôt déchiquetés en copeaux à l'aide d'une machine dont l'organe principal est un fort plateau circulaire tournant autour de son axe et muni de couteaux.

Quant aux traitements, ils peuvent se classer en deux grandes catégories, comprenant d'ailleurs bien des variantes, *traitements à la soude* et *traitements au bisulfite*.

Pâtes à la soude.— Dans ce procédé, on se sert d'une lessive de carbonate de soude caustifiée par la chaux, que l'on fait agir à un degré de concentration et sous une pression variables, suivant la nature des bois, et aussi selon les habitudes de chaque fabricant.

On parle souvent de *pâtes chimiques au sulfate*. Cette dénomination impropre provient de ce que, d'après une méthode imaginée par Dahl de Dantzig, on ajoute dans certaines usines du sulfate de soude et de la chaux vive aux lessives qui ont été régénérées par évaporation et calcination à une température élevée.

On peut admettre que, sous l'influence de la pression, une partie de la base du sulfate est déplacée par la chaux et se trouve amenée à l'état caustique, mais il ne faut pas perdre de vue que la composition de ces produits régénérés consiste en carbonate de soude, soude caustique, sulfate de soude et sulfure de sodium, ce dernier résultant de la réduction du sulfate par le charbon. En définitive, c'est toujours la soude caustique qui est l'agent chimique principal de ce traitement. Le sulfure cependant doit également exercer une action.

Pâtes au bisulfite. — Ce procédé est basé sur cette observation que la vasculose est attaquée par les bisulfites à une température voisine de 110°, tandis que la cellulose reste indemne.

On fait subir au bois les mêmes opérations préliminaires que pour le traitement à la soude et souvent en plus un étuvage à la vapeur, destiné à ramollir le ligneux et à faciliter la pénétration du réactif.

La matière est chauffée dans un autoclave, pendant 7 à 8 heures à 110°, avec une solution d'un bisulfite à base de chaux, de magnésie ou de soude. Au sortir de la chaudière, on la désagrège à l'aide d'un moulin broyeur.

Lorsqu'on s'est servi de bisulfite de chaux, les produits de transformation de la vasculose du bois restent adhérents aux fibres de cellulose, sous forme de composés insolubles; pour les enlever, on a recours à un traitement à l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique.

Malheureusement, la pâte perd ainsi de sa blancheur et prend une teinte gris-rosé qui ne fait que s'accentuer à la longue.

Le blanchiment s'effectue bien d'ailleurs par le chlorure de chaux.

Pour le procédé sulfureux, on écarte les bois trop chargés en résine, comme le pin sylvestre. Dans le procédé à la soude, on a un champ d'approvisionnement beaucoup plus étendu.

On a remarqué que les bois récemment abattus se travaillaient le mieux et donnaient la meilleure cellulose.

Les fabriques qui font, en France, de la pâte au bisulfite emploient beaucoup de bois importés de Scandi-

navie. On les expédie dans nos ports en rondins écorcés, de 1 m. 10 de longueur et d'un diamètre, autant que possible, de 20 centimètres, avantageux pour le travail.

Réactions permettant de distinguer les pâtes au bisulfite de celles à la soude. — En général les fabricants de papier n'ont besoin de recourir à aucun essai pour distinguer ces deux sortes de pâtes, surtout qu'à moins d'avoir été blanchies, les secondes présentent une teinte plus ou moins brune. Voici cependant divers moyens qu'on peut employer pour faire cette distinction. Ils sont basés sur ce fait que les pâtes au bisulfite (celles provenant de bois résineux) contiennent toujours une certaine proportion de résine, tandis que celles à la soude en sont à peu près exemptes.

On pourra donc éprouver par la soude un échantillon de la pâte à essayer et se servir également de la méthode de M. Halphen, pour la recherche de la résine dans les papiers, décrite plus loin (v. p. 371).

Une autre réaction a été indiquée plus récemment par le Dr Schwalbe. Partant de cette observation que la résine traitée par de l'acide acétique anhydre et de l'acide sulfurique concentré donne une coloration d'abord rose, puis bleue et enfin verte, l'auteur réussit à mettre en évidence la résine de la pâte au bisulfite, en procédant de la façon suivante.

Sur deux petits échantillons de pâte au bisulfite et de pâte à la soude, blanchies ou non, d'environ 0 gr. 5 chacun, on verse de 1 à 2 cm³ de tétrachlorure de carbone, on chauffe jusqu'à ébullition, puis on décante dans des éprouvettes.

On ajoute alors environ 1/2 cm³ d'acide acétique

anhydre, puis, goutte-à-goutte, de l'acide sulfurique pur concentré.

Avec la pâte au bisulfite on constate d'abord une coloration rosée très tendre (se détachant bien sur un fond blanc). Cette coloration se modifie rapidement, pour devenir verte, si l'on continue l'addition d'acide sulfurique concentré. Il faut verser cet acide avec précaution, le long des parois du tube, pour obtenir deux couches de liquide ; 6 à 10 gouttes sont nécessaires.

Avec la pâte à la soude ces réactions ne se présentent pas. Tout au plus obtient-on une coloration jaune sale.

Pâte de paille. — On commence par trier la paille, en séparant à la main les plantes à tiges ligneuses, les chardons, etc..., qui peuvent s'y trouver mélangés. On la fait passer ensuite entre deux cylindres, pour écraser les nœuds, puis au hâche-paille, qui la découpe en fragments de 3 à 4 centimètres de longueur. Amenée à cet état, on la soumet à un blutage qui la débarrasse du sable, de la poussière et autres impuretés, puis à un trempage dans l'eau bouillante pendant plusieurs heures. Elle est introduite enfin dans un autoclave, en général de forme sphérique et pouvant tourner sur son axe, avec une lessive de soude faible et chauffée, durant 4 à 6 heures, à la pression de 3 ou 4 atmosphères.

L'opération terminée, on fait tomber le contenu de la chaudière dans une bâche, munie d'un double fond percé de trous garni d'une toile métallique, et on l'y lave jusqu'à ce que l'eau en ressorte à peu près incolore. Les moyens d'épuration complémentaires varient avec les habitudes de chaque fabricant. Le rendement en pâte sèche est d'environ 40 % du poids de la paille.

Pâte d'alfa. — Le traitement est le même que pour la paille, mais s'effectue avec plus de facilité encore. Cela permet de réduire, sinon la durée de la cuisson, du moins la quantité de soude et la pression dans la chaudière, qui dans ce cas est fixe. L'alfa est trié avec soin à l'avance et on coupe les racines qui ont pu être arrachées. Souvent on broie la plante en la faisant passer entre des cylindres cannelés. Le rendement en cellulose est d'environ 50 %.

Pâtes diverses. — En dehors des pâtes précédentes, il en est un grand nombre d'autres qui font parfois apparition sur nos marchés, mais qui, tout en ayant donné lieu à des applications ou à des expériences industrielles importantes, ne sont pas entrées couramment dans la consommation, du moins en ce qui concerne nos pays d'Europe. Nous citerons notamment les pâtes dites de *magnolia*, venant du Canada, celles de *papyrus*, de *bambou* et de *tourbe*. Ces deux dernières, en raison de l'abondance des matières premières, pourraient être appelées à un avenir sérieux.

Propriétés des diverses pâtes. — Les pâtes de chiffon, qui comprennent le coton, le lin et le chanvre, auxquels on pourrait ajouter la ramie, sont considérées comme les meilleures et donnant toute satisfaction.

Encore, pour certains articles, préfère-t-on l'emploi, d'une façon exclusive, de la pâte de toile (lin et chanvre) ; mais, comme nous l'avons dit, ces matières sont peu abondantes et chères.

En dehors du chiffon, les praticiens attribuent aux diverses sortes de pâtes à papier des propriétés spéciales qui les guident, quant aux matières à choisir,

seules ou en mélanges, pour obtenir tel ou tel résultat désiré.

La *pâte mécanique* est constituée en général de fibres grossières très courtes et se feutrant mal ; on ne peut donc pas l'utiliser pour des articles qui demandent de la solidité. Par contre, elle donne de l'opacité au papier et prend bien l'encre d'impression. A ce titre et en raison de son bon marché, elle est très employée pour la fabrication du papier pour journaux, mais elle ne saurait servir à celle des papiers destinés à avoir une longue durée ; car, par l'action de l'air, de l'humidité et de la lumière, on peut même dire du temps seul, elle prend une coloration brunâtre qui s'accentue de plus en plus, jusqu'à devenir intolérable.

Comme *pâte chimique*, la cellulose de bois *à la soude*, constituée de fibres assez longues, fines et tenaces, est, une fois blanchie, d'un bon emploi.

Elle donne au papier de l'opacité, de la souplesse, de l'épaisseur, relativement à son poids, mais pas de *main*. Au contraire, le papier fabriqué avec de la *pâte au bisulfite* est transparent, plus ou moins cassant au pliage, dur, luisant et mince, relativement à son poids.

La *pâte de paille* s'emploie rarement seule, parce qu'elle fournit un papier trop sec. On l'associe avec d'autres pâtes. Les fibres en sont courtes, faibles et lisses, mais en même temps rigides et peuvent, en conséquence, communiquer une certaine fermeté au papier fabriqué avec du coton ; elle ne convient pas pour les papiers devant présenter une grande ténacité.

Enfin, les fibres de l'*alfa* sont souples, douces et donnent de l'épaisseur au papier. Comme elles offrent, en outre, assez de tenacité, elles permettent d'obtenir,

sans addition d'autres fibres, un papier blanc très apprécié, ainsi qu'on en fabrique en Angleterre.

EXAMEN DES PATES CHIMIQUES

Le fabricant de papier a intérêt à contrôler la qualité de la pâte chimique qui lui est livrée.

Il fera bien de s'assurer que cette pâte ne contient pas de *matières minérales*, soit qu'elle ait été insuffisamment lavée, soit qu'on l'ait additionnée de ces matières. Un essai d'incinération le renseignera sûrement à cet égard. Il ne devra pas trouver, en effet, plus de 1 $^0/_0$ de résidu.

Pour la recherche des *acides libres*, il n'aura qu'à faire une décoction d'un peu de cette pâte dans de l'eau distillée, filtrer et concentrer le liquide, puis l'essayer avec le papier au rouge Congo et aussi avec le papier de tournesol.

Une pâte au bisulfite peut avoir retenu un peu de ce sel. Pour mettre en évidence la présence de l'*acide sulfureux* ou des sulfites, on pourra délayer, dans de l'eau distillée, un échantillon de la pâte, verser le mélange dans un large tube d'essai, y ajouter un peu d'acide sulfurique étendu, et introduire dans la partie supérieure du tube un bout de papier ou un agitateur imprégné d'un empois d'amidon contenant de l'iodate de potasse, enfin chauffer le tube au bain-marie et suivre attentivement l'expérience. Au cas où il se dégagerait de l'acide sulfureux, on verrait bleuir l'empois.

Les pâtes blanchies conservent, parfois, un reste de *chlore*. On décèle facilement la présence de cet agent,

en appliquant sur diverses parties des feuilles, aussi bien à la surface extérieure que dans l'intérieur, un empois d'amidon contenant de l'iodure de potassium. Le chlore ferait bleuir l'empois.

Enfin il arrive, très souvent, que les pâtes chimiques au bisulfite, ayant été fabriquées avec des bois trop résineux, contiennent une proportion de *résine*, qui devient nuisible à la fabrication.

Des particules de cette résine, se fixant contre les rouleaux d'appel dans la cuve, ou contre la toile métallique, en retiennent d'autres au passage, puis tout à coup se détachent, par masses plus importantes, pour s'incruster dans le papier, où elles produisent des agglomérations formant taches, très préjudiciables à la valeur du produit fabriqué. Elles peuvent même provoquer l'arrêt du travail.

On fera donc bien, si l'on éprouve à cet égard quelques inquiétudes, de doser la résine que renferme la pâte, mais, comme cette impureté est en général très inégalement répartie, il est à propos, moins de déterminer une moyenne d'ensemble, que d'opérer sur des feuilles isolées, afin de connaître la teneur la plus élevée.

A cet effet nous croyons utile de prélever de petits échantillons sur différents points de ces feuilles, de les bien ouvrir à la main, de les mêler et d'en prendre une dizaine de grammes. On pèsera cet échantillon tel quel, puis desséché à l'absolu, et on le soumettra, dans un appareil d'extraction en verre, à l'action d'un dissolvant de la résine. On utilise, d'ordinaire, pour cet objet l'alcool ou l'éther. Ces véhicules, outre qu'ils sont très inflammables, ont, à nos yeux, le grand inconvénient d'abandonner difficilement la pâte et, en général, toutes

les fibres végétales et animales qu'ils ont servi à traiter.

Nous avons donc, avantageusement, remplacé ces agents par le tétrachlorure de carbone qui est très facile à expulser et, de plus, complètement ininflammable. Toutefois, ce corps présente un défaut qui en a fait rejeter l'emploi dans l'industrie. En effet, durant les traitements, il est susceptible d'occasionner la formation d'acide chlorhydrique et, en conséquence, l'attaque des parties métalliques des appareils.

On trouve aujourd'hui dans le commerce, à des prix très abordables, plusieurs produits pouvant servir de succédanés au précédent, à savoir des dérivés chlorés de l'éthylène et de l'éthane, non décomposables comme le tétrachlorure de carbone, mais, comme ce dernier, inflammables. C'est à ces produits qu'on peut recourir et, pour les essais de laboratoire, nous donnerions la préférence au trichlorure d'éthylène, C^2HCl^3, en raison de son point d'ébullition (85°) ni trop bas, ni trop élevé.

Détermination du degré de finesse et de l'état des pâtes à papier. — La connaissance de la finesse et, en général, de l'état des pâtes est d'une grande importance pour le fabricant, qui a intérêt à se rendre compte du degré de raffinage obtenu dans la pile et à savoir si la matière première est propre à la confection de tel ou tel papier.

Jusqu'à ces derniers temps, ces appréciations n'étaient basées que sur l'expérience des praticiens ; dans certains cas, cependant, on jugeait utile de confectionner un échantillon type de papier, pour le soumettre aux épreuves usuelles de résistance et de froissement.

Le Dr Klemm et M. Schopper ont inventé un instru-

ment destiné à répondre à ce désidératum. Leur méthode d'essai repose sur ce fait bien connu que le volume, occupé par le dépôt d'une pâte, ou d'un mélange

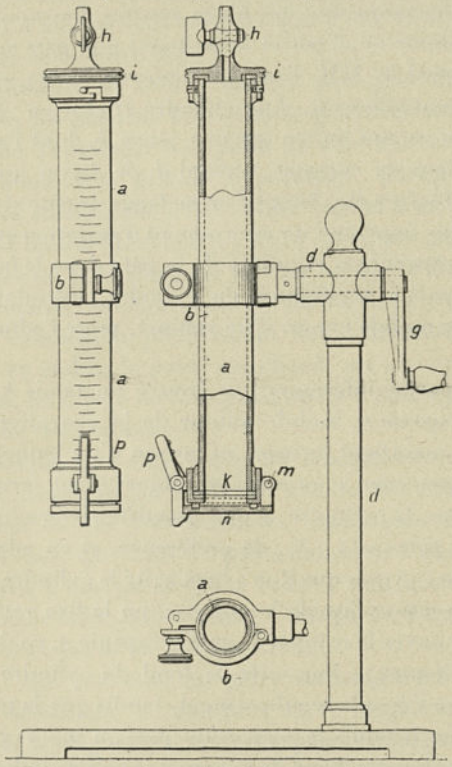


Fig 22. — Appareil de Klemm et Schopper.

de pâtes déterminées, dépend absolument du degré de finesse et de l'état de ces matières. Selon que le travail dans la pile a été effectué avec des lames émoussées ou, au contraire, avec des lames tranchantes, on obtient,

dans le premier cas, des fibres longues, une pâte dite *grasse*, donnant un volume de dépôt peu élevé et propre à fabriquer des papiers fins, ayant de la main, dans le deuxième cas, des fibres courtes, fournissant un grand volume de dépôt et constituant une pâte *maigre*.

L'appareil de MM. Klemm et Schopper, fig. 22, se compose, essentiellement, d'un cylindre gradué en verre *a*, maintenu en son milieu par une pince *b*, dont l'axe est mobile dans un support vertical *d*, de façon qu'après que le cylindre a été chargé d'un mélange de pâte et d'eau, on peut lui imprimer un mouvement d'agitation et obtenir une répartition régulière de la pâte dans le liquide.

A la partie supérieure du cylindre, est adapté un couvercle mobile *i* muni d'un robinet, pour l'admission de l'air.

A la partie inférieure, se trouve un tamis *k*, ainsi qu'une capsule *n*, mobile autour de la charnière *m* et que l'on maintient fermée, au moyen d'un loquet *p*.

Pour procéder à un essai, le robinet étant fermé, on verse dans le cylindre *a* une quantité déterminée du mélange pâteux, à 1 % de préférence, et on adapte le couvercle *i*. Après que l'on a bien agité le cylindre, pour rendre la masse liquide homogène, on le fixe verticalement, on ouvre le robinet *h*, puis la capsule *n*, en déclanchant le loquet *p*. Par suite, le fond du cylindre étant libre, l'eau s'écoule régulièrement, tandis que la pâte est retenue sur le tamis et occupe une plus ou moins grande hauteur, selon son degré de finesse et sa nature, indiquant, par là même, pour quel papier elle peut être employée.

Dosage de l'humidité contenue dans les pâtes à papier.— En réalité, le problème ne se présente pas, dans la pratique, d'une manière aussi générale.

D'abord, les fabricants qui emploient des pâtes de chiffon, les préparant eux-mêmes pour leur usage, n'ont pas à les faire expertiser. D'autre part, les pâtes de paille et d'alfa ne sont essayées que d'une façon exceptionnelle dans notre pays.

La question se trouve donc à peu près limitée à l'examen des pâtes de bois et nous pourrons nous contenter de l'envisager à ce point de vue. Elle est, d'ailleurs, d'une très grande importance, puisqu'il y a quelques années, elle a fait l'objet spécial d'un congrès qui s'est tenu à Manchester, entre chimistes anglais.

Toutes les personnes qui se sont occupées du dosage de l'humidité contenue dans les balles de pâtes de bois savent combien le prélèvement des échantillons, destinés à en établir le poids marchand, est une opération délicate, en raison de l'irrégularité de l'état hygrométrique de ces matières.

De nombreuses expériences de laboratoire nous ont, en effet, démontré qu'il pouvait exister des différences de teneur en eau très sensibles, aussi bien dans les pâtes sèches, que dans les pâtes humides, d'une balle à une autre, d'une partie d'une balle à une autre partie de la même balle, enfin même, d'une partie d'une feuille à une autre partie de la même feuille.

En ce qui concerne les pâtes mécaniques humides, dont l'emballage, le transport et le magasinage sont moins bien soignés que ceux des pâtes chimiques, cette irrégularité tient peut-être moins aux aléas de la fabrication qu'aux intempéries auxquelles les balles sont exposées, soit en cours de route, sur le pont des navires ou près de leur chaudière, soit dans les usines des destinataires, où on les trouve entassées, quelquefois sous des hangars, le plus souvent sans abri, dans

des cours ou sur des terrains où elles subissent, alternativement, les atteintes de la pluie et du soleil et, toujours, celles de l'air, qui enlève, par évaporation, une partie de leur humidité.

A l'appui de ces remarques et à titre d'exemples, nous croyons utile de présenter les divers tableaux ci-après, qui font bien ressortir les difficultés du problème, par le dosage de l'humidité centésimale que nous avons trouvée lors d'une série d'expériences comparatives faites sur des feuilles entières.

Pâtes mécaniques humides. — 1° Feuilles d'une même balle prélevées depuis le dessus jusqu'au milieu :

1re	32,9
2	34,9
3	37,8
4	38,6
5	40,5
6	41,5
8	43.6
10	44,2
Feuille du milieu	50,2

2° Feuilles entières prélevées au-dessus, au milieu et au fond d'une balle.

	Dessus	Milieu	Fond
Pâte brune	47,2	61,7	63,7
»	27	52,2	44,9
»	52,1	55,3	53,8
»	39,9	53	51
Pâte blanche	42,8	54,8	45,9
»	37,4	56	47,3
»	70,3	64,8	68,5
»	42,8	55,7	60,8

3° Intérieur et bordure de plusieurs feuilles.

	Intérieur	Bordure
Pâte brune.	55,2	58,8
»	62	54,5
»	58,2	59,2
Pâte blanche	52,9	57,4
»	53,3	48,7
»	52,5	49,8

Pâtes chimiques sèches. — Humidité contenue dans des feuilles entières prélevées sur 20 parties différentes d'une même balle et groupées 4 par 4, dans l'ordre du prélèvement, chaque groupe représentant 1/5 de la balle.

	1er groupe	2e groupe	3e groupe	4e groupe	5e groupe
1	11,48	13,10	11,27	13,94	12,21
2	13,16	15,77	13,81	18,59	15,10
3	16,93	15,10	16,35	13,68	15,75
4	12,05	10,79	8,93	10,33	10,51
5	19,29	19,51	16,72	20,28	19,04

Ces dosages ont été faits, bien entendu, sur des balles ne portant aucune trace de mouillage accidentel.

Prélèvement des échantillons. — Les tableaux qui précèdent suffisent pour montrer qu'il n'y a aucune règle absolue dans la répartition de l'humidité.

Aussi, bien des systèmes de prélèvement ont-ils été préconisés; la plupart sont aujourd'hui abandonnés.

A notre connaissance, il ne reste plus en usage que ceux consistant à découper des bandes, d'une extrémité à l'autre de la feuille, dans le sens que préfère l'opérateur, ou, encore, dans les 2 sens, et celui du triangle, imaginé par M. W. Sindall, et très apprécié en Angleterre. Cette dernière méthode repose sur ce principe que, les feuilles étant rectangulaires, si l'on découpe sur 4 d'entre elles, prises à intervalles égaux dans une balle, un triangle de forme déterminée, dont le sommet soit au centre et la base successivement sur chacun des bords, on doit obtenir une surface représentant bien, proportionnellement, les parties intérieures et extérieures d'une feuille tout entière. C'est pour cette raison que l'auteur a cru pouvoir qualifier son système de *mathématique*. Nous verrons plus loin ce qu'il faut en penser.

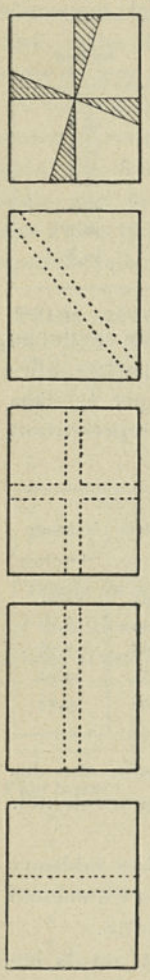


Fig. 23. — Divers modes de prélèvement des échantillons.

Quant aux bandes, certains intéressés prétendaient qu'en raison de la répartition inégale de l'humidité, lors du passage de la pâte chimique entre les rouleaux, cette pâte se trouvant plus mouillée au milieu que sur les bords, il y avait lieu de ne découper les bandes que sur la largeur des feuilles et, jamais, dans le sens de la longueur.

Des discussions assez vives s'élevant parfois entre

les partisans des différents systèmes de prélèvement, chacun préconisant sa méthode, sans d'ailleurs appuyer sa préférence sur aucun fait précis, nous avons résolu d'entreprendre une série d'expériences pour étudier, d'une façon comparative, les divers systèmes de prélèvement.

A cet effet, lors des expertises pratiquées par nos soins dans diverses usines, nous avons fait découper des bandes de 4 à 5 centimètres de largeur :

1° dans le sens transversal des feuilles ;

2° dans le sens longitudinal ;

3° alternativement dans les 2 sens ;

4° dans le sens des diagonales ;

5° en même temps on prélevait des échantillons suivant le système des triangles sur 4 feuilles différentes.

Pour que cette étude eût une valeur sérieuse, il était indispensable, quelle que fût l'étendue d'un semblable travail, de déterminer, outre l'humidité des échantillons, celle des feuilles mêmes sur lesquelles ils avaient été prélevés. Aussitôt découpés, ils étaient donc pesés sur place, ainsi que les restes des feuilles et le tout desséché au laboratoire, dans les conditions habituelles.

Ce travail, qui, à notre connaissance, n'avait jamais été entrepris, ne pouvait s'effectuer que d'une manière intermittente et a demandé ainsi plusieurs années.

Nous ne saurions entrer ici dans le détail des opérations consacrées à chaque sorte de pâte, ni reproduire les tableaux qui en contiennent les résultats ; nous nous bornerons à en résumer les principales conclusions [1].

---

[1] On trouvera ce travail complet dans le *Moniteur de la Papeterie Française*, n° 22 du 15 novembre 1910, page 507.

Il ressort de ces expériences, aussi bien sur les pâtes chimiques sèches que sur les pâtes mécaniques humides :

1° Que, quel que soit le système employé, l'humidité de l'échantillon prélevé ne correspond presque jamais exactement à celle des feuilles ;

2° Que, si l'on ne considère que les moyennes, elles se trouvent, dans tous les systèmes, assez voisines de la vérité, mais ce fait ne se produit souvent que par suite de compensations accidentelles ; or, c'est isolément qu'il faut comparer les résultats ;

3° Que les meilleurs s'obtiennent par les systèmes des bandes ;

4° Que, si l'on établit pour chacune de ces méthodes la moyenne des écarts en plus ou en moins, on arrive à constater que le prélèvement par des bandes en diagonales est, dans l'état actuel des choses, celui qui se rapproche le plus de la vérité, ce qui doit déterminer les opérateurs à l'adopter à l'avenir. Celui des bandes coupées alternativement dans les 2 sens, que nous avons pratiqué pendant longtemps, se classe immédiatement après. Laissant donc de côté toute question d'amour-propre, nous avons renoncé à ce système, pour suivre celui que l'expérience nous a démontré être le plus exact ;

5° Que le système des triangles, d'une conception très ingénieuse, se trouve mis en défaut par ce fait que les côtés opposés d'une même feuille contiennent des proportions d'humidité souvent très différentes. Il pourrait être employé avec chance d'exactitude, si l'on prélevait des triangles sur les 2 côtés opposés d'une même feuille ;

6° Qu'enfin, comme règle générale, il est indispen-

sable d'opérer sur un grand nombre de feuilles, une dizaine au moins par balle, au lieu de 4, comme on le fait souvent.

Pratique opératoire. — Voici la méthode qui, depuis un certain nombre d'années, est suivie par notre laboratoire et qu'ont adoptée la très grande majorité des consommateurs français.

Elle trouve généralement à s'appliquer, lorsqu'une contestation surgit entre le fournisseur de pâte et le fabricant de papier au sujet du degré de siccité d'une livraison reçue par ce dernier.

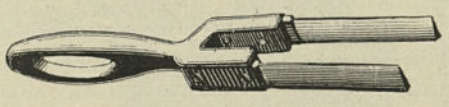


Fig. 24. — Couteau Persoz pour prélever les échantillons sur les balles de pâte à papier.

Rendu à l'usine, l'agent chargé du prélèvement a soin de ne choisir, pour l'expertise, que des balles en bon état, c'est-à-dire où l'on ne constate pas de manquants accidentels et qui ne semblent pas avoir reçu les atteintes de l'eau.

Après avoir contrôlé l'exactitude de la bascule, il pèse, avec le concours du personnel de l'usine, chacune des balles choisies, l'ouvre et en retire à intervalles réguliers, tous les 5 centimètres environ, une feuille, en partant de l'une des premières, situées à la partie supérieure et en continuant jusqu'à la base, soit dix à douze en tout, sur lesquelles on découpe des bandes alternativement dans le sens des 2 diagonales.

Comme il est nécessaire que ces bandes soient rectilignes et de largeur uniforme, le laboratoire a fait con-

fectionner un instrument spécial, sorte de fourche rigide portant 2 lames de couteau parallèles bien tranchantes, écartées d'environ 4 centimètres (fig. 24). A défaut de ce couteau à 2 lames, on peut recourir à une règle et à un tranchet.

Les bandes ainsi coupées sur une même balle constituent un échantillon, qui est aussitôt pesé sur place, à l'aide d'une balance assez sensible, dont est muni l'agent du laboratoire, puis enveloppé avec soin, pour éviter toute perte de matière, dans un papier sur lequel on inscrit le numéro que porte la balle de laquelle il provient.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que les pâtes se trouvaient en feuilles découpées réunies à l'état de balles ; elles se présentent souvent aussi sous forme de rouleaux. On effectue alors le prélèvement des échantillons de la façon suivante : un des rouleaux à expérimenter étant couché par terre, on le fend suivant une de ses génératrices dans toute sa longueur, jusqu'au centre et on y prélève des bandes de distance en distance sur différentes spires, en ayant soin d'en réduire la largeur, au fur et à mesure qu'on se rapproche du milieu.

Quant au nombre des balles ou rouleaux sur lesquels on doit opérer, il est d'usage, en France, de se limiter à 2 % de l'ensemble, mais cette proportion, tout au plus admissible pour un lot important de pâte mécanique comprenant plusieurs milliers de balles, nous paraît insuffisante, tout au moins pour les pâtes chimiques, livrées généralement en plus petits lots et dont le prix est supérieur. Sans s'élever jusqu'aux chiffres exagérés qu'ont proposés certaines personnes, on pourrait selon nous adopter l'échelle ci-après :

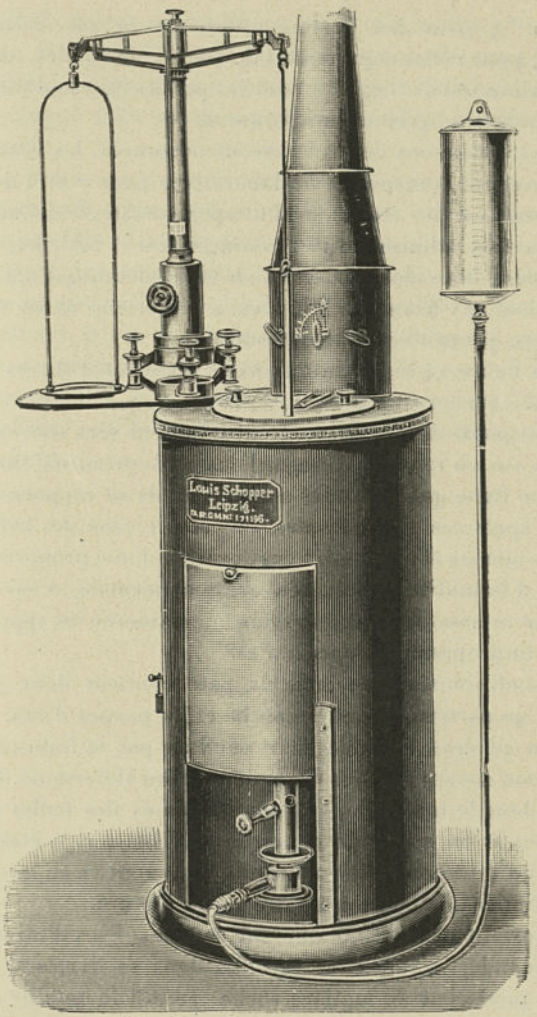


Fig. 25. — Etuve de dessiccation.

10 % pour les parties inférieures à 200 balles ; 5 % pour celles comprenant de 200 à 1.000 balles, avec un minimum de 20 ; 3 % pour les parties de 2.000 balles et au-dessus, avec un minimum de 50.

Les opérations de prélèvement terminées, les échantillons sont transportés au laboratoire pour y être desséchés dans des étuves, à la température réglementaire et partout admise de 100° centigrades. A cet effet, on les place dans des corbeilles en toile métallique qu'on suspend aux fléaux de balances, à l'intérieur même des étuves, jusqu'à équilibre constant.

La figure 24 représente l'un des systèmes d'étuves en usage chez les papetiers.

Les poids des échantillons absolument secs sont inscrits, sur un tableau, en regard des poids primitifs, sur la même ligne que les balles auxquelles ils se rapportent.

D'après ces poids absolus, on calcule ceux des balles elles-mêmes et on majore ces derniers d'une proportion fixe d'humidité considérée comme normale, à savoir d'une reprise de 1/9°, que dans le commerce on appelle très improprement *reprise d'air*.

Conditionnée à ce taux, la pâte contient donc sur 100, 90 parties de matière sèche et 10 parties d'eau.

En général, les balles sont vendues par le frabricant comme devant donner un poids moyen déterminé. On fait donc le total des poids conditionnés des balles essayées et on en prend la moyenne. Elle sert à établir par les intéressés s'il y avait un manquant et en ce cas à calculer la réduction à faire sur la facture.

Souvent aussi, et notamment pour les pâtes d'origine allemande, le fabricant garantit dans sa livraison un tant pour cent de matière sèche. Tantôt la totalité du lot est vendue avec une teneur moyenne déterminée,

tantôt la teneur est indiquée pour chaque balle isolément. Dans ce dernier cas, on n'a pas à s'occuper du résultat moyen, mais à comparer les résultats trouvés sur chaque balle essayée avec ceux indiqués par le fabricant.

Ajoutons, en ce qui concerne la dessiccation des échantillons, que c'est une opération ordinairement longue. Elle l'est surtout quand il s'agit de pâte mouillée, contenant dans les environs de 50 % d'eau. Dans ce cas, au lieu de les introduire tout de suite dans les étuves, il y a avantage à les mettre dans des appareils de préparation, ou même, lorsqu'ils sont en très grand nombre, à les étaler sur des étagères en treillage métallique, où ils perdent la plus grande partie de leur humidité.

ESSAI ET ANALYSE DES PAPIERS

—

Parmi les éléments qui caractérisent un papier, il en est d'ordre purement physique, tels que l'épaisseur, le poids au mètre carré, la résistance, la souplesse, la transparence, etc., d'autres qui sont relatifs à la composition des fibres, à l'encollage, à la charge minérale, à la couleur, etc.

Nous procèderons à l'examen des méthodes qui peuvent servir dans un laboratoire à faire ces diverses déterminations, ou du moins les plus importantes d'entre elles, entrant parfois, notamment pour les essais de résistance, dans des détails que certains lecteurs pourront trouver trop minutieux ou même puérils, mais que nous considérons comme indispensables, pour assurer l'exactitude des résultats.

Epaisseur. — Pour déterminer l'épaisseur d'un papier, on a, le plus généralement, recours à un petit instrument, très répandu sous le nom de *palmer*, construit primitivement pour mesurer l'épaisseur des lames métalliques fig. 25. Rappelons qu'en principe il se compose de deux poupées entre lesquelles se place l'objet à mesurer, l'une fixe, l'autre mobile, pouvant être rapprochée de la première par le mouvement d'un bouton que l'on fait tourner à la main. Ces poupées se terminent, tantôt par de petits troncs de cône de 2 à 3 millimètres de dia-

mètre, tantôt par des plateaux circulaires d'environ 1 centimètre.

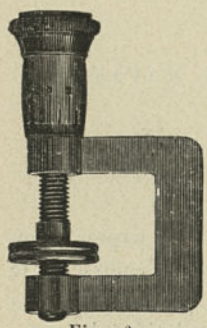


Fig. 26.
Palmer ordinaire.

Un manchon, entraîné par frottement doux, lorsqu'on manœuvre le bouton, s'arrête aussitôt que la poupée mobile arrive en contact avec l'objet. Il porte sur son pourtour des divisions permettant de mesurer les épaisseurs au centième de millimètre.

Avant de procéder à un essai, il faut s'assurer que l'instrument fonctionne régulièrement et que, lorsqu'on le manœuvre à vide, il marque bien le zéro, au moment du contact des poupées.

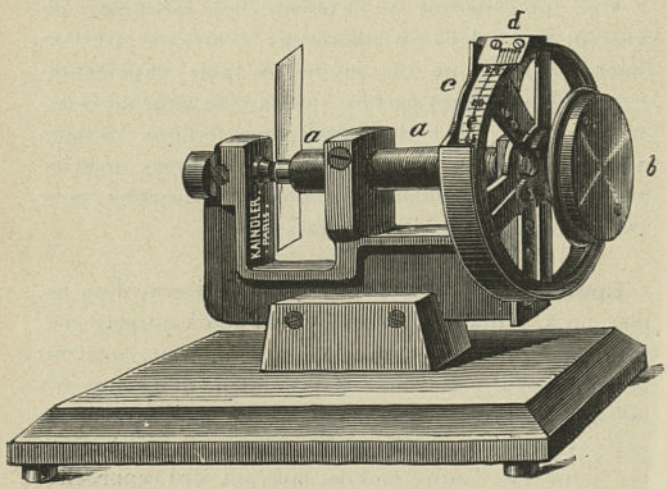


Fig. 27. — Palmer spécial pour papiers.

L'essai, qui, en principe, parait très simple, ne l'est

pas, autant qu'on pourrait le croire, et réclame beaucoup de soin. Il est prudent, lorsqu'on n'a qu'une feuille de papier, d'en mesurer l'épaisseur à différents endroits, au moins sur les bords fig. 26, si on ne peut pas la couper, car on rencontre, souvent, de très grands écarts, d'un point à un autre. Quand l'échantillon se compose de plusieurs feuilles, il faut opérer de même sur chacune d'elles, noter tous les résultats et, en donnant la moyenne, indiquer la variation du plus faible au plus fort.

Lorsqu'on prend l'épaisseur de 2, 3, 4 feuilles superposées, on ne trouve généralement pas des résultats exactement doubles, triples, quadruples du résultat simple. Cela montre avec quelle circonspection il faut se prononcer.

Une autre circonstance encore vient souvent inquiéter l'opérateur, c'est que les résultats fournis par les deux types d'instruments dont il a été parlé ne sont pas toujours concordants. Il se peut en effet que le papier à essayer, au lieu d'être parfaitement uni, présente soit des stries longitudinales, soit des aspérités grenues. On conçoit donc qu'en se servant d'un palmer à pointes, on rencontre tantôt des parties creuses et tantôt des partie en relief. Avec un palmer à plateaux, on n'aurait que l'épaisseur moyenne du papier dans les parties saillantes.

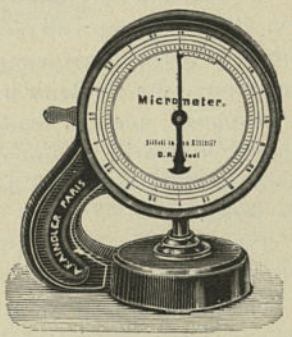


Fig 28 — Trieur d'épaisseur, micromètre.

On se sert souvent, mais plutôt dans les bureaux et

magasins que dans les laboratoires, d'un instrument de grande dimension qui est destiné surtout à un triage rapide des papiers et des cartons fig. 27. Il se pose sur une table. La feuille dont on veut mesurer l'épaisseur est introduite, horizontalement, dans un espace libre, ménagé à la base de l'instrument. En appuyant sur un levier, l'opérateur détermine l'abaissement d'une tige verticale à extrémité aplatie, qui vient se mettre, normalement, en contact avec cette feuille.

Une aiguille, qui se meut sur un grand cadran circulaire gradué, indique aussitôt l'épaisseur avec une approximation qui varie de 1/100 à 1/1.000 de millim., suivant les conditions de construction de l'instrument.

Poids au mètre carré. — La détermination de cet élément est des plus simples et ne nécessite aucune recommandation spéciale. Lorsque l'échantillon dont on dispose comprend un grand nombre de feuilles, ainsi qu'il arrive fréquemment, il est bon d'opérer sur plusieurs, afin d'obtenir un résultat moyen plus précis. A supposer que ces feuilles soient de mêmes dimensions, on pourra se contenter de mesurer l'une d'elles pour calculer la surface de l'ensemble dont on prendra le poids.

Pour se mettre à l'abri des erreurs pouvant résulter d'un état exceptionnel de sécheresse ou d'humidité de l'échantillon quand on le reçoit, il sera parfois prudent de laisser celui-ci, pendant quelque temps, exposé bien ouvert dans la salle d'expériences, avant d'en prendre le poids.

Dans certains laboratoires, surtout en Allemagne, on se sert d'une balance romaine spéciale fig. 28, sur le plateau de laquelle il suffit de placer un morceau du

papier à essayer, découpé suivant un gabarit donné, pour lire immédiatement le poids au mètre carré, d'après la position d'une aiguille se déplaçant sur un arc de cercle.

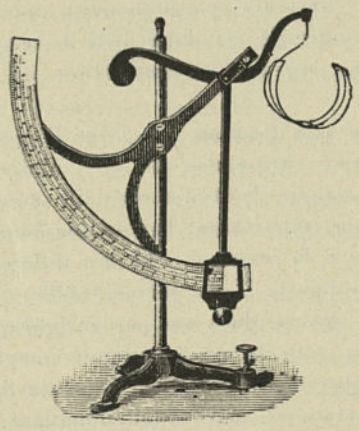


Fig. 29. — Romaine pour poids au mètre carré.

Resistance. — Cette donnée, très importante à connaître, dépend d'un grand nombre de facteurs, non seulement en valeur absolue, pour une même fabrication, de l'épaisseur du papier, de sa plus ou moins grande sécheresse au moment de l'essai, mais aussi de la nature, de la longueur et, d'une manière plus générale, de l'état des fibres qui sont entrées dans la composition de la pâte, de l'encollage, des matières minérales ou charges qu'on y a incorporées, de la vitesse même imprimée à la machine, si, comme dans l'immense majorité des cas, il s'agit de papier fabriqué mécaniquement.

On peut apprécier la résistance d'un papier de différentes manières, à la traction, à la perforation, au pliage, au froissement, au chiffonnage, et les résultats obtenus dans ces différentes épreuves sont loin d'être toujours parallèlement concordants et de correspondre. Il est donc utile de recourir à l'une où à l'autre, suivant la destination de l'article en jeu.

Résistance à la traction. — C'est l'épreuve la plus habituellement demandée et elle réclame la plus grande attention. Tout d'abord elle nous suggèrera une remarque importante. Tandis que dans les papiers « à la forme », la résistance est peu différente dans un sens et dans l'autre d'une même feuille, elle offre de très grands écarts, dans un papier fabriqué à la machine. C'est dans le sens du mouvement, qu'elle se montre la plus forte, une grande partie des fibres se trouvant entraînées, suivant leur longueur, par le courant du liquide.

Par contre, on constate que le papier est moins élastique dans le sens de la machine, que dans le sens transversal.

De ce qui précède, il ressort que, pour se rendre compte de la solidité et de l'élasticité d'un papier, il faut l'essayer dans les deux sens. Mais comment reconnaître le sens de la machine ?

Le moyen auquel on a eu recours pendant longtemps, à défaut d'autre, est le suivant. On découpe dans le papier un disque d'environ 10 centimètres de diamètre, en prenant soin, bien entendu, de tracer au crayon des lignes de repère sur ses bords et sur la feuille elle-même. On mouille ce disque, en le plongeant un instant dans l'eau, et on le pose à plat,

d'abord sur la paume de la main, puis sur une table ou une assiette.

Au fur et à mesure qu'il se dessèche, on voit deux bords opposés, se relever et se recroqueviller de plus en plus. Finalement, le disque ne reste plus en contact avec la table que suivant un diamètre. Cette ligne indique précisément le sens de la machine; à l'aide des repères on le retrouve sur la feuille.

Ce procédé est toujours assez long, en outre, il ne peut réussir que si le papier est encollé. S'il ne l'était pas, il faudrait imprégner d'abord le disque d'une solution légère de résine dans l'alcool et laisser le dissolvant s'évaporer.

Un autre procédé très ingénieux et beaucoup plus rapide a été imaginé par un suédois, M. Nickel. Il suppose, ce que l'on peut d'ailleurs admettre comme toujours vrai, que les feuilles ont été découpées suivant deux directions, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire au sens de la machine.

On coupe donc une première bande, de longueur et de largeur quelconques, suivant un sens du papier, puis une deuxième, de mêmes dimensions, dans le sens perpendiculaire, en ayant soin de les marquer. On les applique ensuite l'une contre l'autre et les tient, d'une main, dans une position verticale, puis, les prenant de l'autre main entre le pouce et l'index, assez bas pour que les bouts supérieurs abandonnés à eux-mêmes soient forcés de s'infléchir sous leur propre poids, on incline le système, alternativement, à droite et à gauche, par un mouvement lent du poignet.

On remarque alors que dans l'une des positions les deux bandes s'inclinent en restant étroitement appliquées l'une contre l'autre fig. 29, tandis que dans la

position inverse l'une des deux bandes s'infléchit moins que sa voisine et en reste séparée fig. 30.

C'est cette dernière, la plus rigide, qui indique le sens de la machine.

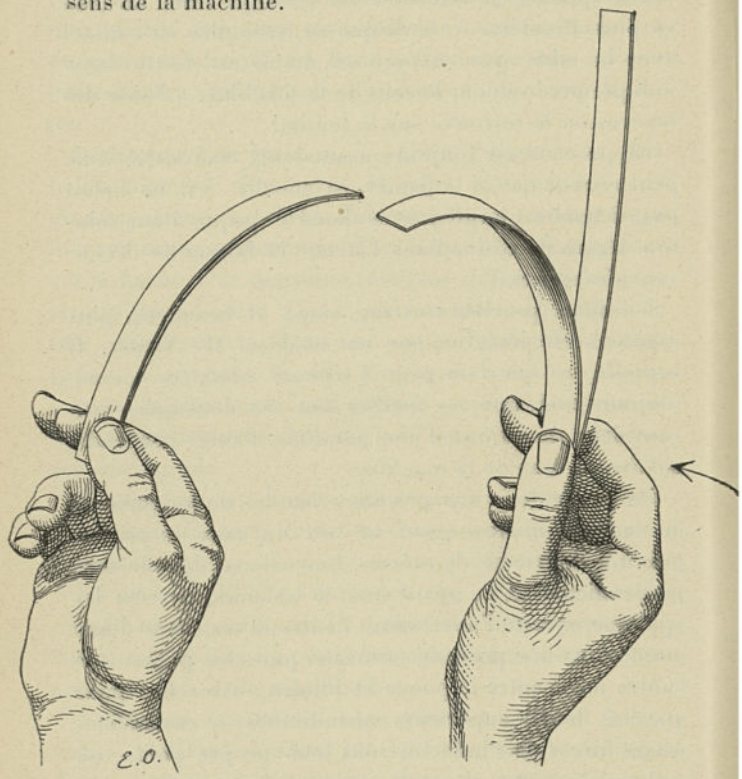


Fig. 30. Fig. 31.

Avant qu'on eût construit des instruments spéciaux pour mesurer la résistance des bandes de papier à la traction, on employait, pour faire cette épreuve, le

moyen suivant, très primitif, mais auquel on est obligé cependant d'avoir recours encore, dans quelques cas exceptionnels. On découpe du papier des bandes de 5 centimètres de largeur et de 60 centimètres environ de longueur. On en soude les deux bouts avec de la gélatine.

La colle une fois sèche, on passe dans cet anneau deux baguettes, l'une servant à le maintenir suspendu, l'autre à soutenir un plateau de balance. Sur ce plateau on peut placer, d'abord, sans crainte, certains poids, puis on en ajoute, progressivement, d'autres, avec précaution, jusqu'à ce qu'il y ait rupture.

Pour faire le calcul, on ajoute aux poids marqués celui du plateau et de la baguette inférieure et on divise le total par 2, puisque la traction s'est effectuée, en définitive, sur une bande double.

Une des difficultés de ce système opératoire est de réussir à coller parfaitement droits les deux bouts des bandes.

Différents appareils ont été proposés pour l'essai de la résistance des papiers à la traction. Le plus répandu et qui fournit d'excellents résultats est celui de Schopper, en Allemagne. L'inventeur l'a établi sur le même principe que le dynamomètre Chèvefy, généralement employé en France pour éprouver les tissus.

Une bande de papier étant fixée, bien verticalement et sans tension, entre deux mâchoires, la traction exercée, à la partie inférieure à l'aide d'une manivelle, se transmet au plus petit bras d'un levier coudé, mobile autour d'un axe horizontal, et détermine l'ascension du plus grand bras, chargé d'un poids à son extrémité.

Celui-ci parcourt un arc gradué, en s'élevant au fur et à mesure que la traction augmente.

Quand la rupture a lieu, le levier ne retombe pas, mais est retenu dans sa dernière position, grâce à un

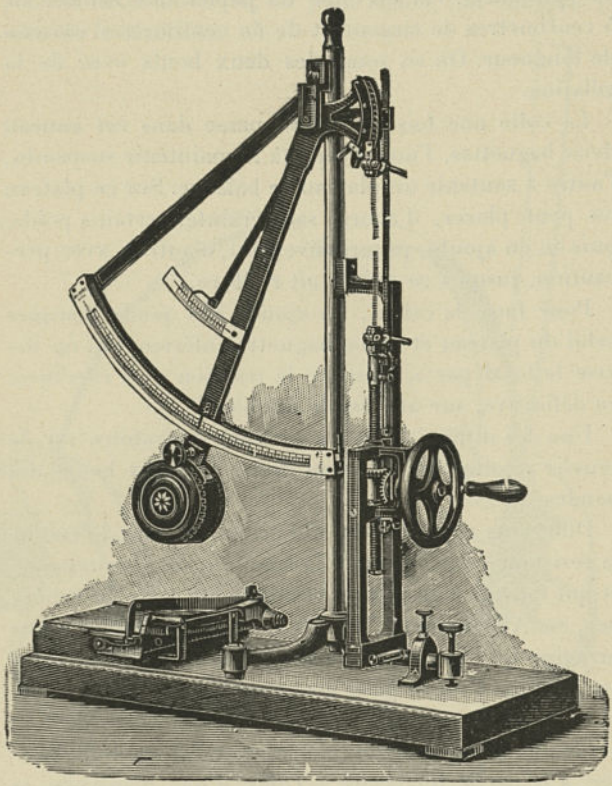


Fig. 32. — Dynamomètre Schopper.

système fort ingénieux de 10 cliquets minces juxtaposés, se promenant à l'intérieur d'un arc denté. Ces cliquets sont taillés de telle façon que l'un des dix est

toujours prêt à s'arrêter contre l'une des dents, à quelque moment que se produise la rupture. On peut lire, en conséquence, le poids de rupture en kilog. et fraction de kilog.

D'autre part, une disposition très heureuse permet d'enregistrer, à l'aide d'une aiguille parcourant un autre arc gradué, l'allongement de la bande jusqu'à la rupture, déduction faite de l'abaissement des mâchoires dû au fonctionnement de la machine. Cet allongement peut être noté à volonté, soit en mm., soit en valeur centésimale, relativement à la longueur constante de la bande.

Dans l'appareil de Schopper, l'écart des mâchoires est de 18 cm., c'est donc pour cette longueur de bandes qu'a été tracée sur le petit arc de cercle la graduation indiquant l'allongement $^0/_0$.

Les mâchoires de l'instrument ont été construites pour recevoir des bandes de 1 cm., 5 de largeur, dimension très convenable pour permettre d'effectuer les essais avec précision et sur des sortes de papier très variées. Outre qu'une bande un peu large serait difficile à tendre régulièrement, elle conduirait, avec certains échantillons solides, à des poids de rupture très élevés, nécessitant une machine puissante et encombrante. D'autre part, une bande très étroite fournirait, avec certains articles, tels que des papiers à cigarettes, des résultats bien minimes. On ne peut donc qu'approuver le choix qui a été fait.

Sur l'entablement du dynamomètre est disposé un appareil accessoire ou cisaille, destiné à couper les bandes, et rappelant l'instrument qui sert à débiter le pain dans les boutiques de boulangers.

Il est pourvu sur la droite d'une règle horizontale

en acier, isolée, fixée sur des montants résistants et portant en dessous une petite nervure pour soutenir l'un des bords du papier à découper. On applique contre cette règle le morceau prélevé sur la feuille, après l'avoir fait passer sous une autre règle étroite parallèle à la première et, en temps ordinaire, maintenue soulevée à son extrémité antérieure par l'effet d'un ressort, l'autre extrémité étant mobile autour d'un axe. Toutefois le mouvement en est limité par un arrêt.

Dans l'espace libre compris entre les deux règles, exactement distantes de 1 cm., 5, peut pénétrer une solide lame de couteau, munie, à la partie antérieure, d'une poignée et mobile autour d'un axe situé également en arrière.

Lorsqu'après avoir placé la feuille, on abaisse le couteau, il vient raser la règle mobile, et découpe nettement le papier à la largeur réglementaire. Mais, pour que cette coupe s'opère bien, certaines précautions minutieuses sont indispensables à observer.

Tandis que, du pouce de la main gauche, l'opérateur appuie avec fermeté la règle mobile sur le papier en pressant sur une petite tige latérale, il lui faut, avec les autres doigts de la main, bien écartés, maintenir, solidement, la feuille dans sa position et, alors seulement, abaisser le couteau de la main droite.

La tranche doit être parfaitement nette et la bande partout d'une égale largeur et, pour peu que la feuille ne soit pas bien maintenue, elle est sujette à se déplacer, à glisser, ce qui donne lieu à une coupe oblique.

Autant que possible, on ne découpera pas les bandes sur les bords même des feuilles du papier à essayer, mais sur des parties détachées à l'intérieur, parallèle-

ment à ces bords. La première sera toujours écartée comme défectueuse.

L'usage étant d'évaluer la résistance d'un papier d'après la moyenne de 5 épreuves dans chaque sens, on aura soin de couper au moins 6 bandes, de part et d'autre, afin de n'être pas obligé de recommencer, au cas où un accident viendrait à se produire.

Si l'échantillon se compose de plusieurs feuilles, on fera bien de prélever 2 bandes dans chaque sens, sur 3 d'entre elles.

Les indications données ci-dessus pour la coupe des bandes sont suffisantes, lorsqu'on a affaire à des papiers présentant une certaine fermeté, mais, s'il s'agissait de papiers légers et à plus forte raison très légers, tels que des papiers pelures ou à cigarettes, on n'arriverait à aucun bon résultat, en opérant comme il vient d'être dit.

Toutes sortes d'accidents (glissements, arrachements, etc.) se produiraient presque inévitablement. Nous recommandons, en pareil cas, d'ajouter une nouvelle précaution aux précédentes, à savoir de placer, sous la feuille à découper, une feuille de soutien, constituée d'un papier quelconque assez ferme. De cette façon on réussira sûrement.

L'écart des mâchoires du dynamomètre étant, comme nous l'avons dit, de 18 cm., il faut que les bandes aient une longueur sensiblement plus grande, soit de 27 à 28 cm. environ.

Les feuilles d'échantillons qu'on envoie à expertiser devront donc présenter des dimensions en conséquence. Il arrive parfois qu'elles ne les ont pas; ce n'est point une raison pour renoncer à l'essai. S'il s'en faut d'une très petite longueur, on pourra coller en haut et en bas du morceau une rallonge en papier solide, à con-

dition que les parties collées se trouvent emprisonnées dans les mâchoires du dynamomètre. S'il s'en faut d'une quantité importante, on pourra encore tourner la difficulté, en collant, bout à bout, 2 hauteurs du papier. Dans l'un et l'autre cas, on ne découpera les bandes qu'une fois les parties collées bien sèches.

Indépendamment de la question de dimensions, les feuilles doivent être exemptes de plis et avoir été protégées contre tout froissement, soit qu'on les ait mises sur des rouleaux ou dans des tubes, soit qu'on les ait placées entre des plaques rigides, planchettes ou cartons. En effet, les plis produisent, inévitablement, un affaiblissement dans le papier, et, s'il s'en trouvait un sur une bande essayée au dynamomètre, c'est à cet endroit qu'aurait lieu la rupture, accusant un résultat plus faible qu'il ne faudrait.

On doit donc, quand une feuille présente des plis assez rapprochés pour qu'il y en ait de compris entre les mâchoires, coller sur ces plis des morceaux d'un papier quelconque pour les consolider. Il est à peine besoin de faire remarquer que, toutes les fois que les bandes porteront dans la partie comprise entre les mâchoires du dynamomètre des endroits collés, il faudra renoncer à obtenir aucun renseignement, quant à l'élasticité de l'échantillon.

De quelque manière que les bandes aient été préparées, dans des conditions normales ou autrement, nous considérons comme nécessaire de les enfermer dans 2 boîtes distinctes, en attendant qu'elles soient éprouvées et, après expérience, de conserver également dans ces boîtes les 10 morceaux provenant de chaque sens, jusqu'à ce qu'ils soient pesés comme on le verra plus loin.

En principe, un essai de résistance à la traction sur un papier comprend, ainsi que nous l'avons dit, 5 épreuves dans le sens de la machine et 5 dans le sens transversal.

Les résultats obtenus, soit comme poids de rupture, soit comme allongement $^0/_0$, s'inscrivent isolément dans un tableau. On les totalise et on prend les moyennes pour chaque sens, puis la moyenne d'ensemble. Ce sont les données réellement intéressantes.

Cependant, l'usage s'est introduit de présenter, accessoirement, les résultats sous une autre forme, à savoir de faire connaître les longueurs de rupture dans chaque sens et leur moyenne.

On appelle longueur de rupture d'un papier la longueur que devrait avoir une bande de ce papier de largeur quelconque, mais bien uniforme, pour que, suspendue par une de ses extrémités, elle se rompe sous son propre poids.

Par exemple, si on a reconnu que, dans le sens de la machine, des bandes de 1 centim. 5 donnent un poids de rupture moyen de 6 kilogrammes ; il faudra calculer quelle longueur devrait avoir cette bande pour peser 6 kilogrammes. Cette détermination nécessite la connaissance d'un nouvel élément, le poids des bandes.

A cet effet, au fur et à mesure que l'une d'elles a été éprouvée, on en détache les 2 morceaux au ras des mâchoires, à l'aide d'un canif bien tranchant, et, les 5 épreuves terminées, on pèse les 10 morceaux ensemble, à la balance de précision.

Ayant, outre le poids de rupture moyen trouvé plus haut, le poids et la longueur des bandes, puisque l'écart des deux mâchoires est de 18 centimètres, on possède les éléments voulus pour faire le calcul. On opérera de même pour le sens transversal. (Suivre p. 362.)

Numéros de finesse

0,100	0,113	0,126	0,139	0,152	0,165	0,178	0,191	0,204	0,217
1,800	1,593	1,429	1,295	1,184	1,091	1,011	0,942	0,882	0,830
0,101	0,114	0,127	0,140	0,153	0,166	0,179	0,192	0,205	0,218
1,782	1,579	1,417	1,286	1,176	1,084	1,006	0,937	0,878	0,826
0,102	0,115	0,128	0,141	0,154	0,167	0,180	0,193	0,206	0,219
1,765	1,565	1,406	1,277	1,169	1,078	1,000	0,933	0,874	0,822
0,103	0,116	0,129	0,142	0,155	0,168	0,181	0,194	0,207	0,220
1,748	1,552	1,395	1,268	1,161	1,071	0,994	0,928	0,870	0,818
0,104	0,117	0,130	0,143	0,156	0,169	0,182	0,195	0,208	0,221
1,731	1,538	1,385	1,259	1,154	1,065	0,989	0,923	0,865	0,814
0,105	0,118	0,131	0,144	0,157	0,170	0,183	0,196	0,209	0,222
1,714	1,525	1,374	1,250	1,146	1,059	0,984	0,918	0,861	0,811
0,106	0,119	0,132	0,145	0,158	0,171	0,184	0,197	0,210	0,223
1,698	1,513	1,364	1,241	1,139	1,053	0,978	0,914	0,857	0,807
0,107	0,120	0,133	0,146	0,159	0,172	0,185	0,198	0,211	0,224
1,682	1,500	1,353	1,233	1,132	1,047	0,973	0,909	0,853	0,804
0,108	0,121	0,134	0,147	0,160	0,173	0,186	0,199	0,212	0,225
1,667	1,488	1,343	1,224	1,125	1,040	0,968	0,905	0,849	0,800
0,109	0,122	0,135	0,148	0,161	0,174	0,187	0,200	0,213	0,226
1,651	1,475	1,333	1,216	1,118	1,034	0,963	0 900	0,845	0,796
0,110	0,123	0,136	0,149	0,162	0,175	0,188	0,201	0,214	0,227
1,636	1,463	1,324	1,208	1,111	1,029	0,957	0,896	0,841	0,793
0,111	0,124	0,137	0,150	0,163	0,176	0,189	0,202	0,215	0,228
1,622	1,452	1,314	1,200	1,104	1,023	0,952	0,891	0,837	0,789
0,112	0,125	0,138	0,151	0,164	0,177	0,190	0,203	0,216	0,229
1,607	1,440	1,304	1,192	1,098	1,017	0,947	0,887	0,833	0,786

Numéros de finesse (suite)

0,230	0,244	0,258	0,272	0,286	0,300	0,314	0,328	0,342	0,356
0,783	0,738	0,698	0,662	0,629	0,600	0,573	0,549	0,526	0,506
0,231	0,245	0,259	0,273	0,287	0,301	0,315	0,329	0,343	0,357
0,779	0,735	0,695	0,659	0,627	0,598	0,571	0,547	0,525	0,504
0,232	0,246	0,260	0,274	0,288	0,302	0,316	0,330	0,344	0,358
0,776	0,732	0,692	0,657	0,625	0,596	0,570	0,545	0,523	0,503
0,233	0,247	0,261	0,275	0,289	0.303	0,317	0,331	0,345	0,359
0,773	0,729	0,690	0,655	0,623	0,594	0,568	0,544	0,522	0,501
0,234	0,248	0,262	0,276	0,290	0,304	0,318	0,332	0,346	0,360
0,769	0,723	0,687	0,652	0,621	0,592	0,566	0,542	0,520	0,500
0,235	0,249	0,263	0,277	0,291	0,305	0,319	0,333	0,347	0,361
0,766	0,723	0,684	0,650	0,619	0,590	0,564	0,541	0,519	0,499
0,236	0,250	0,264	0,278	0,292	0,306	0,320	0,334	0,348	0,362
0,763	0,720	0,682	0,647	0,616	0,588	0,563	0,539	0.517	0,497
0,237	0,251	0,265	0,279	0,293	0,307	0,321	0,335	0,349	0,363
0,759	0,717	0,679	0,645	0,614	0,586	0,561	0,357	0,516	0,496
0,238	0,252	0,266	0,280	0,294	0,308	0,322	0,336	0,350	0,364
0,756	0,714	0,677	0,643	0,612	0,584	0,559	0,536	0,514	0,495
0,239	0,253	0,267	0,281	0,295	0,309	0,323	0,337	0,351	0,365
0,753	0,711	0,674	0,641	0,610	0,583	0,557	0,534	0,513	0,493
0,240	0,254	0,268	0,282	0,296	0,310	0,324	0,338	0,352	0,366
0,750	0,709	0,672	0,638	0,608	0,581	0,556	0,533	0,511	0,492
0,241	0,255	0,269	0,283	0,297	0,311	0,325	0,339	0,353	0,367
0.747	0,703	0,669	0,636	0,605	0,579	0,554	0,531	0,510	0,490
0,242	0,256	0,270	0,284	0,298	0,312	0,326	0,340	0,354	0,368
0,744	0,703	0,667	0,654	0,640	0,577	0,552	0,529	0,508	0,489
0,243	0,257	0,271	0,285	0,299	0,313	0,327	0,341	0,355	0,369
0,741	0,700	0,664	0,632	0,602	0,577	0,550	0,528	0,507	0,489

Numéros de finesse (suite)

0,370	0,384	0,398	0,412	0,426	0,440	0,454	0,468	0,482	0,496
0,486	0,469	0,452	0,437	0,423	0,409	0,397	0,385	0,373	0,363
0,371	0,385	0,399	0,413	0,427	0,441	0,455	0,469	0,483	0,497
0,485	0,468	0,451	0,436	0,422	0,408	0,396	0,384	0,373	0,362
0,372	0,386	0,400	0,414	0,428	0,442	0,456	0,470	0,484	0,498
0,484	0,466	0,450	0,435	0,421	0,407	0,395	0,383	0,372	0,362
0,373	0,387	0,401	0,415	0,429	0,443	0,457	0,471	0,485	0,499
0,483	0,465	0,449	0,434	0,420	0,406	0,394	0,382	0,371	0,361
0,374	0,388	0,402	0,416	0,430	0,444	0,458	0,472	0,486	0,500
0,481	0,464	0,448	0,433	0,419	0 405	0,393	0,381	0,370	0,360
0,375	0,389	0,403	0,417	0,431	0,445	0,459	0,473	0,487	0,501
0,480	0,463	0,447	0,432	0,418	0,405	0,392	0,381	0,370	0,359
0,376	0,390	0,404	0,418	0,432	0,446	0,460	0,474	0,488	0,502
0,479	0,462	0,446	0,431	0,417	0,404	0,391	0,380	0,369	0,359
0,377	0,391	0,405	0,419	0,433	0,447	0,461	0,475	0,489	0,503
0,477	0,460	0,444	0,430	0,416	0,403	0,390	0,379	0,368	0,358
0,378	0,392	0,406	0,420	0,434	0,448	0,462	0,476	0,490	0,504
0,476	0,459	0,443	0,429	0,415	0,402	0,390	0,378	0,367	0,357
0,379	0,393	0,407	0,421	0,435	0,449	0,463	0,477	0,491	0,505
0,475	0,458	0,442	0,428	0,414	0,401	0,389	0,377	0,367	0,356
0,380	0,394	0,408	0,422	0,436	0,450	0,464	0,478	0,492	0,506
0,474	0,457	0,441	0,427	0,413	0,400	0,388	0,377	0,366	0,356
0,381	0,395	0,409	0,423	0,437	0,451	0,465	0,479	0,493	0,507
0,472	0,456	0,440	0,426	0,412	0,399	0,387	0,376	0,365	0,355
0,382	0,396	0,410	0,424	0,438	0,452	0,466	0,480	0,494	0,508
0,471	0,455	0,439	0,425	0,411	0,398	0,386	0,375	0,364	0,354
0,383	0,397	0,411	0,425	0,439	0,453	0,467	0,481	0,495	0,509
0,470	0,453	0,438	0,424	0,410	0,397	0,385	0,374	0,364	0,354

Numéros de finesse (suite et fin) (¹)

0,510	**0,519**	**0,528**	**0,537**	**0,546**	**0,555**	**0,564**	**0,573**	**0,582**	**0,591**
0,353	0,347	0,341	0,335	0,330	0,324	0,319	0,314	0,309	0,305
0,511	**0,520**	**0,529**	**0,538**	**0,547**	**0,556**	**0,565**	**0,574**	**0,583**	**0,592**
0,352	0,346	0,340	0,335	0,329	0,324	0,319	0,314	0,309	0,304
0,512	**0,521**	**0,530**	**0,539**	**0,548**	**0,557**	**0,566**	**0,575**	**0,584**	**0,593**
0,352	0,346	0,340	0,334	0,329	0,323	0,318	0,313	0,308	0,304
0,513	**0,522**	**0,531**	**0,540**	**0,549**	**0,558**	**0,567**	**0,576**	**0,585**	**0,594**
0,351	0,345	0,339	0,333	0,328	0,323	0,318	0,313	0,308	0,303
0,514	**0,523**	**0,532**	**0,541**	**0,550**	**0,559**	**0,568**	**0,577**	**0,586**	**0,595**
0,350	0,344	0,338	0,333	0,327	0,322	0,317	0,312	0,307	0,303
0,515	**0,524**	**0,533**	**0,542**	**0,551**	**0,560**	**0,569**	**0,578**	**0,587**	**0,596**
0,350	0,344	0,338	0,332	0,327	0,321	0,316	0,311	0,307	0,302
0,516	**0,525**	**0,534**	**0,543**	**0,552**	**0,561**	**0,570**	**0,579**	**0,588**	**0,597**
0,349	0,343	0,337	0,332	0,326	0,321	0,316	0,311	0,306	0,302
0,517	**0,526**	**0,535**	**0,544**	**0,553**	**0,562**	**0,571**	**0,580**	**0,589**	**0,598**
0,348	0,342	0,336	0,331	0,326	0,320	0,315	0,310	0,306	0,301
0,518	**0,527**	**0,536**	**0,545**	**0,554**	**0,563**	**0,572**	**0,581**	**0,590**	**0,599**
0,348	0,342	0,336	0,330	0,325	0,320	0,315	0,310	0,305	0,301

(¹) Les chiffres en caractères gras représentent les poids des bandes, ceux placés au-dessous les numéros de finesse correspondants.

Dans ce calcul, entre, toujours, le rapport de la longueur au poids de la bande, ce que M. Herzberg appelle le *n° de finesse*. Pour simplifier les opérations arithmétiques, on a dressé un barême, voir page 358, grâce auquel, connaissant le poids moyen d'une bande, on trouve aussitôt le n° de finesse correspondant, c'est-à-dire le cœfficient par lequel il faudra multiplier le poids de rupture, pour obtenir la longueur de rupture.

Dans les essais de résistance à la traction il est commode de disposer les résultats obtenus en tableau, comme on l'a fait dans les 2 exemples ci-après, qui se rapportent le 1er à un papier de fabrication très soignée, pour titres, le 2e à un article ordinaire, pour une destination quelconque.

Premier exemple

	Sens de la machine			Sens transversal		
Numéros	Poids de rupture	Allongement %	Poids des bandes	Poids de rupture	Allongement %	Poids des bandes
1 . . .	6kg,900	4,7	Numéro de finesse : 0,943	5kg,400	5,4	Numéro de finesse : 0,914
2 . . .	7, 000	5,0		6, 000	5,0	
3 . . .	6, 000	4,0		6, 100	5,6	
4 . . .	6, 650	4,6		5, 500	5,6	
5 . . .	6, 250	4,2		6, 300	5,2	
Total. .	32kg,800	22.5	0gr,954	29kg,300	26,8	0gr,985
Moyenne	6kg,560	4,5	0gr,1908	5kg,860	5,36	0gr,197

Poids de rupture moyen 6kg,210
Allongement moyen % 4,93
Longueur de rupture { Sens de la machine : 6km,186 / Sens transversal : 5», 356 } Moy. 5km,771

Deuxième exemple

	Sens de la machine			Sens transversal		
Numéros	Poids de rupture	Allongement %	Poids des bandes	Poids de rupture	Allongement %	Poids des bandes
1 . . .	7kg,000	1,1	Numéro de finesse : 0,978	2kg.600	3,2	Numéro de finesse : 0,978
2 . . .	7, 000	1,0		2, 700	3,5	
3 . . .	6, 950	1,0		2, 650	3,2	
4 . . .	6, 400	0,9		2, 200	2,4	
5 . . .	7, 100	1,0		2, 350	2,6	
Total. .	34kg,450	5,0	0gr,920	12kg,500	14,9	0gr,920
Moyenne	6kg,890	1,0	0gr,184	2kg,500	3,0	0gr,184

Poids de rupture moyen 4kg,695
Allongement moyen % 2, 0
Longueur de rupture { Sens de la machine : 6km,738 / Sens transversal : 2 », 445 } Moy. 4km,591

En bas de la colonne qui suit celle de l'allongement on a inscrit le poids des 5 bandes et la valeur moyenne de l'une d'elles et au-dessus le n° de finesse correspondant relevé dans le barême.

Nous croyons utile de revenir encore sur la pratique de l'opération. Il est essentiel de fixer chaque bande parfaitement droite dans les mâchoires du dynamomètre. A cet effet, on en introduit une extrémité dans la mâchoîre supérieure, dont on presse légèrement la came pour l'empêcher seulement de tomber, puis on fait passer l'autre extrémité dans la mâchoire inférieure, où on la presse faiblement aussi, car il ne faut pas songer à placer une bande bien droite du premier coup.

On l'examine alors dans toute sa longueur et, selon les ondulations que l'on remarquera à tel ou tel endroit, on desserrera alternativement l'une ou l'autre mâchoire, afin de tirer, tantôt dans une direction, tantôt dans une autre, les bouts qui dépassent, jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus aucune partie gondolée et que la bande, considérée suivant sa tranche, se présente du haut en bas comme une ligne parfaitement verticale. Alors seulement on devra serrer les mâchoires d'une façon définitive et assez solidement pour que la bande ne puisse pas glisser, lorsque la traction s'exercera.

Quant à la manœuvre du dynamomètre nous sommes d'avis qu'il faut tourner rapidement la manivelle. Il est certain que, si l'on opérait avec lenteur, la bande se fatiguerait à supporter une tension prolongée, même assez éloignée encore de la limite à atteindre, et donnerait un poids de rupture plus faible qu'il ne faudrait.

Les longueurs de rupture n'ont qu'une valeur relative. Elles permettent bien de juger de la supériorité d'un papier sur un autre de même fabrication ; mais à part cela, elles ne méritent pas, en général, l'intérêt qu'y attache le consommateur et risquent souvent de conduire celui-ci à des appréciations fausses, ainsi que le démontrent les essais de résistance à la perforation.

Lorsque, à cause des plis ou de ses trop faibles dimensions, on a dû coller certaines parties du papier, comme nous l'avons dit, on ne peut plus se servir des débris des bandes pour les peser. Dans ce cas, on s'arrange à découper sur l'échantillon de papier un morceau rectangulaire, que l'on mesure et pèse avec soin, de manière à déterminer par une proportion quel serait le poids d'une bande ayant une surface de 18 centimètres × 1, 5 cent., soit de 27 cm².

Faute de pouvoir mieux faire, on admettra, exceptionnellement, que ce poids et, par suite, le n° de finesse sont les mêmes dans les 2 sens du papier, ce qui n'arrive pas d'ordinaire. Le second des tableaux ci-dessus en donne un exemple.

On rencontre souvent dans les papeteries un dynamomètre, dit *dasymètre*, construit antérieurement à celui de Schopper et sur un principe tout à fait différent.

C'est un appareil horizontal, à ressorts, relativement bon marché, d'un maniement facile et commode, mais n'offrant pas les mêmes garanties d'exactitude que le précédent.

Dans ce système, la bande de papier à essayer, qui peut avoir jusqu'à 30 centimètres de longueur et de 1 à 5 centimètres de largeur, est fixée par ses deux extrémités dans les mâchoires de l'instrument. En tirant sur celle de droite au moyen de la manette, on exerce sur la bande une tension qui est indiquée en kilogrammes par l'aiguille du cadran.

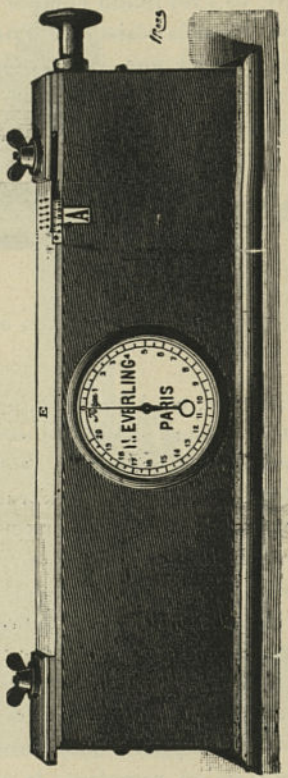


Fig. 33. — Dasymètre ou dynamomètre.

Celle-ci s'arrête sur le chiffre donnant le poids de

rupture; l'allongement est fourni par l'échelle graduée A, fixée à la mâchoire de droite.

Essais de résistance à la perforation. — Depuis longtemps, on s'est rendu compte de l'intérêt qu'il y aurait à déterminer la résistance d'un papier à la perforation. C'est en effet une indication très utile à connaître, puisqu'elle donne en quelque sorte la moyenne expérimentale des résistances d'un papier dans les 2 sens.

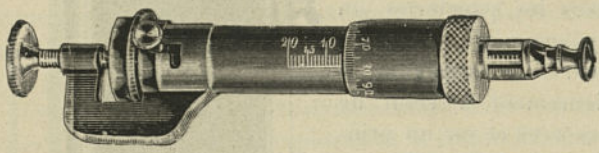


Fig. 34. — Essayeur de résistance du papier (Appareil de Rehse).

M. Rehse, en Allemagne, a imaginé un petit instrument à ressort dans lequel une tige, à extrémité arrondie, vient presser au centre d'un disque de papier fixé tendu, comme la membrane d'un tambour.

Cet instrument ingénieux ne permet pas d'arriver à des résultats bien précis, en raison du ressort qui se modifie par l'usage, mais il est fort commode pour faire des comparaisons rapides.

Plus récemment, nous avons fait construire un dispositif tout différent du précédent et qui fournit des résultats de même ordre. Il peut s'adapter au dynamomètre de Schopper, mais à une double condition, c'est, d'abord, qu'on remplace la crémaillère verticale de l'appareil par une autre, 2 fois coudée à angle droit [1],

---

[1] Nous l'avons faite en aluminium.

afin d'obtenir l'espace nécessaire et, en second lieu, qu'on retourne la came de la mâchoire inférieure.

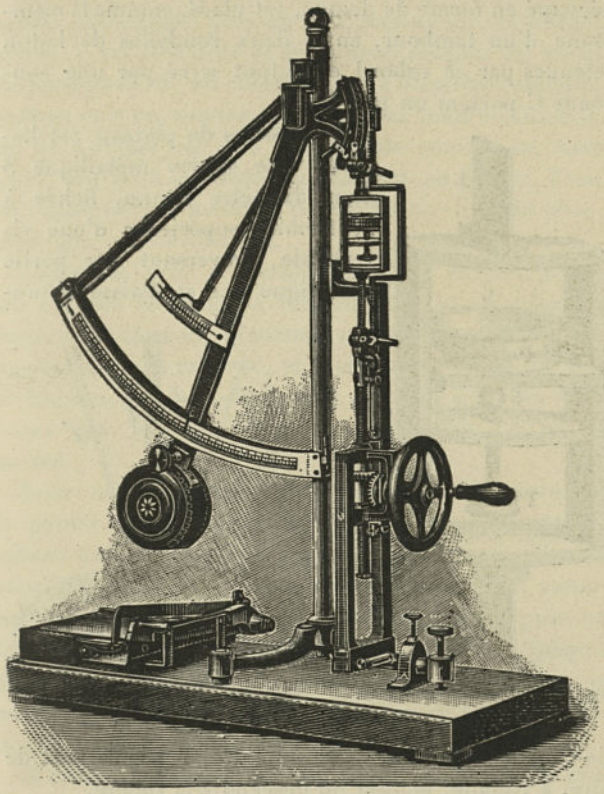


Fig. 35. — Dynamomètre Schopper avec perforateur Persoz.

Ce dispositif est composé de deux parties coulissant l'une dans l'autre.

Vers le milieu, s'intercale un plateau mobile P à

bords carrés, mais à ouverture circulaire, de 3,5 centimètres de diamètre, avec rebord interne. Le papier, découpé en forme de disque, est placé, comme la membrane d'un tambour, entre deux rondelles de laiton retenues par ce rebord et le tout serré par une couronne C portant un pas devis.

Au-dessous du plateau, est disposée une sphère métallique S d'un diamètre connu, fichée à l'extrémité supérieure d'une vis verticale, traversant une partie métallique fixe et épaisse et mu-

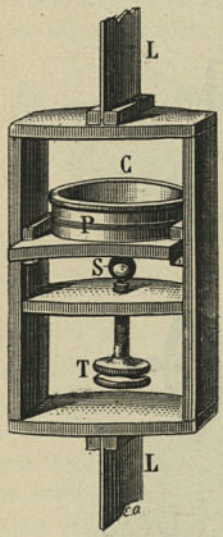


Fig. 36. — Perforateur Persoz.

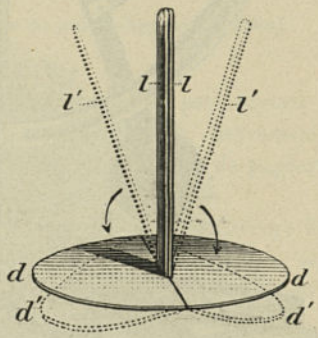


Fig. 37. — Planoscope Persoz.

nie dans le bas d'une tête moletée T permettant de faire, à volonté, monter ou descendre la sphère.

L'ensemble des différentes parties de cet organe est terminé, en haut et en bas, par des lames minces d'acier LL, qui peuvent être pincées dans les mâchoires du dynamomètre.

Quand le plateau du tambour est en place, on fait

monter la sphère, jusqu'à ce qu'elle arrive en contact, exactement, avec le disque de papier.

Un petit instrument accessoire, que nous avons appelé *planoscope*, peut servir à déterminer cet instant précis. Il est constitué de deux demi disques en métal *dd* juxtaposés et, en conséquence, à diamètre commun, portant chacun, soudée au centre, une lame verticale *ll*. On les a collés sur une base souple comme un tissu léger, une peau ou même simplement un papier, l'une ou l'autre de ces matières pouvant tenir lieu de charnière aux 2 demi-disques.

Lorsqu'on pose ce système sur une surface plane, les 2 lames se tiennent verticalement et en contact ; mais, si, au-dessous du diamètre commum, se rencontre une saillie, une aspérité, si faible qu'elle soit, il y a inclinaison des demi-disques et par suite écart des deux lames qui forment alors un angle plus ou moins ouvert.

Pour se servir de l'instrument, on le place sur le papier au centre du tambour, on fait monter la sphère avec précaution, jusqu'à ce qu'on ait dépassé très légèrement le point de contact, ce que l'on reconnaît à la divergence des deux petites lames, puis on tourne, tout doucement, la vis en sens contraire, jusqu'à ce que ces deux lames se touchent de nouveau, à ce moment, on fixe la position définitive de la vis par un contre-écrou.

A défaut de planoscope, un moyen très simple permet de déterminer la position où la sphère arrive, exactement, en contact avec la membrane à perforer. Il suffit de présenter, entre les deux corps, une languette de papier mince et de manœuvrer, tout doucement, la tête de la vis, jusqu'à ce que cette languette, pénétrant

dans l'intervalle, puisse y être promenée avec un léger frottement.

Avec la disposition que nous avons adoptée, les deux graduations de l'appareil Schopper sont utilisées. L'une donne le poids de rupture, à condition qu'on en retranche le poids, d'ailleurs peu important, de la partie supérieure du perforateur, l'autre enregistre en millimètres la hauteur de la flèche.

On fait pour un essai 5 épreuves, avec l'une ou l'autre des sphères en série dont les diamètres varient de 1/2 à 2 centimètres. Cependant nous nous servons habituellement d'une sphère de 1 centimètre. Les disques à perforer sont découpés à l'emporte pièce.

Il était intéressant de soumettre à cette épreuve comparativement des papiers présentant certaines similitudes, par exemple fabriqués d'une manière analogue ou donnant des moyennes de poids de rupture ou de longueur de rupture assez voisines. Or, nous avons reconnu que les résultats ainsi obtenus étaient loin de correspondre, nécessairement, à ceux de la résistance à la traction.

Parmi bien des exemples que nous pourrions citer, en voici qui nous paraissent très probants. Nous avons mis en regard deux à deux les caractéristiques de 4 papiers différents A et A′, B et B′.

La comparaison des deux tableaux A et A′ donne lieu à des remarques fort curieuses.

Le papier A n'a que les 6/10 de l'épaisseur de A′, son poids de rupture moyen à la traction est un peu plus faible, sa longueur de rupture également et l'on serait tenté de conclure de ces résultats que A′ lui est préférable. Or, les épreuves à la perforation conduisent, au contraire, à attribuer au papier A une énorme supério-

rité sur le papier A′, puisque, avec une même sphère de 1 centimètre, le premier donne un poids de rupture moyen de 4 kg. 230 et le second de 2 kg. 620 seulement.

La comparaison des deux autres tableaux B et B′ n'est pas moins digne d'intérêt.

Tandis que les longueurs de rupture de B sont supérieures, dans les deux sens, à celles de B′ et dans le sens de la machine même de *près du double*, sa résistance à la perforation est sensiblement plus faible, 2 kg. 620 contre 3 kg. 170.

Cela prouve que l'on a attaché beaucoup trop d'importance à la longueur de rupture ; que, pour bien connaître un papier, il faut éprouver sa résistance de toutes manières et que l'essai à la perforation est un moyen de renseignement qu'on ne saurait négliger.

Des expériences sur des tissus et des métaux laminés conduisent à des observations non moins remarquables.

Quant aux peaux, nous avons reconnu qu'elles offraient plus de résistance dans le sens de la longueur du corps de l'animal que dans le sens transversal, comme s'il y avait là aussi un sens de la machine. C'est ce que M. le capitaine Nicolardot a constaté de son côté par des épreuves à la traction sur des peaux de bovidés.

Au point de vue du fonctionnement du dynamomètre, nous engagerons l'opérateur, lorsqu'il commencera à tourner la manivelle, à ne pas abandonner à elle-même la partie mobile sur laquelle est fixée la mâchoire inférieure, mais à la soutenir dans les premiers instants, afin de pouvoir enregistrer la hauteur de la flèche.

Papier A

Epaisseur : 6/100 de millimètre

	Sens de la machine			Sens transversal			Perforation avec sphère de 1 centimètre	
Numéros	Poids de rupture	Allongement 0/0	Poids	Poids de rupture	Allongement /0	Poids	Poids de rupture	Hauteur de la flèche
1	7kg,450	4,8	Numéro de finesse : 0,749	6kg,200	7,0	Numéro de finesse : 0,773	4kg,750	6mm,0
2	7, 700	5,5		5 500	6,8		4, 350	5, 5
3	7, 650	6,4		5 900	6,8		3, 850	5, 5
4	7, 200	5,0		5 800	5,9		4, 350	5, 0
5	7, 000	4,0		6 100	5,8		3, 850	5, 5
Total. . .	37kg,000	25,7	1gr,202	29kg,500	32,3	1gr,165	21kg,.50	27mm,5
Moyenne .	7kg,400	5,1	0gr,2404	5kg,900	6,4	0gr,233	4kg,230	5mm,5

Poids de rupture moyen. 6kg,650

Longueur de rupture { Sens de la machine : 5km,542 / Sens transversal : 4 » ,560 } **Moyenne** 5km,051

Papier A′

Epaisseur : 10/100 de millimètre

Numéros	Sens de la machine			Sens transversal			Perforation avec sphère de 1 centimètre	
	Poids de rupture	Allongement %	Poids	Poids de rupture	Allongement %	Poids	Poids de rupture	Hauteur de la flèche
1	8kg,800	3,3	Numéro de finesse : 0,849	5kg,150	5,0	Numéro de finesse : 0,828	2kg,600	5mm
2	7, 500	3,2		5, 300	5,2		2, 350	5
3	7, 900	3,0		5, 100	4,7		2, 550	5
4	8, 250	3,3		5, 300	5,6		2, 750	5
5	9, 000	3,5		5, 300	5,5		2, 850	5
Total. . .	41kg,450	16,3	1gr,060	26kg,150	26,0	1gr,088	13kg,100	25mm
Moyenne. .	8kg,290	3,26	0gr,212	5kg,230	5,2	0gr,2176	2kg,620	5mm

Poids de rupture moyen. 6kg,760

Longueur de rupture { Sens de la machine : 7km,038 / Sens transversal : 4 » ,330 } Moyenne 5km,684

Papier B

Epaisseur : 7/100 de millimètre

Sens de la machine				Sens transversal			Perforation avec sphère de 1 centimètre	
Numéros	Poids de rupture	Allongement %	Poids	Poids de rupture	Allongement %	Poids	Poids de rupture	Hauteur de la flèche
1	8kg,650	3,5	Numéro de finesse : 1,014	4kg,700	5,6	Numéro de finesse : 1,037	2kg,150	5mm,0
2	8, 500	3,7		4, 700	5,9		2, 400	4, 5
3	7, 800	3,5		4, 700	4,9		3, 350	5, 5
4	7, 650	3.5		4, 600	4,5		2, 800	5, 0
5	8, 400	3,4		4, 400	5,0		2, 400	6, 0
Total. . .	41kg,000	17,6	0gr,886	23kg,100	25,9	0gr,868	13kg,100	26mm,0
Moyenne .	8kg,200	3,52	0gr,1776	4kg,620	5,18	0gr,1736	2, 620	5mm,2

Poids moyen de rupture 6kg,610

Allongement moyen % 4,35

Longueur de rupture { Sens de la machine : 8km,315 / Sens transversal : 4 », 740 } Moyenne 6km,552

Papier B′

Epaisseur : 8/100 de millimètre

Numéros	Sens de la machine			Sens transversal			Perforation avec sphère de 1 centimètre	
	Poids de rupture	Allongement 0/0	Poids	Poids de rupture	Allongement 0/0	Poids	Poids de rupture	Hauteur de la flèche
1	6kg,050	6,8	Numéro de finesse : 0,784	4kg,500	3,8	Numéro de finesse : 0,848	3kg,500	5mm,5
2	6, 050	6,4		4, 300	4,4		3, 300	5, 5
3	5, 600	7,0		4, 400	4,6		2, 600	5, 5
4	5, 300	6,0		4, 800	4,8		3, 400	5, 5
5	5, 350	6,5		6, 800	5,0		3, 050	5, 5
Total. . .	28kg,350	32,7	1gr,149	24kg,800	22,6	1gr,061	15kg,850	27mm,5
Moyenne .	5kg,670	6,54	0gr,2298	4kg,960	4,52	0gr,2122	3kg,170	5mm,5

Poids moyen de rupture 5kg,315

Allongement moyen 0/0 5,53

Longueur de rupture { Sens de la machine : 4km,445 / Sens transversal : 4 », 406 } Moyenne 4km,425

Appréciation de la résistance au pliage, au froissement et au chiffonnage. — Tandis que les épreuves précédentes s'effectuent avec des machines enregistrant les résultats, celles-ci se pratiquent à la main.

Voici de quelle façon il nous paraît bon d'opérer. On découpe de l'échantillon à essayer un carré de 25 à 30 centimètres de côté. S'installant sur une table, on le plie d'abord en deux, parallèlement à l'un des bords, puis encore en deux et ainsi de suite, en pressant chaque fois sur le nouveau pli, jusqu'à ce que la bande soit devenue trop étroite pour se prêter encore au pliage. On rouvre alors le papier et, l'étalant bien à la main, on recommence à le plier dans le sens perpendiculaire au premier. Enfin on le plie suivant chacune de ses diagonales, successivement.

Chaque fois qu'on l'a déplié, on l'examine par transparence, pour s'assurer qu'il n'est pas encore percé de petits trous, surtout aux points de croisement des plis. S'il en était ainsi, le papier pourrait déjà être classé comme mauvais, plus ou moins cependant, selon qu'il aurait commencé à se percer après le 1er, le 2e, le 3e ou seulement le 4e pliage ; mais il serait inutile d'aller plus loin.

Supposons qu'il ait résisté à ces épreuves. On rassemblera d'une façon quelconque la feuille sur elle-même et on la comprimera entre les mains, de façon à en former une boule que l'on serrera énergiquement. C'est l'épreuve du froissement.

On rouvrira, avec précaution, la feuille pour l'étaler sur la table, puis on l'examinera encore par transparence. Si elle n'a point de trous, on en fera une 2e boule, puis enfin une 3e, en admettant que le papier ait toujours résisté.

Après ces froissements et compressions renouvelées, la feuille a pris en général beaucoup de souplesse.

L'ayant rouverte une dernière fois sur la table, on la prend des deux mains et on la frotte sur elle-même, comme on ferait pour laver un morceau de linge, d'abord d'une façon très modérée, puis plus fortement, enfin énergiquement, si aucune déchirure ne s'est produite auparavant. C'est la dernière épreuve.

On s'arrête au cours de ces opérations, dès que le papier commence à se percer où à se déchirer, en ayant soin de noter à quel moment le fait se produit, afin de pouvoir estimer la valeur relative de l'échantillon.

La résistance qu'offrent les différents papiers aux épreuves que nous venons de décrire, peut être appréciée par une des notes de la série ci-après, adoptée en Allemagne.

0 *Extraordinairement faible ;*
1 *Très faible* ;
2 *Faible ;*
3 *Assez grande ;*
4 *Grande ;*
5 *Très grande ;*
6 *Extraordinairement grande.*

Aux papiers très ordinaires de certains journaux, qui se coupent par simple pliage, reviendraient, naturellement, les notes les plus mauvaises ; mais on a garde de les faire essayer.

La note 6 ne peut être donnée qu'exceptionnellement, à des papiers auxquels on a reconnu une très grande longueur de rupture moyenne, d'au moins 6 kilomètres, comme ceux que l'on destine à l'impression des titres.

On serait porté à croire, au premier abord, que la note attribuée par un opérateur à un papier offre peu de garantie, puisqu'elle dépend uniquement d'une appréciation ; mais, ce qui doit inspirer confiance, c'est qu'une

personne ayant l'habitude de ces essais arrive toujours à apprécier de façon identique un même papier et que, bien plus, différentes personnes expérimentées émettent toutes un avis semblable.

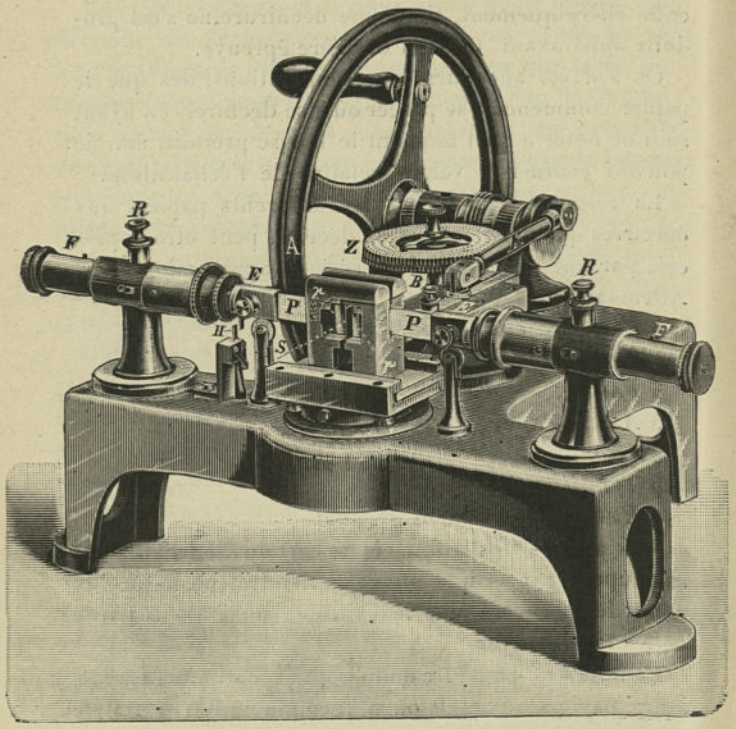


Fig. 38. — Appareil Schopper.

Il y a quelques années. M. Schopper a construit une machine qui devait, disait-on, remplacer les épreuves à la main précédentes.

L'essai s'effectue dans les conditions suivantes :

Une bande P du papier à expertiser est maintenue horizontalement tendue entre deux pinces à ressorts.

Elle est engagée, en son milieu, dans une entaille S que porte une tige plate et mince en acier, laquelle reçoit, par l'intermédiaire d'une bielle K et normalement à la direction de la bande, un mouvement de va et vient. Celle-ci se trouve donc frappée et poussée sur chacune des deux faces et, alternativement, par un des bords de l'entaille. On comprend que l'outil s'enfonce plus ou moins dans la boucle formée par suite de l'extension des ressorts.

Durant ces chocs et poussées, plus ou moins rapides, les deux moitiés de la bande sont soutenues par deux paires de petits cylindres mobiles, ou galets, placés symétriquement très près du milieu.

On règle l'appareil pour que la distance entre les deux pinces qui tiennent le papier soit de 10 cm. Aux extrémités des tubes F qui contiennent les ressorts, se trouve un régulateur de tension avec échelle graduée.

Une roue-compteur enregistre le nombre des plis qu'a fait l'outil dans son mouvement de va et vient, jusqu'à ce qu'il y ait rupture de la bande ; à ce moment la roue se trouve débrayée.

En étudiant comparativement divers papiers à l'aide de cette méthode, le constructeur a proposé de leur attribuer les notes de résistance ci-après :

Extraordinairement faible	0	à	2	plis
Très faible	2	à	6	»
Faible	6	à	12	»
Passable.	12	à	30	»
Assez grande	30	à	100	»
Grande	100	à	300	»
Très grande	300	à	800	»
Extraordinairement grande	800	à	6.000	»

Les résultats ainsi obtenus offrent, sans doute, de l'intérêt, mais il ne nous semblent correspondre à aucun des essais précédents, pliage, froissement et chiffonnage, faits à la main. On produit plutôt ici des chocs et des flexions. En recourant à cette épreuve, on a surtout la satisfaction d'enregistrer un chiffre au lieu de donner une appréciation.

Détermination du degré d'opacité d'un papier. — Sur les données fournies par le Dr Klemm,

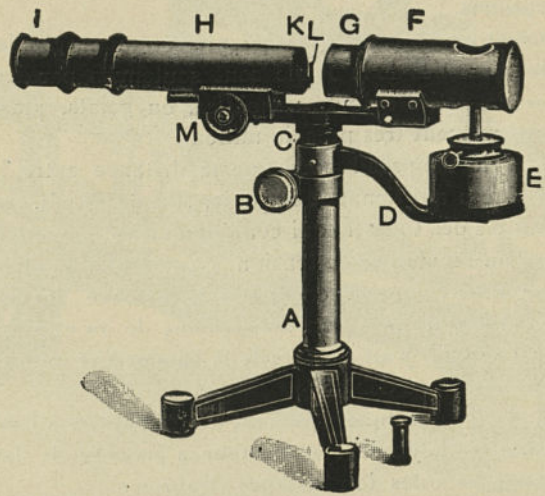


Fig. 39. — Appareil pour apprécier le degré d'opacité.

M. Schopper a construit un instrument destiné à cette détermination qu'il a appelé *diaphanomètre*.

L'appareil se compose, essentiellement, d'une lunette horizontale, se séparant vers le milieu en deux parties. L'une antérieure H, dite tube d'observation, servant de

viseur et de porte-objet, peut pénétrer dans l'autre partie ou s'en écarter, par le mouvement d'un bouton moleté M le long d'une règle. La deuxième partie F, dite tube d'illumination, fermée par un tampon à son extrémité postérieure, est percée de deux ouvertures se correspondant sur une même verticale. Dans l'ouverture d'en bas pénètre la mèche d'une lampe E, posée sur un support D.

Cette lampe est remplie d'un combustible éclairant spécial, de l'acétate d'amyle chimiquement pur. Il faut qu'elle donne exactement l'intensité d'une bougie normale.

Après l'avoir allumée, on doit régler la flamme pour qu'elle ait 4 centimètres de hauteur. Dix minutes après, on peut commencer les essais.

A cet effet on fait reculer le tube d'observation H à l'aide de la commande M, jusqu'à ce que le porte-objet L soit à découvert. On introduit dans celui-ci un ou plusieurs feuillets de 15 millimètres de large et 25 millimètres de long du papier à examiner, puis on fait avancer le tube H autant que possible, afin que les feuillets, étant pressés contre un verre à vitre, prennent bien leur position verticale.

Le manchon G, qui passe pardessus le bout du tube d'observation en le fermant hermétiquement, empêche tout éclairage latéral des feuillets. Au besoin, l'opérateur peut se mettre un drap noir pardessus la tête, à la manière des photographes. Lorsque, par cette première observation, il voit la fenêtre K encore éclairée, il ajoute de nouveaux feuillets et ainsi de suite successivement, jusqu'à ce qu'il y ait obscurité complète. A ce moment, il enlève les feuillets de l'appareil pour les compter.

Supposons que le nombre en soit de 20, la valeur absolue de l'opacité de chacun deux sera de 1/20 et si, d'autre part, l'épaisseur moyenne des feuillets est de 0 mm. 05, c'est par une épaisseur de 0 mm. 05 × 20, soit de 1 millimètre de ce papier, que l'on obtiendra une obscurité complète. C'est la valeur relative de l'opacité du papier.

Les expériences de ce genre offrent surtout de l'intérêt pour l'essai des papiers dont on exige soit une grande opacité, papiers pour impression, enveloppes de lettres, soit, au contraire, beaucoup de transparence. Dans ce dernier cas, les observations ont démontré que la valeur absolue de l'opacité pouvait descendre jusqu'à 1/66.

ENCOLLAGE

—

Analyse qualitative. — Les matières que l'on emploie, le plus généralement, pour encoller le papier sont la résine, la fécule, sur tout autre substance amylacée, et la gélatine.

Depuis quelques années, on a recours également à la caséine.

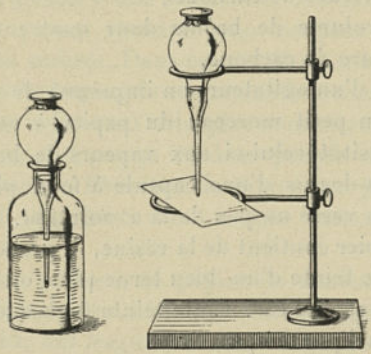


Fig. 40. — Appareil pour la recherche de la résine.

Résine. — La résine peut être, sauf contrôle ultérieur, aisément mise en évidence dans un papier par le moyen suivant.

Sur un morceau de l'échantillon, tenu horizontalement, on laisse tomber, successivement, en un même

point et à de courts intervalles de temps, quelques gouttes d'éther, à l'aide d'une pipette. Le liquide s'étend suivant un cercle et, refoulant sur le bord la résine qu'elle a rencontrée, en forme une auréole plus ou moins accentuée.

Un autre mode d'essai préliminaire pour la recherche de la résine peut encore être employé. Le principe en est basé sur une réaction proposée par M. Georges Halphen pour caractériser l'huile de résine en mélange avec d'autres huiles, et par suite la colophane elle même qui en contient toujours plus ou moins [1].

A cet effet on prépare deux solutions, formées comme suit :

1° un volume de phénol cristallisé dans deux volumes de tétrachlorure de carbone ;

2° un volume de brôme dans quatre volumes de tétrachlorure de carbone.

A l'aide d'un agitateur, on imprègne de la première solution un petit morceau du papier à essayer et on expose aussitôt celui-ci aux vapeurs de brôme, en le plaçant au-dessus d'une capsule à fond plat dans laquelle on a versé un peu de la 2e solution.

Si le papier contient de la résine, il prend immédiatement une teinte d'un bleu terne plus ou moins prononcé suivant les cas. Cette teinte fugace disparaît au bout de quelque temps.

Pour que l'expérience réussisse il faut que le phénol soit bien exempt d'eau.

Enfin M. Clayton Beadle, en Angleterre, à décrit, soit pour la recherche, soit pour le dosage de la résine

---

[1] Voir *Moniteur Scientifique*, 1903, p. 596.

dans les papiers, une méthode basée sur le trouble produit par l'eau dans une solution alcoolique de cette matière. Pour la recherche qualitative, il opère sur un échantillon de 0 gr. 1 de papier, coupé en tout petits morceaux, qu'il chauffe dans un tube d'essai (de 12 millimètres de diamètre) avec 2 cm^3 d'alcool absolu.

Après refroidissement, le liquide est versé, avec précaution, à la surface de l'eau distillée contenue dans un second tube semblable rempli, jusqu'à un pouce du haut. A la surface de contact des deux liquides, se forme un anneau opaque ou une couche de résine précipitée, suivant les cas.

Fécule. — On reconnaît tout de suite la présence de la *fécule*, en déposant, sur un morceau du papier à essayer, une goutte d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, assez étendue pour ne plus présenter qu'une teinte ambrée. Dans ces conditions, la production d'une tache bleue, plus ou moins foncée, est caractéristique. Une solution d'iode plus concentrée ne pourrait convenir, car, par sa couleur propre et aussi en colorant diverses fibres en brun ou en jaune, elle empêcherait de percevoir aucune réaction bien nette.

Lorsqu'on a affaire à un papier de couleur, il peut être nécessaire de procéder différemment. Dans ce cas, on fait bouillir des fragments de l'échantillon avec de l'eau et, après refroidissement, on verse dans le liquide quelques gouttes de la solution iodée. La présence éventuelle d'un peu de matière amylacée y serait toujours mise en évidence par l'apparition d'une teinte, plus ou moins bleue.

Gélatine. — Pour la recherche de cette matière, on découpe en petits fragments un morceau du papier à

analyser et on les chauffe avec de l'eau. Après un quart d'heure d'ébullition, on sépare le liquide et le filtre, s'il est nécessaire.

On en prélève une portion, à laquelle on ajoute un peu d'une solution aqueuse de tanin à 5 $^0/_0$. La formation immédiate d'un précipité blanc cailleboté indiquerait la présence de la gélatine [1].

Il peut être utile de contrôler ce résultat; à cet effet, on concentre une autre portion du liquide et on l'additionne d'oxyde de mercure récemment précipité et d'un peu de soude caustique, puis on fait bouillir. S'il y a de la gélatine, l'oxyde est réduit du moins en partie à l'état de mercure métallique qui paraît alors d'un vert sale, plus ou moins foncé. On recueille ce précipité sur un filtre, on le lave d'abord avec un peu d'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique étendu qui, dissolvant l'excès d'oxyde, ne laisse comme résidu que le mercure noir.

Enfin, on décèle encore la présence de la gélatine à l'aide du réactif de Millon, solution d'un nitrate de mercure qui se prépare comme suit [2].

On verse sur le métal pur un poids égal d'acide azotique à 4 1/2 équivalents. La réaction s'établit vivement à froid. Lorsqu'elle s'est ralentie, on chauffe très doucement, jusqu'à dissolution complète du métal. A ce point, on s'arrête et l'on ajoute 2 volumes d'eau pour 1 volume de solution mercurielle. On décante, après

---

(1) Rappelons en passant que ce précipité ne se produirait pas au sein d'un liquide alcalin.

(2) *Compt. rend. de l'Acad. des Sciences*, 1849, T. XXVIII, p. 40.

quelques heures, la partie liquide qui surnage le mélange cristallin du nitrate et du nitrite mercureux.

Cette liqueur réagit à froid sur les substances albuminoïdes, en donnant naissance à une couleur rouge foncé, mais la réaction n'est complète que de 60 à 70° ; il est même bon, d'après l'auteur, de porter, tout de suite, le mélange à l'ébullition. Un contact prolongé du réactif en excès n'altère pas la matière rouge. Ce dernier mode d'essai suppose qu'on a affaire à des papiers blancs ou peu colorés.

Le liquide conserve ses propriétés pendant quelques semaines.

D'après le professeur Wiesner, il est bon d'opérer comme suit : on place le papier à essayer sur un couvercle de verre et on l'humecte du réactif, puis on le dispose sur une toile métallique, et on chauffe tout doucement. S'il y a de la colle animale, en quelques minutes le papier se colore en rouge, et, suivant la proportion de cette matière, du rouge rosé au rouge-brique. Plus tard, la coloration brunit.

Caséine. — Pour la recherche de cette matière, M. Herzberg préconise la réaction d'Adamkievicz. Ainsi que l'a montré ce chimiste, un mélange de 1 volume d'acide sulfurique concentré et de 2 volumes d'acide acétique glacial prend, lorsqu'on le chauffe avec de la caséine, une belle coloration rouge violacée. La gélatine ne produit pas le même effet.

Pour extraire la caséine du papier, on traite celui-ci par une solution de borax ou une lessive faible. On détermine la précipitation en acidulant et, au besoin, en faisant bouillir avec de l'acide acétique. La substance albuminoïde est recueillie sur un filtre, desséchée et éprouvée de la façon indiquée. Si, au cas de

très faibles proportions de caséine, il ne s'était pas formé de précipité, on évaporerait le tout à sec et l'on essayerait le résidu.

L'auteur fait remarquer qu'il se produit, parfois, une forte coloration jaune, qui masque le violet.

On peut suivre une autre méthode. Après avoir enlevé la résine en traitant l'échantillon, à plusieurs reprises, par l'alcool bouillant, additionné la première fois de quelques gouttes d'acide acétique, pour dégager, s'il y a lieu, la résine de ses combinaisons avec des oxydes métalliques, on dissout la gélatine à l'aide de l'eau chaude, puis on soumet le papier à l'action de l'orge germée pour liquéfier la fécule, comme il sera indiqué plus loin. Enfin, on reprend l'échantillon à chaud par de la potasse caustique à 1 % ou de l'ammoniaque étendue, qui dissolvent bien la caséine.

Cette substance peut se combiner comme la gélatine avec le tanin, mais ne précipite pas en solution alcaline, pas davantage en solution franchement acide.

Il faut donc, pour la rechercher, saturer avec précaution la liqueur alcaline à l'aide d'acide acétique et y ajouter seulement alors la solution de tanin. La méthode précédente peut être employée quantitativement pour la caséine.

Analyse quantitative. — Le dosage des divers produits d'encollage dont nous venons d'indiquer la recherche n'offre pas, en général, de grandes difficultés, car, rarement, les quatre se trouvent réunis dans un même papier. Suivant les cas, on procédera donc de façons différentes et, souvent, très simplement.

Résine seule. — Pour doser la résine seule, on peut traiter le papier par une solution chaude de potasse ou

de soude caustique à 1 $^0/_0$, filtrer le liquide et le précipiter par un acide. La résine est recueillie sur un filtre taré, pour être pesée.

Comme contrôle, le papier lui-même peut être desséché et pesé avant et après l'opération; la perte de poids fera connaître la proportion de résine.

Une autre méthode consiste, après qu'on a chauffé le papier pendant un moment avec de l'eau aiguisée de quelques gouttes d'acide acétique, puis séché et pesé, à enlever la résine dans un appareil d'épuisement par certains dissolvants tels que l'alcool, l'éther, le tétrachlorure de carbone. Les avantages et les inconvénients de ce dernier véhicule ont été indiqués plus haut.

Le papier traité est desséché à 110° et pesé.

Nous avons décrit la marche suivie par M. Clayton-Beadle pour la recherche de la résine. Pour faire le dosage de cette matière par sa méthode, l'auteur indique de procéder comme suit : On prépare une solution titrée de résine, en dissolvant 1 gramme de colophane commerciale, séchée à l'air, dans 1.000 cm³ d'alcool absolu. D'autre part, on fait bouillir, comme précédemment, 0 gr. 1 du papier dans 2 cm³ d'alcool, laisse refroidir et verse dans un tube a essai rempli aux 3/4 d'eau distillée. On ferme l'orifice du tube avec le pouce et agite bien, puis laisse reposer 15 minutes. Pendant ce temps, dans d'autres tubes en tout semblables au premier, et remplis de la même quantité d'eau, on ajoute avec une burette graduée des volumes différents de la solution alcoolique titrée de résine et on les agite, pour les comparer à celui de l'échantillon. On continue ces essais, jusqu'à ce que l'on ait obtenu un mélange offrant la même opacité. Le résultat est facile à calculer, puisque chaque centimètre cube de la solu-

tion titrée contient 1 milligramme de résine, ce qui correspond à 1 $^0/_0$ dans l'échantillon de 0 gr. 1.

L'auteur dit avoir pu par son système doser à, 0,1 $^0/_0$ près, la quantité de résine, contenue dans certains papiers.

Résine et fécule. — D'après la méthode, indiquée par M. Herzberg dans son premier volume comme généralement suivie, on chauffe dans un tube un faisceau de bandes du papier à essayer, pesant 0 gr. 5 à 1 gr. 5, pendant quelques minutes dans de l'alcool absolu, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Pour terminer, on donne un second bain d'alcool seul. La bande, dépouillée de la résine, est alors desséchée et pesée. On la chauffe ensuite avec un mélange à volume égal d'eau et d'alcool additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que, essayée en un point par l'iode, elle ne donne plus de coloration bleue. On la lave à l'alcool, la dessèche et la pèse à nouveau.

Cette méthode présente des causes d'erreur auxquelles M. Herzberg fait allusion dans la première édition de son livre. Nous préférons opérer d'une manière inverse, c'est-à-dire doser la fécule avant la résine.

A cet effet, on traite d'abord le papier par de l'eau d'orge germée (diastase), afin de transformer la fécule en dextrine. Le réactif se prépare en mettant la matière moulue en digestion dans de l'eau à 50°-60° et passant à travers un tamis. Il faut avoir soin de chauffer cette eau, mais modérément, de crainte d'altérer son principe actif. Une température de 60° est très favorable.

Comme ci-dessus, on laisse agir le bain jusqu'à ce que le papier ne bleuisse sensiblement plus par l'iode.

L'échantillon rincé à l'eau est soumis à la dessiccation et pesé. La résine restée seule sur le papier est dosée par l'un des moyens indiqués plus haut.

Lorsque l'encollage ne se compose pas simplement de résine et de fécule, mais d'autres corps, tels que la gélatine et la caséine, diversement associés, par groupes de 2, 3 ou même 4 à la fois, ainsi qu'il arrive avec des papiers couchés, on conçoit que le problème du dosage puisse se présenter dans des conditions très variées et souvent difficiles. Nous n'entrerons pas dans le détail de cette étude. Bornons-nous à rappeler que le chimiste trouvera des ressources précieuses dans l'emploi de la diastase, des acides énergiques très dilués et chauds, enfin dans des dosages d'azote par la méthode de Kjeldahl.

DETERMINATION DE LA NATURE DES FIBRES ENTRANT DANS LA COMPOSITION D'UN PAPIER

Cette détermination, encore assez simple dans les circonstances ordinaires, c'est-à-dire lorsqu'on a affaire aux papiers de fabrication courante de nos pays où s'emploient les fibres bien connues habituelles, devient fort difficile et même impossible, si le papetier a introduit dans ses cuves des matières premières nouvelles ou peu répandues, dont la variété s'étend à l'infini.

Si l'on songe que, d'après Vétillart, on utilise à la surface du globe plus de 500 espèces végétales pour la confection de cordages ou de tissus et que le nombre de celles qui se prêtent à la préparation des pâtes à papier est autrement plus considérable, on peut s'imaginer le sort de l'analyste exposé à se heurter à des problèmes aussi formidables.

Pour examiner les fibres qui entrent dans la composition d'un papier, il faut commencer par les dégager aussi bien que possible de toutes les matières étrangères qui les y accompagnent, soit comme encollage, soit comme charge minérale, ou, parfois encore, comme colorant, et d'en former une pulpe facile à diviser avec des aiguilles, pour l'observer au microscope.

A cet effet un échantillon du papier est coupé en tout petits morceaux que l'on introduit dans un matras, où on le fait bouillir d'abord pendant 5 minutes avec de l'eau aiguisée de quelques gouttes d'acide acétique. Nous préconisons l'emploi de ce réactif, parce que, dans le cas d'un encollage à la résine, il décompose les résinates d'alumine et de fer et en même temps les savons terreux ou métalliques que le papier peut contenir, mettant en liberté des substances dès lors solubles dans des liqueurs alcalines. Enfin il dissout les carbonates qui se rencontrent parfois dans la charge. On ne saurait sans inconvénient employer l'acide chlorhydrique, attendu que ce dernier, même très dilué, modifie à l'ébullition les propriétés des fibres, qui ne se comportent plus de la façon normale, vis-à-vis de certains réactifs, destinés à les différencier au microscope par des colorations.

Pour en revenir à l'opération, on décante le liquide et rince à plusieurs reprises l'échantillon avec de l'eau seule.

A ce premier traitement en succède un autre, avec une solution faible de soude ou de potasse caustique. (10 grammes d'hydrate de potasse fondu dans 1 litre d'eau) afin de dissoudre la résine.

Après un quart d'heure environ d'ébullition, on verse le liquide et lave l'échantillon par décantation. Laissant toujours celui-ci dans le matras, dont on ferme l'orifice, on l'y secoue vivement avec très peu d'eau d'abord, puis progressivement davantage afin de diviser la pâte.

Cette division ne s'effectue pas toujours bien ainsi ; on doit alors recourir à d'autres moyens.

Certains opérateurs agitent la pulpe dans un flacon à

parois épaisses avec des grenats. On arrive au même résultat avec de petites billes d'acier pour bicyclettes.

Enfin, on peut faire un broyage au mortier, mais avec ménagement, pour ne pas trop détériorer les fibres.

La pâte, une fois divisée, est recueillie sur une toile métallique fine, qu'on peut installer à l'intérieur d'un entonnoir en verre, adapté lui même à un récipient dans lequel on détermine une aspiration, ou, simplement, dans un entonnoir tronqué en cuivre, dont une toile métallique bouche l'orifice le plus étroit. On arrive de cette façon à laver bien la pâte et à séparer par entraînement la plus grande partie de la charge minérale.

Ce résultat obtenu, on délaye une portion de pâte avec de l'eau dans un verre de laboratoire, pour l'étudier au microscope, tandis qu'on exprime et fait sécher le reste pour le mettre en réserve, au cas où il y aurait lieu à une vérification ultérieure.

Certains papiers contiennent, exceptionnellement, de la laine. On fera donc bien d'examiner à l'avance l'échantillon à ce point de vue et, au cas où il y aurait lieu de faire un dosage des fibres, de renoncer au traitement à la soude caustique. On a préconisé l'emploi d'un mélange d'alcool et d'eau.

Ils nous semble préférable de recourir à l'alcool et à l'eau, très légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique, appliqués d'une façon successive et à chaud, pour assurer l'enlèvement complet de l'encollage. Suivant la nature de celui-ci, on pourra d'ailleurs faire varier les réactifs. Dans le traitement habituel, la destruction de la laine par la soude n'empêcherait pas de poursuivre l'examen de la pâte, quant aux fibres végétales.

Dans quelques cartons spéciaux, on rencontre des déchets de cuir. Avec des échantillons de cette sorte, il y aurait lieu de prendre des précautions analogues.

En ce qui concerne le microscope, nous considérons comme indispensable de disposer d'une combinaison d'oculaires et d'objectifs qui donne un grossissement d'au moins 300 diamètres. C'est une condition favorable pour faire apparaître certains détails des fibres et permettre de les bien distinguer les unes des autres.

Il n'est pas moins nécessaire d'avoir à sa disposition un instrument ayant un champ de vision assez étendu. L'opérateur doit en effet pouvoir embrasser d'un coup d'œil un ensemble sérieux de fibres, voir celles qui se montrent en plus grand nombre et, enfin, compter utilement celles de chaque sorte, lorsqu'il s'agit de faire des dosages.

Pour l'examen au microscope, on ne se contente pas d'observer la forme et la structure des fibres, qui sont incontestablement les éléments de la plus grande valeur, mais on tient compte aussi des colorations différentes et caractéristiques qu'elles prennent sous l'influence de certains réactifs. Parmi ceux-ci, un des plus communément employés est une solution d'iode dans l'iodure de potassium, composée comme suit :

Eau	20gr
Iodure de potassium	2
Iode	1, 15
Glycérine	1

Il conduit à la classification ci-après :

Fibres colorées en brun. — *Coton, lin, chanvre, ramie;*

Fibres colorées en jaune. — *Bois mécanique, jute, chanvre de Manille;*

Fibres restant incolores. — *Celluloses de paille, d'alfa, de bois.*

Ainsi que nous l'avons dit au commencement, les papetiers désignent sous le nom de *chiffon* l'ensemble du coton, du lin et du chanvre et sous celui de *toile* les deux derniers.

Les fibres végétales ont été l'objet, de la part de divers auteurs, d'études trés étendues auxquelles on se reportera utilement.

Nous rappellerons les caractères de celles qui intéressent plus particulièrement l'industrie du papier, telles qu'on les rencontre dans leur état normal, c'est-à-dire quand on les retire soit de la plante, soit d'un fil ou d'un tissu. Celles que l'on observe dans la pâte d'un papier ne se montrent pas, ordinairement, sous les mêmes aspects, par suite des traitements mécaniques violents qu'elles ont dû subir. Le plus souvent on les voit écrasées, morcelées, déchirées. C'est à l'analyste de savoir, au milieu de ces altérations, les reconnaître d'après certains indices et, en pareil cas, les différences de coloration par les réactifs l'aident puissamment.

Ainsi que le faisait remarquer M. Eugène Collin, dans une série d'articles très documentés publiés sur l'*Examen microscopique des papiers et pâtes à papier* (1), il est nécessaire qu'il connaisse les divers éléments anatomiques qui accompagnent ces fibres dans l'organe végétal qui les renferme et se retrouvent communément dans les papiers.

Nous considérons aussi comme indispensable qu'il possède une collection de diverses pâtes ayant un

(1) Voir *Moniteur de la papeterie Française*, 1908.

caractère certain d'authenticité. En cas de doute, la comparaison avec ces produits lui permettrait de tirer des conclusions.

Fibres se colorant en brun par l'iodure de potassium iodé. *Coton.* — Il est constitué des cellules creuses isolées que renferment les capsules de différentes variétés de Jossypium. Ces fibrilles, ressemblant à des poils, sont implantées sur la graine, la recouvrant d'une chevelure abondante et légère qui lui permet d'être emportée au loin par le vent, lorsque les capsules, arrivées à maturité, s'ouvrent d'elles-mêmes pour laisser échapper leur contenu. L'extrémité libre des cellules est arrondie, tandis que l'autre extrémité, appliquée sur la graine, est tronquée et généralement déchirée dans le coton du commerce, ce qui tient aux moyens mécaniques employés pour l'égrenage.

Pendant la période de leur croissance, les filaments du coton, vus au microscope, apparaissent comme des tubes cylindriques, mais ils ne se maintiennent pas dans cet état. A mesure qu'ils mûrissent, ils deviennent plats et se déssèchent, constituant alors des rubans irréguliers, tordus sur eux-mêmes en hélice allongée. Leur surface est marquée de points noirs, ou plus généralement de fines stries obliques, inégalement disséminées. Les parties médianes sont plates et transparentes, tandis que, de chaque côté sur les bords, existe un renflement semblable à un bourrelet. Les parois des cellules sont recouvertes d'une mince membrane, la *cuticule*, qui n'est pas de la cellulose.

Le coton se colore franchement en bleu par les réactifs Vétillart, à l'iode et à l'acide sulfurique.

On a désigné sous le nom de *coton mort* un état particulier de la fibre, correspondant à des modifications

considérables dans ses caractères physiques et dans ses affinités pour les mordants et les couleurs.

Vu au microscope, ce coton se présente sous forme de rubans absolument plats et transparents, dénués de bourrelets sur les bords. Ces rubans ne sont plus tordus en hélice, comme dans le coton normal, mais forment des plis en s'affaissant entièrement sur eux-mêmes, ainsi que le ferait une lamelle gélatineuse détrempée.

Le réactif iodé ne colore pas ces lamelles. D'ailleurs certains débris, très menus, provenant du lin et du chanvre ne se colorent pas davantage, ce qui égare quelquefois un observateur encore peu habitué à l'examen des pâtes de papier.

Le coton se distingue surtout, du lin et du chanvre, par sa disposition en spirale, par l'absence des pores spéciaux aux fibres libériennes, des petits canaux allant du centre de la cellule à la périphérie, enfin des nœuds ou renflements que l'on rencontre particulièrement dans le lin. Les caractères de toutes ces fibres se trouvent la plupart du temps très affaiblis dans les pâtes des papiers.

Lin. — Les filaments utilisables du lin et du chanvre se trouvent placés dans l'écorce même de la tige et appartiennent (ainsi que nous l'avons déjà dit) à la catégorie des fibres dites *libériennes*.

D'après Vétillart, le lin est peut-être, de tous les textiles du règne végétal, celui qui se présente sous la plus grande variété d'aspects. Ainsi, il existe de très notables différences entre les lins grossiers de la Russie et les produits fins et soyeux de la Belgique.

Examinés au microscope, sous un grossissement de 200 à 300 diamètres, après qu'ils ont été lessivés et

broyés au mortier, les filaments du lin apparaissent comme des tubes capillaires, rigides, cylindriques sur une grande longueur, à parois très épaisses. Leur surface est généralement lisse. Les fibres sont quelquefois tellement pleines, que le canal médullaire très fin cesse d'être apparent.

Très souvent, les extrémités se divisent en une quantité de fibrilles, en forme de pinceau nettement coupé.

Quand les filaments ont été froissés avant d'être examinés, ils présentent sur différents points des renflements qui correspondent aux plis de flexion. En effet, en ces points, les fibrilles qui composent le brin se sont écartées les unes des autres. La même chose se produit avec une tige d'osier que l'on replie fortement sur elle-même.

Lorsque des parties ainsi froissées se rencontrent sous le champ du microscope, elles donnent au lin l'aspect de petites cannes de bambou ; mais ce n'est là qu'un effet accidentel. Presque toujours on aperçoit sur l'axe des fibres de lin des lignes en croix qui se colorent, d'une façon plus intense que le reste, par les réactifs. Par l'iode et l'acide sulfurique elles deviennent d'un bleu foncé.

Chanvre. — Vues au microscope, les fibres du chanvre sont moins transparentes que celles du lin, de diamètre très irrégulier, quelquefois pleines et presque lisses, plus souvent fortement cannelées. Le canal médullaire, bien que généralement assez large, n'est pas facile à distinguer, à cause du grand nombre de stries qui sillonnent les fibres dans le sens de leur longueur. Ces fibres sont presque toujours agglomérées en faisceaux, ce qui n'est plus le cas, lorsqu'on les rencontre dans les papiers, en raison des traitements

violents qu'elles ont subis et qui ont provoqué leur dissociation.

Les auteurs sont unanimes à constater la grande ressemblance qu'il y a entre les petites et moyennes fibres de lin et celles de chanvre, surtout quand elles sont amenées à l'état de pâtes pour le papier.

Ramie, China Grass, Ortie de Chine. — Les fibres de ce textile sont parmi les plus grosses et les plus longues que l'on connaisse et affectent des formes très irrégulières. Chacune de ses cellules offre, d'un point à l'autre de sa longueur, des variations de diamètre énormes. Dans la même cellule, on remarque des parties pleines, lisses ou finement striées, laissant apercevoir un canal central, tantôt vide, tantôt rempli, par endroits, d'une matière grenue. Plus loin, la fibre s'élargit, les parois paraissent assez minces et la cavité intérieure très large.

Les fibrilles qui composent les parois ont une disposition en spirale très apparente.

D'après M. Collin, la dissociation de ces fibrilles est poussée à la limite extrême dans le papier qui sert à confectionner les billets de la Banque de France. En examinant au microscope un fragment de ces billets, on n'aperçoit qu'un amas inextricable de fibrilles très fines entrelacées dans tous les sens et de rares fragments de fibres assez grosses rappelant l'origine de la matière.

Mürier à papier. — Les fibres libériennes de ce textile sont d'une grande transparence, striées longitudinalement, souvent aplaties et contournées sur elles-mêmes comme un ruban. La grosseur en est très variable. Elles se feutrent facilement.

M. Collin fait remarquer que ces fibres sont séparées les unes des autres par une membrane intercellulaire

qui leur est très adhérente et serait un caractère distinctif de première importance.

Cette membrane entoure parfois les fibres dans toute leur longueur, mais, par suite de leur dissociation, surtout dans les diverses phases de leur transformation en papier, elle se replie en forme de spirale ou de ressort à boudin et produit, en certains points de la fibre, un bourrelet très apparent, tout à fait caractéristique.

Fibres se colorant en jaune par l'iodure de potassium iodé. *Bois mécanique.* — Cette matière est obtenue par le meulage de bois de diverses essences, en général de bois résineux, mais aussi de quelques bois feuillus. Le bois mécanique se distingue aisément en ce qu'il se rencontre en faisceaux de fibres, déchirées à leurs extrémités, ressemblant souvent à des fagots liés par des attaches transversales. Dans les bois résineux, ces fibres sont parsemées de nombreuses pustules rondes.

Jute. — Ce textile provient de diverses variétés de *corchorus* et principalement du *corchorus olitorius* qui est cultivé aux Indes en abondance. On l'utilise seulement en raison de son bas prix, car c'est un des plus mauvais textiles. A l'état de filasse sèche et écrue, il offre une certaine résistance, mais il se rompt sous un faible effort quand il est mouillé. Ce peu de solidité tient à ce que le jute est composé de fibres n'ayant qu'une longueur de 2 à 3 millimètres et simplement soudées entre elles par une matière agglutinante. Tout cède, quand cette matière se ramollit, par une cause quelconque.

Vu au microscope, le jute se montre en faisceaux compacts, qui restent généralement agglomérés, même

après un fort lessivage. Ses fibres semblent avoir sur leurs bords deux bourrelets brillants.

Elles sont nettement caractérisées par la disposition de leur cavité qui, parfois, se rétrécit au point de devenir linéaire, ou même inappréciable, puis s'élargit brusquement, de telle sorte que l'épaisseur de leurs parois passe d'un extrême à l'autre, à plusieurs reprises, dans la même fibre.

Les étoupes et les déchets de vieilles toiles de jute sont introduits en assez grande quantité dans les papiers d'emballage et les cartons.

Chanvre de Manille, Bananier, Abaca. — Cette matière se présente sous forme de filaments brillants, légèrement jaunâtres. Sa grande ténacité la fait beaucoup apprécier, aussi, malgré son prix élevé, est-elle fréquemment employée pour la fabrication de certains papiers, notamment de ceux qui servent à recouvrir les fils électriques.

Par le lessivage, les fibres de ce textile se séparent bien, elles sont lisses et présentent un diamètre régulier. La cavité centrale est large et très apparente, les parois sont généralement d'une épaisseur uniforme. Ces cellules s'amincissent graduellement et se terminent par des extrémités en pointes aiguës ou légèrement arrondies, parfois en fines spatules ou encore coupées en biseau.

La forme régulière de la cavité centrale et des parois peut servir à différencier ce filament d'avec le jute, auquel il ressemble beaucoup et par la forme et par la propriété de se colorer en jaune au contact du réactif iodé.

M. Herzberg signale comme particularité importante ce fait que, contrairement au jute, le chanvre de Manille

contient souvent dans le canal médullaire du protoplasme qui se colore par l'iode en jaune foncé ou même en brun.

Enfin ce qui caractérise surtout ce textile, ce sont des cellules parenchymateuses, à parois épaisses, le plus souvent obliques et présentant la forme de rhombèdres. Elles font rarement défaut dans un papier qui contient de grandes quantités de la dite matière.

Fibres ne se colorant point par l'iodure de potassium iodé. *Bois chimique* ou *Cellulose de bois.* — Lorsqu'elle provient d'arbres résineux, pin, sapin, épicéa, etc., ce qui est le cas le plus fréquent, la cellulose de bois se présente d'une manière générale en lames minces transparentes, bien épanouies, d'un diamètre régulier, souvent très large, avec des extrémités anguleuses arrondies, quand elles ne sont pas sectionnées. En cas de section, elles se montrent brisées à la façon du bois.

On y retrouve souvent les pustules que nous signalions dans le bois mécanique.

La cellulose préparée avec des arbres feuillus, peuplier, tremble, bouleau, etc., a des caractères autres. Les fibres en sont allongées, très effilées, à parois minces. Dans le peuplier et le bouleau, le canal central est indiqué par une ligne plus claire, dans le tremble par une ligne large et plus foncée, marquée dans le milieu d'un trait plus clair.

Cellulose de paille de blé et de seigle. — Cette cellulose offre des éléments divers dont les principaux sont : des cellules allongées minces, assez larges, presque toujours recourbées, arrondies aux extrémités ; d'autres cellules très fines, terminées en pointe. Les éléments caractéristiques de cette matière sont :

1° des cellules épidermiques, qui se distinguent très

nettement par le contour sinueux et dentelé de leurs parois latérales; elles rappellent des lames de scie à double tranchant; on les rencontre dans toutes les graminées.

2° de grandes cellules parenchymateuses, affectant la forme de rectangles aux angles très arrondis, ou même d'ellipses, et ressemblant à des semelles,

Cellulose de paille de riz. — Elle est communément employée en Chine, pour la fabrication du papier. On y retrouve tous les éléments anatomiques de la paille de blé, mais avec certaines particularités.

Les cellules épidermiques, également très variables dans leurs dimensions, y sont, toujours, bien plus étroites, que dans les pâtes précédentes; leurs parois sont le plus souvent dentelées. Les cellules parenchymateuses, carrées ou rectangulaires, sont aussi plus petites, non ponctuées. Outre ces éléments, M. Collin rappelle qu'on rencontre dans la pâte de paille de riz, de petites cellules, de forme très irrégulière, parfois étranglées comme un sablier et qui contiennent, toutes, un petit cristal prismatique. Les fibres sont très fines et très résistantes.

Alfa. — Les fibres en sont courtes, fines, pleines, lisses et laissent apercevoir un canal très fin. Elles ressemblent beaucoup à certaines fibres de la paille. Comme celle-ci, l'alfa présente des cellules épidermiques en forme de scies à double tranchant, mais pas de cellules parenchymateuses, en forme de semelles.

L'élément le plus constant et le plus caractéristique des pâtes d'alfa est représenté par de petits poils très courts, affectant la forme de virgules à base large et arrondie.

Bambou. — Nous empruntons encore à l'un des

articles de M. Collin quelques indications relatives à cette matière première.

Le bambou est communément utilisé en Chine, au Japon, à la Jamaïque, en Angleterre et dans plusieurs autres pays, pour la fabrication de papiers grossiers, solides et résistants. Il forme aussi la base de certains papiers fins qui sont désignés sous le nom de *papiers de soie chinois*.

On retrouve, dans la pâte de bambou, les éléments qui caractérisent celle de paille et, en première ligne, les fibres du bois et du liber. Les plus fines, qui sont de beaucoup les plus nombreuses, ont des parois très épaisses, une cavité linéaire qui reste sensiblement la même dans toute la longueur de la fibre. Les extrémités en sont très effilées. On y observe souvent une ligne longitudinale sombre. Certaines fibres, peu résistantes, se replient sur elles-mêmes ou s'étranglent, en différents points, à la manière du coton.

A côté des éléments fibreux, on trouve des éléments vasculaires, représentés par des trachées, des vaisseaux spiroannelés, rayés et ponctués. On observe en outre de longues cellules rectangulaires, munies de parois épaisses et ponctuées. Ces cellules sont parfois isolées, mais souvent aussi réunies, en groupes plus ou moins volumineux.

Les éléments parenchymateux, toujours assez nombreux dans les papiers de bambou, sont représentés par des cellules en forme de barillet, dont la hauteur ne dépasse, parfois, guère la largeur, mais qui sont, souvent, deux fois plus longues que larges. Ces cellules sont couvertes de stries et de ponctuations très fines.

Dans les papiers de bambou qu'il a examinés,

M. Collin n'a pas rencontré de cellules épidermiques.

Papyrus. — Dans ces dernières années, on s'est occupé de l'utilisation du papyrus pour la fabrication du papier et des pâtes chimiques en ont été préparées tant à Lyon, par M. Savigny, ingénieur chimiste, qu'à l'Ecole de papeterie de Grenoble, par M. le professeur Baudoux-Chesnon. On doit à M. Vidal, chargé du cours de micrographie à la dite école, une étude étendue sur la matière.

D'après l'auteur, la pâte de papyrus est en somme constituée de fibres fines, assez analogues à celles de l'alfa, quoique moins solides cependant. Les éléments accessoires sont peu nombreux, très menus.

Parmi les cellules parenchymateuses, il en est une de forme remarquable et qu'on peut regarder comme caractéristique de la pâte de papyrus. C'est une étoile à 3 branches, dont les côtés sont concaves et les sommets fortement arrondis.

D'autres cellules parenchymateuses sont, les unes plus complexes en forme d'étoiles irrégulières, à un grand nombre de branches, les autres au contraire plus simples, non rameuses, allongées en forme d'os.

Réactions du chloro-iodure de zinc. — Nous venons de passer en revue un certain nombre de fibres, en les classant d'après la façon dont elles se comportent en présence du réactif habituel à l'iodure de potassium iodé, les unes se colorant en brun, les autres en jaune, d'autres enfin restant incolores.

Concurremment avec ce réactif, on fait usage, depuis une quinzaine d'années, à Charlottenbourg

d'un chloroiodure de zinc qui est préparé de la façon suivante :

Solution A

Eau.	10 grammes
$ZnCl^2$ fondu blanc.	20 »

Solution B

Eau.	5 grammes
KI	2, » 1
I.	0, » 1

Les solutions étant bien froides, on verse, lentement, A dans B, en agitant. Après dépôt du précipité, on décante la partie claire et on y ajoute une lamelle d'iode.

La pulpe à examiner étant placée sur le porte-objet du microscope, on la fait sécher avant d'ajouter le réactif, afin de ne pas modifier la concentration de celui-ci.

Les colorations communiquées aux fibres sont en général tout à fait différentes des précédentes. Les matières appartenant à la classe du chiffon deviennent d'un rouge grenat, le jute et le bois mécanique jaunes ; enfin les celluloses de bois, de paille et d'alfa prennent une coloration bleu foncé.

Ce réactif rend certainement des services, mais il présente plusieurs défauts, à savoir de gonfler assez rapidement les fibres, et d'absorber beaucoup d'humidité ; d'un autre côté les colorations primitives ne se maintiennent pas, de sorte qu'une préparation ne saurait être examinée, après un certain intervalle de temps.

Réactions du nitrate de chaux iodé. — Aux deux réactifs précédents nous préférons de beaucoup

celui qui a été indiqué par M. E. L. Selleger et que l'on obtient ainsi :

Solution A

Eau distillée	50 grammes
Nitrate de chaux cristallisé	100 »

Solution B

Eau distillée	90 grammes
KI.	5 »
I	1 »

A la solution entière A, on ajoute 3 cm³ de la solution B et on garde le mélange à l'abri de la lumière. Il peut être utile d'y ajouter, au bout de quelque temps, un peu de nitrate de chaux en cristaux et une parcelle d'iode. Ce réactif offre le grand avantage de ne pas absorber d'humidité, de ne point se dessécher non plus entre le porte-objet et la lamelle de recouvrement, enfin de ne pas altérer les fibres.

Il en résulte que des préparations peuvent être examinées au bout de 24 heures et plus, sans que la contexture, ni la coloration des éléments soient en rien modifiées.

Voici le tableau des résultats :

Nature des fibres	Coloration
Chiffon	Rose, plus ou moins brunâtre
Bois mécanique et jute	Jaune
Cellulose de bois résineux blanchie . . .	Rose très tendre
Cellulose de bois résineux non blanchie .	Jaune très clair
Cellulose de peuplier, tremble, bouleau .	Bleu-violet
Cellulose de paille et d'alfa	Bleu

Comme avec le chloroiodure, il faut avoir soin de faire sécher d'abord la pulpe sur le porte-objet.

La variété des colorations fournies par ce réactif permet de résoudre certains problèmes qui se présentent dans la pratique. Par exemple, il arrive qu'on demande si tel lot de bois mécanique provient d'arbres résineux ou d'arbres feuillus.

Au premier abord, la question paraît fort délicate, puisque à l'état de bois mécanique les fibres sont bien difficiles à distinguer. Notre collaborateur M. Marius Gourdon, en a trouvé une solution, aussi simple qu'élégante. Il transforme un petit échantillon de la pâte en cellulose, à l'aide d'un lessivage énergique à la soude, suivi, au besoin, d'un blanchiment. En examinant alors la matière au microscope, en présence du réactif, il peut conclure d'après la coloration obtenue, à l'origine même du bois.

Dosage des fibres. — Journellement, les analystes sont appelés à déterminer les proportions pour lesquelles différentes fibres entrent dans la pâte d'un papier donné. C'est un problème qui offre de très sérieuses difficultés, puisqu'il ne peut se résoudre que par l'observation au microscope et que l'on rencontre dans cette voie quantité d'écueils. Il n'est donc pas inutile de donner quelques indications sur la manière d'opérer.

Après que l'on aura reconnu la nature des fibres qui composent la pâte à expertiser, on dressera un tableau avec autant de colonnes qu'il y a de sortes de fibres. Ayant plusieurs préparations toutes prêtes, on en examinera une à un premier endroit et on y comptera les filaments de chaque espèce, pour en inscrire les nombres dans leurs colonnes respectives.

On examinera de même un deuxième endroit de la préparation, puis un troisième. Ayant terminé ce premier travail, on le recommencera sur une deuxième préparation, puis sur une troisième ou même davantage, si on le croit utile, car on a parfois de grandes hésitations, le hasard pouvant faire tomber sur des parties de composition très dissemblable.

On totalisera ensuite les résultats de chaque colonne, pour les comparer entre eux, mais la solution n'est pas aussi simple que cela. En effet, les fibres qu'on a vues sont de longueur et de largeur très diverses ; les unes sont droites, les autres contournées ; en outre elles sont accompagnées de nombreux débris et, enfin, de cellules de formes particulières, semelles, scies, etc., tous éléments dont il faut au moins essayer de tenir compte dans l'évaluation.

L'analyste, estimant par exemple que les fibres d'alfa n'ont que le 1/3 du diamètre moyen de celles du chiffon dans la pâte expertisée, sera conduit à multiplier le résultat de l'alfa par 1/3, pour comparer son poids avec celui du chiffon.

Il sera obligé, pour nombre de détails, d'appliquer des coefficients choisis au jugé.

Ces corrections faites, il calculera les proportions de chaque fibre, mais comme, quelque soin qu'il y apporte, il n'obtient jamais en pareil cas de résultats certains, il ne devra les indiquer qu'en laissant une grande marge aux aléas, admettant des écarts ou variations possibles d'au moins 10 %, pour les fibres dominantes et de 5 %, pour celles entrant en faible quantité.

A l'occasion de ces recherches, nous devons parler d'une pratique qui peut occasionner de graves erreurs. Certains opérateurs, après avoir dégagé avec soin, et

amené à l'état de pulpe, la pâte d'un papier, croient bien faire en la délayant dans un grand verre d'eau et, après l'avoir laissé reposer quelque temps, en prélevant avec des aiguilles une petite portion des filaments en suspension.

C'est là une habitude très fâcheuse, attendu que les matières se déposant suivant leur ordre de densité, ils se trouvent recueillir ainsi en quantité importante, les fibres les plus légères, quand bien même elles n'entrent réellement dans l'ensemble que pour une faible part, quelquefois seulement comme impuretés. Par exemple, on arriverait sûrement à ce résultat avec une pâte de toile, ne contenant que des traces d'alfa et on serait porté à conclure à une proportion sérieuse de cette dernière fibre.

Nous recommandons, au contraire, de ne pas délayer la pâte dans une trop grande quantité d'eau et de l'agiter bien, chaque fois qu'on veut faire un prélèvement, afin d'obtenir, autant que possible, un mélange homogène.

Recherche et dosage du bois mécanique seul. — Très fréquemment, on tient à savoir si un papier contient ou non du bois mécanique. Pour s'en assurer, point n'est besoin de l'amener à l'état de pulpe, afin de l'examiner au microscope. L'application sur le papier lui-même de certains réactifs appropriés est tout à fait suffisante.

Le plus employé est préparé comme suit :

Phloroglucine	4	grammes
Alcool	25	»
Acide chlorhydrique concentré . .	10 à 15	»

A son contact, le bois mécanique, en raison de la

matière incrustante qu'il contient, devient rouge carmin, au bout de quelques instants.

La coloration variera, avec les proportions de bois mécanique. Elles peuvent, en effet, être considérables ou très faibles, se réduire même à des traces, non perceptibles à l'œil nu. On fera donc bien d'examiner le papier à la loupe, ce qui permettra de reconnaître si certains filaments se sont colorés.

Il est à remarquer que le réactif colore de même, dans une toile écrue, les fibres ligneuses de chanvre, de lin et de jute. Un examen microscopique peut donc être utile dans certains cas.

La phloroglucine offre le moyen de faire un dosage approximatif du bois mécanique. Pour cela, on prépare au laboratoire une série de feuilles en mélangeant de la pâte de chiffon avec des proportions connues de pâte de bois mécanique, variant par exemple de 80 à 10 $^0/_0$, de 10 en 10, puis à 5 et 2 $^0/_0$.

Sur ces feuilles servant de types, on pourra découper de petits morceaux et comparer la couleur qu'elles prennent par le réactif, avec celle que donne le papier à expertiser.

A ce propos, ajoutons que l'on peut reconnaître si un papier ou une pâte contient encore du ligneux, en procédant comme il suit d'après une méthode indiquée par M. Rossel.

Dans une petite capsule à fond plat, on introduit un peu d'acide nitrique fumant et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On place au-dessus, en le faisant reposer sur les bords de la capsule, l'échantillon à essayer et on abandonne le tout pendant quelques heures sous une cloche. S'il y a des parties ligneuses, elles brunissent.

Réactif pour déceler la présence de la paille et de l'alfa dans un papier. — Dans l'un des articles qu'il a consacrés à l'essai et à l'analyse des papiers, M. Eugène Petitgout, ingénieur-chimiste, indique que, si l'on traite, pendant quelque temps, un papier contenant de la paille ou de l'alfa par une solution à 1 % bouillante de sulfate d'aniline, il se produit une couleur rouge. L'alfa donne cette réaction avec plus d'intensité que la paille. D'après l'auteur, on peut par ce moyen mettre en évidence, avec certitude, la présence de très petites quantités de ces pâtes.

Détermination du degré d'encollage. — Selon les usages auxquels on les destine, les papiers sont encollés, plus ou moins, ou ne le sont pas du tout. Les papiers à filtres, les buvards, n'ont aucun encollage, d'autres en reçoivent un léger, d'autres enfin demandent à être encollés d'une façon sérieuse, tels les papiers écoliers, les papiers pour registres, etc.

Il est important, pour un consommateur, de savoir si le papier qu'on lui livre remplit bien, sous ce rapport, les conditions voulues. C'est ce qui a conduit à rechercher une méthode pouvant renseigner à cet égard.

Celle que l'on suit au laboratoire de Charlottenbourg est basée sur ce principe que, si l'on applique l'un des éléments d'une encre, sur l'une des faces d'un papier, et l'autre élément, sur la face opposée, ces éléments se rencontreront dans l'épaisseur de la feuille, pour y former l'encre en question, ou ne s'y rencontreront qu'à la longue, ou même pas du tout, suivant que le papier aura été plus ou moins fortement encollé.

On a adopté pour ces essais : 1° une solution de per-

chlorure de fer, additionnée de gomme arabique et de phénol ; 2° une solution de tanin, additionnée également d'un peu de phénol, cette dernière substance ayant pour but de prévenir les moisissures.

En ce qui concerne la solution de fer, on a reconnu qu'il y aurait inconvénient à la laisser longtemps en mélange avec du phénol, une combinaison de ce produit avec du chlore pouvant se former, susceptible de nuire à la réaction désirée. On fait donc, à part, une solution de sel ferrique et une de gomme arabique et de phénol, dans les proportions suivantes :

Solution de fer	Solution de gomme
	1 gramme gomme arabique
$\frac{1^{gr} \text{ de Fe en } Fe^2Cl^6}{50 \text{ cm}^3 \text{ de solution}}$	$\frac{0^{gr},2 \text{ phénol}}{50 \text{ cm}^3 \text{ de solution}}$

Pour l'emploi, on mélange volumes égaux des deux solutions.

On obtient une liqueur ferrique ayant, sensiblement, la teneur indiquée, en étendant à 50 cm³ un volume de 10 cm³ du perchlorure de fer des pharmaciens.

Quant à la solution de tanin, celle dont nous faisons usage est ainsi préparée :

Eau.	100 grammes
Tanin.	5 —
Phénol	0 gr. 2

Pour faire l'expérience on a imaginé de construire une sorte de chevalet ou plutôt de selle (fig. 40), d'environ 27 centimètres de hauteur et de 30 à 40 centimètres de longueur, formée de deux planchettes en bois tendre inclinées entre elles de 60°, et se coupant horizontalement suivant une arête vive.

A cheval sur cette arête, qui est divisée en centimètres sur un des côtés, peut glisser, à la volonté de l'opérateur, une pièce solide en métal, à angle rentrant, qui repose, en s'y appliquant exactement, sur la partie supérieure des deux planchettes.

Dans un plan perpendiculaire à cette pièce mobile et faisant corps avec elle, est établie une gouttière directrice, un peu inclinée sur la verticale et surplombant la face antérieure de l'instrument.

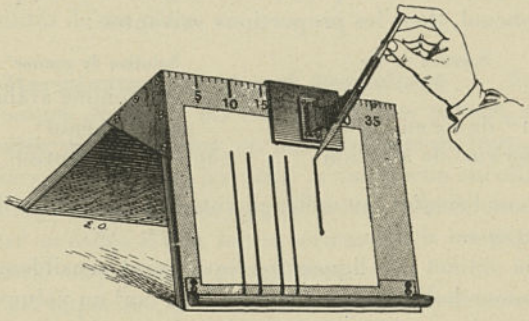


Fig. 41. — Appareil pour déterminer le degré d'encollage.

Sur cette face on fixe, bien à plat, avec des punaises, un carré du papier à essayer, puis on pose sur l'arête la pièce mobile, en notant la division à laquelle affleure l'une des extrémités. On applique alors dans la gouttière, en guise de pipette, un bout de tube effilé contenant le perchlorure de fer, et on le fait descendre jusqu'au contact avec la feuille, enfin on laisse écouler lentement le liquide, dont l'excédent est reçu dans une rigole qui longe le bas de l'appareil et peut en être détachée.

Cela fait, on déplace sur l'arête d'une certaine lon-

gueur, de 3 centimètres par exemple, la pièce mobile et à cet endroit on fait couler une nouvelle portion de réactif ; et ainsi de suite, de 3 en 3 centimètres, de façon à obtenir plusieurs traînées de liquide sur le papier. A l'aide de morceaux de buvard on absorbe les gouttes restées pendantes en bas de la feuille et on détache celle-ci pour la laisser sécher debout.

Dix minutes ou un quart d'heure après, on reprend cette feuille et on la fixe de nouveau sur le plan incliné, mais en la changeant de face et en la plaçant dans un sens perpendiculaire au premier.

Cette fois on fait couler sur la feuille l'autre réactif au tanin, en procédant de la même manière que dans la première partie de l'opération.

On enlève enfin la feuille, pour la laisser sécher, puis on constate les effets qui se sont produits aux points de croisement des deux réactifs, versés sur les faces opposées du papier.

Quelquefois l'action est intense et immédiate, d'autres fois elle est peu prononcée ou lente, ne se manifestant qu'au bout de quelques heures, enfin elle peut être nulle.

Suivant le résultat obtenu, l'opérateur attribuera à l'échantillon de papier la note qui lui paraîtra justifiée, en tenant compte, autant que possible, de certains éléments particuliers, tels que l'épaisseur, qui a une grande importance dans l'espèce.

Il ne faut pas oublier non plus que, pour certaines destinations, par exemple pour l'impression typographique, le papier n'a pas besoin d'être fortement collé ; certains éditeurs préfèrent même qu'il le soit à peine.

En dehors du moyen précédent d'appréciation, nous

estimons qu'il faut procéder à des essais d'écriture à la plume, avec une encre ordinaire, et examiner les caractères à la loupe, pour s'assurer qu'il n'y a pas de bavures. On tracera de même à l'aide d'une règle une série de barres assez épaisses.

On écrira ensuite sur certaines parties du papier qu'on aura grattées à l'avance, sur d'autres qu'on aura essuyées avec une éponge mouillée puis laissé sécher, enfin sur des parties qui auront été, successivement, grattées et mouillées. Ces diverses épreuves pourront fournir, sur le collage du papier, des renseignements très utiles.

Dosage des cendres. — Les résidus minéraux que laissent les papiers par l'incinération peuvent être extrêmement variables. Si nous examinons quelle en est l'origine, nous remarquerons qu'ils proviennent d'abord, et tout naturellement, des fibres mêmes qui ont servi à la fabrication, puis des matières employées pour l'encollage, sulfate d'alumine, destiné à la précipitation du savon de résine, gélatine (toujours plus ou moins riche en composés calcaires), de substances minérales colorées, enfin des charges proprement dites introduites dans les cuves, non pas seulement pour donner du poids à la pâte, mais pour communiquer aux papiers certaines qualités requises de main, d'opacité, etc.

Dans les articles dits *couchés*, sont ajoutées, superficiellement, des matières permettant d'obtenir des effets spéciaux tels que le glaçage.

En ce qui concerne les cendres laissées par les fibres elles-mêmes, elles n'atteignent jamais à un chiffre élevé, ainsi que cela ressort du tableau intéressant ci-après, emprunté à l'ouvrage de M. Herzberg et qui fait

connaître les résidus fournis par les diverses pâtes employées en fabrication :

Bois de hêtre	0,43 %
» tilleul	0,39 »
Fibres de lin blanchies	0,94 »
» » non blanchies	0,76 »
» de coton blanchies	0,76 »
» » non blanchies	0,41 »
Cellulose de pin blanchie	0,53 »
Pâte de bois mécanique	0,41 »

On peut donc admettre qu'une proportion de 1 % de cendres est de ce chef une limite qui n'est jamais dépassée.

En second lieu, les matières utilisées pour l'encollage à la résine ne laissent qu'un résidu d'alumine très faible, évalué au plus à 2 %, de sorte que la teneur en cendres d'un papier, collé sans addition de charge, ne dépasserait pas 3 %.

Des cendres importantes sont donc toujours attribuables à des additions de charge. Les matières les plus habituellement employées comme telles sont :

Le kaolin,
Le sulfate de baryte naturel (*spath pesant*),
Le sulfate de baryte précipité, dit *blanc fixe*,
Le sulfate de chaux naturel (gypse),
Le sulfate de chaux précipité,
Le carbonate de chaux naturel,
Le carbonate de chaux précipité,
Le carbonate de magnésie naturel,
Le carbonate de magnésie précipité,
L'asbestine,
Les ocres jaunes et rouges,
Le minium de fer.

On remarquera que nous avons intitulé ce paragraphe : *Dosage des cendres* et non pas *Dosage des matières minérales*. C'est qu'en effet plusieurs de ces matières contiennent normalement, telles qu'on les introduit dans la cuve, une proportion notable d'humidité que l'on peut appeler de l'eau de constitution, puisqu'on n'arrive à l'éliminer que par le chauffage à une température élevée. Elle fait donc partie, dans le papier, du poids de la matière minérale et ce serait une erreur que d'identifier celle-ci avec les cendres.

Rappelons à ce propos que le kaolin n'abandonne la totalité de son eau, environ 10 $^0/_0$, que par la calcination.

L'incinération des papiers s'effectue facilement, à la condition que l'on prenne certaines précautions, notamment pour que les matières se gonflant, se tordant sous l'action de la flamme, ne sortent pas du récipient où elles ont été introduites, ce qui occasionnerait des pertes.

Dans les laboratoires d'Allemagne, on se sert habituellement pour cette opération spéciale de tubes treillagés en fil de platine, dans lesquels on insère les échantillons à incinérer et que l'on place, à découvert, sur des supports en fer ajouré.

Un brûleur Bunsen, que l'on fait fonctionner à volonté en chalumeau, permet d'arriver rapidement et à peu de frais à une complète incinération.

On a même donné une plus grande extension à ce système, en construisant des balances romaines munies du support destiné à recevoir le tube (fig. 41).

Avec cette manière d'opérer fort simple, deux dangers sont à courir, d'abord que des parcelles de cendres ne se détachent et ne passent entre les mailles

très larges de la toile, puis que les parties du papier situées dans l'intérieur de l'échantillon ne subissent pas une incinération parfaite.

Par mesure de précaution, on n'adopte jamais un résultat avant d'avoir vidé la cendre sur une soucoupe et de s'être assuré qu'elle ne contient plus aucune partie charbonneuse. Autrement, l'opération est à recommencer.

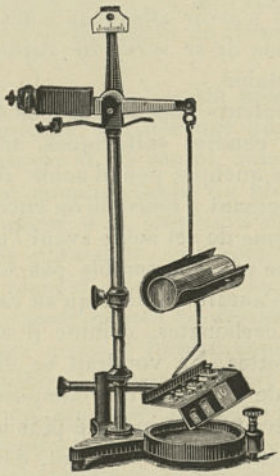


Fig. 42. — Romaine d'incinération.

Le moufle à gaz est certainement plus dispendieux, mais offre plus de garanties d'exactitude. On prend des échantillons de papier, de 3 à 4 grammes environ, qu'on découpe et place dans des capsules en porcelaine larges et très basses. C'est une condition essentielle, pour arriver à une combustion rapide et complète.

Il arrive que la charge contient des carbonates de chaux et de magnésie, qu'un essai préliminaire a fait

reconnaître. Dans ce cas, une partie au moins de ces carbonates est passée à l'état d'oxydes, ce qui fausse le résultat. Pour ramener ces corps à l'état de carbonates, après avoir pesé la capsule, on saupoudre le résidu avec un peu de carbonate d'ammoniaque et on le porte à une chaleur très modérée. On repèse, fait une nouvelle addition de carbonate et ainsi de suite, 2 ou 3 fois, jusqu'à obtention d'un poids constant.

Quand on sait n'avoir affaire qu'à des carbonates, il est plus commode de se servir de capsules de platine et non de porcelaine.

Certains opérateurs jugent à propos de faire ce que l'on appelle les cendres sulfuriques, en ajoutant aux cendres directes quelque peu d'acide sulfurique concentré et en calcinant à nouveau ou encore en arrosant le papier lui-même de cet acide avant l'incinération.

Cette pratique ne nous semble pas offrir beaucoup d'intérêt. Elle n'aurait d'utilité qu'au cas où la charge contenant des carbonates, comme il arrive avec les papiers à cigarettes, on voudrait se dispenser, après l'incinération, de ramener ces composés à leur état primitif par le traitement indiqué plus haut.

Comme les charges se trouvent, d'ordinaire, assez inégalement réparties dans un même papier, il sera prudent de faire au moins deux incinérations sur des échantillons prélevés dans des endroits différents.

L'analyse qualitative et quantitative des cendres étant du domaine de la chimie pure, nous n'avons pas à nous en occuper ici. Elles sont tantôt blanches, tantôt plus ou moins teintées par des couleurs minérales, ajoutées au papier. Elles apparaissent vertes avec les chromates, rouille avec le bleu de Prusse et les ocres, bleues avec l'outremer, etc.

Recherche des acides libres. — Il est des cas où l'on doit s'assurer qu'un papier donné ne contient pas de produits acides, ou du moins d'acides minéraux libres. A cet effet, on découpe en menus fragments un morceau de l'échantillon que l'on chauffe avec une petite quantité d'eau distillée. Après un certain temps de digestion, on essaie le liquide avec les papiers réactifs, tournesol et rouge Congo.

S'il n'y a pas de virage, on fera bien de concentrer, avec précaution, le liquide et de l'essayer à nouveau.

Recherche du chlore. — On procède à l'essai de la manière suivante. On découpe quelques morceaux du papier à essayer et au moins autant d'un papier à filtrer, préparé comme réactif du chlore, c'est-à-dire qui a été imprégné d'un empois d'amidon contenant de l'iodure de potassium, puis séché. Au fond d'une soucoupe, on place d'abord un des morceaux du papier réactif, puis immédiatement au-dessus, un morceau du papier à essayer qu'on a imbibé rapidement avec un peu d'eau distillée contenue dans une autre soucoupe.

Au-dessus on applique un nouveau morceau de papier réactif, puis l'un de ceux du papier à essayer et ainsi de suite en alternant. Tous les morceaux étant placés, on pose sur l'ensemble un petit objet en verre ou en porcelaine pour exercer une pression.

Au bout de quelques heures, on examine les feuillets pour voir si dans quelques endroits il ne s'est pas produit de taches bleues. Nous devons dire qu'on a rarement l'occasion de constater la présence du chlore, les fabricants de papier ayant toutes les facilités voulues pour se débarrasser de cet agent dangereux.

ESSAIS DIVERS

—

Détermination du pouvoir absorbant des buvards. — La méthode généralement adoptée pour faire cette détermination consiste à mesurer la hauteur à laquelle l'eau peut s'élever, par capillarité, dans une bande du papier buvard à essayer et cela, durant un espace de temps donné, 10 minutes.

Voici l'appareil que l'on a fait construire à cet effet fig. 42. Le long d'une tige verticale établie sur une base solide, laquelle porte une petite cuve remplie d'eau, peut glisser et être maintenue par une vis de pression, une traverse horizontale. Celle-ci porte 4 règles verticales en métal divisées en millimètres et susceptibles de glisser elles-mêmes dans des coulisses, pour être fixées à une hauteur quelconque. Sur cette même traverse sont disposés 4 ressorts (à pinces) permettant de suspendre par une extrémité, tout à côté de chacune des règles, mais sans la toucher, une bande du buvard.

Les bandes étant ainsi placées et dépassant légèrement l'extrémité inférieure des règles, toutes maintenues à un même niveau, on fait descendre la traverse avec tout le système qui en est solidaire, jusqu'à ce que l'eau affleure aussi exactement que possible au zéro de l'échelle. Aussitôt on prend note de l'heure.

Il est bon de suivre la marche d'ascension du liquide

dans les diverses bandes, afin de ne pas se trouver pris au dépourvu et de pouvoir lire rapidement les résultats, une fois les 10 minutes écoulées.

Dans cette épreuve, la largeur des bandes étant indifférente, nous trouvons commode de les découper à

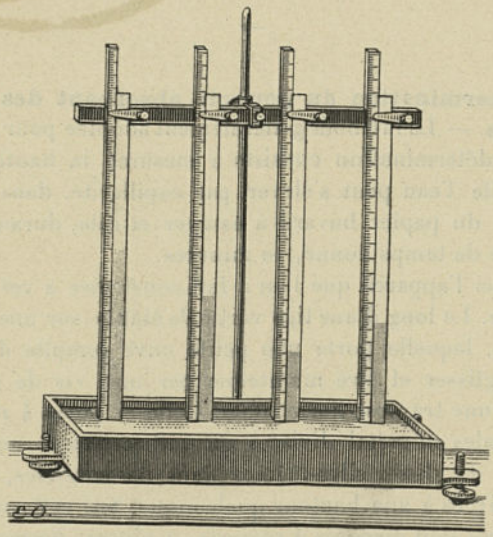


Fig. 43.
Appareil pour déterminer le pouvoir absorbant des buvards.

1 cm. 5, à l'aide des cisailles qui accompagnent le dynamomètre de Schopper.

Suivant les qualités des buvards, les pouvoirs d'absorption varient dans des limites considérables. Dans la traduction du livre de M. Herzberg faite par M. Marteau, il y a une quinzaine d'années, on lit qu'en 10 minutes un buvard ordinaire donne une hauteur

d'ascension de 20 millimètres, un bon produit moyen de 50 millimètres, tandis que la hauteur maxima serait de 98 millimètres. Il faut croire que, depuis lors, la fabrication a fait de très grands progrès, car nous avons eu à essayer des papiers bien supérieurs, donnant jusqu'à 140 millimètres. De son côté, M. Herzberg lui-même en a signalé de meilleurs encore, un entre autres donnant jusqu'à 195 millimètres.

L'expérience a appris que, si l'on essaye un buvard sur des bandes coupées dans un sens, puis dans un sens perpendiculaire, on obtient, souvent, des résultats différents. Cela nous a conduit à faire toujours l'épreuve sur 4 bandes, coupées deux dans un sens et deux dans le sens opposé, et à prendre la moyenne des hauteurs d'ascension.

Voici, à titre d'exemples, les résultats d'expérience fournis par deux buvards d'un pouvoir d'absorption très différent :

	N° 1	N° 2
Sens de la machine	12 c.m. 0	6 c.m. 5
	12 » 0	6 » 8
Sens transversal	10 » 6	5 » 8
	10 » 0	5 » 6

On reconnaît, dans la pratique, que les qualités d'absorption d'un buvard ne se conservent pas à l'usage, et correspondent, de moins en moins, à celles qu'on a pu y constater par l'essai précédent. Cela tient, sans doute, à ce que, lorsqu'on applique ce papier sur des parties mouillées pour les dessécher par une absorption superficielle, on promène la main sur la feuille. De la sorte, on communique à celle-ci, en quelque minime proportion que ce soit, des produits gras de la

transpiration cutanée, qui ne permettent plus aux fibres de s'humecter aussi bien. Cela n'empêche pas d'ailleurs l'intérieur même du papier, de conserver ses qualités premières.

Conditions auxquelles doit satisfaire un bon papier à filtrer. — 1° L'eau distillée, qui a traversé un filtre fait avec ce papier, ne doit laisser aucun résidu par évaporation.

2° Le sulfure d'ammonium ne doit pas noircir le papier, ni lui donner une teinte foncée.

3° Une solution d'acide salicylique ne doit pas se colorer quand on la filtre, autrement cela indiquerait que le papier contient du fer.

4° Les acides dilués, par lesquels on aurait traité le papier, ne doivent tenir en dissolution aucun sel de baryte, de strontiane, de chaux, ni de magnésie.

5° Enfin, les alcalis étendus qu'on fait agir sur ce papier ne doivent pas se troubler, quand on les neutralise, sans quoi il contiendrait des matières grasses.

Essai des papiers à filtrer. — Pour se rendre compte de la valeur du papier à filtrer au point de vue des qualités spéciales qu'il doit remplir, on se sert, en Allemagne, d'un appareil qui permet de déterminer la vitesse de filtration et aussi la hauteur de la colonne d'eau que le papier peut supporter sans se rompre.

L'appareil, construit pour ce genre d'essai par M. Herzberg (fig. 44), est basé sur le principe du flacon de Mariotte. Il se compose essentiellement d'un tube G en verre, ouvert aux deux bouts et dont l'extrémité inférieure est encastrée dans une armature en laiton M. En haut, il est fermé, hermétiquement, par un couvercle en laiton N, percé de deux trous, l'un

donnant passage à un long tube à entonnoir T, l'autre à un tube en verre, muni d'un robinet H.

Le récipient constitué par le tube G est mis en communication avec un cylindre-filtre en laiton F, par

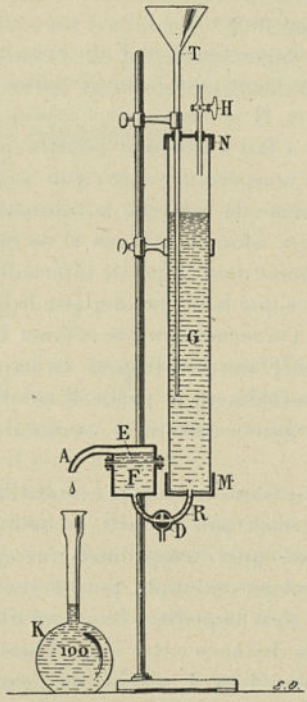


Fig. 44. — Appareil pour essayer le papier à filtrer.

l'intermédiaire d'un robinet à trois voies D. La partie supérieure mobile E de ce cylindre, qui porte une rigole d'écoulement A, est reliée par une vis à la partie inférieure. Entre F et E se place le papier à essayer.

L'eau sortant par la rigole A est recueillie par le ballon K, pour être mesurée.

Pour procéder à l'opération, on commence par découper, dans une dizaine de feuilles de papier, des disques d'environ 5 centimètres de diamètre, afin d'obtenir un résultat moyen.

On détache les parties E et F du cylindre, on tourne le robinet D de façon que l'eau ne puisse pas s'écouler par R, on ouvre H et verse par l'entonnoir T de l'eau distillée qu'on a fait fortement bouillir avant l'emploi et amenée à la température d'environ 20° C. L'emplissage fini, on ferme de nouveau le robinet H.

On manœuvre alors le robinet D de façon que l'eau s'écoule lentement dans la partie inférieure du cylindre filtre, jusqu'à ce que le niveau dépasse le bord supérieur de la partie F. On ferme alors le robinet D et place sur le bord plat de F un des disques du papier à essayer, puis on visse solidement la partie E sur F et on tourne le robinet D, pour rétablir la communication entre G et F.

L'eau traverse alors le papier, emplit la partie E du cylindre et se rend, par A, dans le ballon K. On peut ainsi déterminer quel temps met une quantité d'eau donnée, 100 cm^3 par exemple, pour traverser le papier.

La pression sous laquelle a lieu l'écoulement est déterminée par la distance entre l'ouverture inférieure du tube à entonnoir T et le niveau de l'eau dans E. On peut donc régler à volonté cette pression, en enfonçant plus ou moins le tube à entonnoir.

Au laboratoire de Charlottenbourg, on opère sous une pression de 50 millimètres, et sur une surface effective de papier de 10 cm^2.

Le temps de passage de 100 cm^3 d'eau est déterminé

en secondes et le résultat indiqué, finalement, par le volume d'eau passé en une minute, sous une pression de 50 millimètres et à une température de 20 degrés, à travers 100 cm² de papier.

Dans des expériences comparatives, faites sur 30 sortes de papier à filtrer du commerce, M. Herzberg a reconnu que les quantités d'eau passant par minute variaient de 23 à 760 cm³ et est arrivé au classement suivant :

De	0 à 100	centimètres cubes	4	papiers
	101 à 200	» »	3	»
	201 à 300	» »	7	»
	301 à 400	» »	4	»
	401 à 500	» »	3	»
	501 à 600	» »	3	»
	601 à 700	» »	4	»
	701 à 800	» »	2	»

A l'aide du même appareil on peut déterminer la résistance du papier mouillé. A cet effet, on augmente la pression de l'eau en haussant le tube à entonnoir, jusqu'à ce qu'il y ait rupture.

Il est important de constater, dans un papier à filtrer destiné à des travaux de laboratoire, la propriété qu'il possède de séparer plus ou moins bien les corps en suspension dans un liquide et notamment les précipités. L'expérience s'effectue utilement à l'aide d'un précipité de sulfate de baryte.

Des volumes égaux d'une solution de chlorure de baryum (122 grammes de sel dans un litre d'eau) et d'une solution de sulfate de potasse (87 grammes de sel dans un litre d'eau) sont mélangés respectivement, à l'état très chaud et à l'état froid, et les précipités eux-mêmes filtrés, à chaud et à froid.

On les recueille sur des filtres ronds d'environ

10 centimètres de diamètre, découpés dans le papier à essayer, placés à plat sur des entonnoirs et humectés d'eau.

Les papiers de très bonne qualité donnent, même avec le sulfate de baryte précipité et filtré à froid, un liquide clair ; d'autres, avec précipitation à froid, un liquide trouble, mais avec précipitation et filtration à chaud, un liquide clair. Certains autres ne donnent dans les deux cas que des liqueurs troubles.

Dans ces essais, il faut veiller à traiter, autant que possible, de la même manière les précipités de sulfate de baryte. Par exemple, par une forte agitation, le précipité peut se modifier de telle sorte qu'il traverse moins le papier.

BIBLIOGRAPHIE DES MATIÈRES CELLULOSIQUES

La bibliographie relative aux fibres textiles cellulosiques et aux celluloses en général peut se diviser comme il suit :

1° *Ouvrages relatifs aux hydrates de carbone.*
2° *Ouvrages concernant la cellulose.*
3° *Ouvrages sur les fibres textiles naturelles et artificielles.*
4° *Ouvrages sur les pâtes de bois et les papiers.*
5° *Articles récents, parus dans les divers périodiques.*

1° R. Chevastelon. — *Contribution à l'étude des hydrates de carbone*, 1894.

B. Tollens. — *Les hydrates de carbone*, 1897.

E. H. Liénard. — *Etudes sur quelques hydrates de carbone*, 1903.

2° Cross et Bevan. — *La Cellulose*, 1900 ; *Researches on cellulose*, 1895-1900 ; *Researches on cellulose*, 1900-1905.

Francis Beltzer. — Les corps cellulosiques (*La Chimie industrielle moderne*). Tome II, Les matières plastiques et les textiles artificiels cellulosiques (*Zeits. für Chem. und Ind. der Kolloïde*, 1911).

M. Schwalbe. — *Die Chemie der Cellulose*, Tome I et Tome II.

3° W. Crum. — *On the cotton fibre*, 1863.

Gauthier. — *Examen microscopique des fibres textiles*, 1875.

J. Persoz. — *Conditionnement et examen des textiles*, 1878.

Bernardin de Melle. — *Catalogue de 550 fibres textiles*, 1879.

G. Pennetier. — *Matières premières organiques*, 1881.

A. Renouard, — *Etudes sur les textiles* ; *Le travail des lins* (*culture, rouissage, teillage, peignage et filature*).

Vétillart. — *Etudes sur les fibres textiles.*

A. Charpentier. — *Les textiles.*

H. Lecomte. — *Textiles végétaux. Le coton.*

J. Merritt Matthews. — *The textile fibres; their physical, microscopical and chemical properties.*

L. Rostaing et Fleury Percie du Sert. — *Précis historique, descriptif, analytique et photomicrographique des végétaux propres à la fabrication de la cellulose et du papier.*

F. H. Bowmann. — *The structure of textiles.*

J. Garçon. — *Bibliographie de la technologie chimique des fibres textiles*, 1895.

M. Alcan. — *Essai sur l'industrie des matières textiles. Traité de la filature du coton.*

L. Deschamps. — *Le coton*, 1888.

Ed. Faucheux. — *Fils et tissus de lin et de chanvre*, 1904.

F. Michotte. — *Traité scientifique et industriel de la ramie*, 1891.

A. Pinchon. — *Etudes sur les fibres textiles et leur traitement.*

A. Chaplet et H. Rousset. — *Les succédanés de la soie* : I, *Le mercerisage et les machines à merceriser* ; II, *Les soies artificielles.*

J. Foltzer. — *La soie artificielle et sa fabrication.*

C. Suvern. — *Die künstliche Seide.*

Willems. — *La soie artificielle*, 1904.

Klötz. — *Le celluloïd et les soies artificielles.*

F. Beltzer. — Les textiles artificiels (*dans La Grande Industrie Tinctoriale*, 1906).

4° A. Pissot. — *Les graines et les plantes d'essences forestières*, 1881.

O. Petit. — *Les emplois chimiques du bois dans les arts et l'industrie*, 1888.

E. Hoyer. — *Le papier. Etudes sur sa composition.*

W. Herzberg. — *Analyse et essai des papiers.*

A. Charpentier. — *Le papier*, 1890.

A. Blanchet. — *Fabrication du papier*, 1904.

Otto Winkler. — *Détermination du poids sec de la pâte à papier.*

V. Urbain. — *Les succédanés du chiffon en papeterie.*

Max Schubert. — *Fabrication de la cellulose* (traduction française avec addition par Bibas).

Hofmann. — *Traité pratique de la fabrication du papier.*

H. de Montessus de Ballore. — *Alfa et papier d'alfa.*

5° Les monographies relatives aux matières cellulosiques sont actuellement en grand nombre, nous résumerons brièvement les plus récentes et les plus générales. Dans le corps de l'ouvrage, nous avons indiqué la source originale dans chaque cas particulier traité.

Moniteur Scientifique Quesneville

R. Bernard. — *Sur les diverses imitations de la soie naturelle*, mai 1905.

F. Beltzer. — *Etudes sur l'industrie du mercerisage*, octobre 1904, septembre 1905.

— *Etat de l'industrie de la soie artificielle*, septembre 1907, janvier 1908.

— *Etudes sur la teinture des soies et textiles artificiels*, février 1907, avril 1907.

— *Dérivés plastiques de la cellulose et de ses composés*, octobre 1908.

— *Revue de l'industrie des matières plastiques et textiles artificiels*, mars, mai et juillet 1910.

— *Différenciation des textiles naturels et artificiels à l'aide du Rouge de Ruthenium*, oct. 1911 (1).

L'Industrie Textile

E. Masselon. — *Le jute et ses substituts dans l'Afrique Occidentale*, mars 1909.

— *Le henequen et son exploitation*, mars 1909.

P. Guérin. — *La ramie*, septembre 1909.

J. Pinte. — *Le kapok*, septembre 1909.

F. Michotte. — *La ramie*, juin 1910.

Léopold Jullien. — *Le coton égyptien*, juin 1910.

F. Beltzer. — *Les récents progrès réalisés dans l'industrie du mercerisage*, 1909.

— *Les agents mercerisants et les solutions cellulosiques*, 1910.

— *Les applications des solutions cellulosiques*, 1911.

---

(1) F. Beltzer. — Différenciation des soies artificielles entre elles. (*Mon. Scient.*, oct. 1911.)

Revue générale des matières colorantes

Cross et Bevan. — *La constitution cétonique de la cellulose*, mars 1901.
A. G. Green. — *Sur la constitution de la cellulose*, mai 1904.
F. Beltzer. — *Etudes sur le mercerisage des cotons*, février 1902.
Etudes sur le blanchiment des pailles, avril. mai, juin 1910.
E. Tassel. — *Sur le blanchiment des fibres végétales*, 1900-1901.
A. Chaplet. — *Les étoffes artificielles*, janvier 1910.
L. Lefèvre. — *Tulle artificiel*. Juillet 1911.

Revue de Chimie pure et appliquée

F. Beltzer. — *Etudes sur la cellulose et la chimie de la cellulose*, nos 2 et 4, 1910.
A. Colin. — *Etude de l'industrie de la soie artificielle et de ses dérivés*, nos 3 et 5, 1909.
A. Chaplet. — *Le mercerisage et les nouvelles machines à merceriser*, p. 103. 1908.
— *Industrie des soies artificielles dérivées des solutions cuproammoniacales*, p. 289, 1908.
— *Revue des industries textiles*, no 22, 1909.
— — no 12, 1910.

Revue de chimi industrielle

Deiss et Fournier. — (B. F., 403.518). *Fabrication de la cellulose avec la paille et autres matières végétales*, janvier 1910.
Griesheim electron. — (B. F., 404.886). *Fabrication de produits semblables au celluloïd*, février 1910.
Nitrit fabrik. — (B. F., 405.293). *Fabrication de formiate de cellulose*, février 1910.
Francis Beltzer. — *Les textiles xanthocellulosiques*, 1910.
Clément et Rivière — *L'acétate de cellulose* (p. 215, 1911).

Revue Scientifique

F. Beltzer. — *La soie artificielle*, 1910.

La Technique moderne

F. Beltzer. — *Les industries cellulosiques et la fabrication des soies artificielles*, avril, mai, juin et août 1909.
— *Etudes sur les éthers cellulosiques des acides gras*, p. 421-429, 1906.
— *Etudes sur le blanchiment électrolytique*, p. 220, 1908.

The journal of the Society of Chemical Industry

Cross et Bevan. — *Cellulose and chemical Industry*, nov. 1908.

Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloïde

F. Beltzer. — *Les matières plastiques et les textiles artificiels cellulosiques*, 1911.

Berichte der deutschen chem. Gesellsch

O. Miller. — *Etude sur la cellulose mercerisée*, p. 3.430, 1910.
MM. Schwalbe et Cross. — *Cellulose mercerisée*, p. 151-153, 1911.

L'Industria Chimica (Turin)

F. Beltzer. — *La Teinture des soies artificielles*, 10 avril 1911.

La Industria Quimica (Barcelone)

F. Beltzer. — *Les textiles artificiels*, 1910.

W. S. Williams. — Les progrès réalisés dans le blanchiment du coton (*Text. Col.*, p. 129, 1911).

R. Bickerstaffe. — Teinture de la pâte à papier (*J. Soc. Dyers and Color.*, p. 157, 1911).

M. Freiberger. — Blanchiment des tissus de coton par le procédé Thies-Herzig (*Z. Osterreichs Wollen und Leinen industrie*, 1909-1911).

J. Hubner. — Remarques historiques sur le mercerisage. (*J. Soc Dyers and Col.*, t. XXVII, p. 126, 1911).

La Textilose. — (B. F. Claviès) *Usine à Rethel.*

Cutiloïd. — F. Beltzer (*Caséine végétale*). *R. Ch. ind.*, 1911.

TABLE DES FIGURES

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

A

C

D

E

F

R

ERRATA ET ADDITIONS

p. 17, ligne 24, lire : *caractérisées*.
p. 19, ligne 2, lire : *elles deviennent*.
p. 51, *Mercerisage*. (Historique). — PERSOZ (*Traité de l'impression des tissus*, 1846), attire l'attention sur l'action des lessives de soude sur le coton. — MERCER brevète cette action, *dite mercerisage*, en 1850.
p. 159, Dr EICHENGRÜNN. — *Acetylcellulose* (*Chemiker Zeitung*, 1911 et *Z. f. Ang C.*).
p. 216, fig. 6. — CROSS et BEVAN. *La Cellulose*.
p. 217, fig. 7. — VURTZ. (*Dict.* 2e *Sup.*, p. 770).
p. 218, fig. 8. — CROSS et BEVAN. *La Cellulose*.
p. 233, fig. 9. id.
p. 259, fig. 10. id.
p. 286, fig. 11. id.
p. 292, fig. 13. id.
p. 297, fig. 15. id.
p. 298, fig. 16. — PENNETIER. *Les matières premières organiques*.
p. 302, fig. 17. — J. PINTE. *Industrie Textile*, 1909.
p. 304 et 305, fig. 18 et 20. — CROSS et BEVAN. *La Cellulose*.
p. 312, fig. 21. id.

BIBLIOGRAPHIE

C. G. SCHWALBE. — *Die Chemie der Cellulose*.
A. PANZER. — Inflammabilité du celluloïd (*Mon. Scient.*, mai 1911).
BERL et KLAYE. — La nitration graduelle de la cellulose (*Mon. Scient.*, mai 1909).

W. H. Walker. — Développements dans la chimie de la cellulose (*J. of. Franklin inst.*, p. 131, 1907).

H. Ost. — Etude sur les acétates de cellulose (*Z. f. ang. Chem.* XIX, p. 993,998,1000)

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE BUSSIÈRE

Librairie polytechnique Ch. BÉRANGER, éditeur
Rue des Saints-Pères, 15, **PARIS**
Rue de la Régence, 21, **LIÉGE**

Collection des Manuels pratiques
D'ANALYSES CHIMIQUES

à l'usage des Laboratoires officiels et des Experts

PUBLIÉS SOUS LA DIRECTION DE

M. F. BORDAS
Directeur des Laboratoires du Ministère des Finances

ET

M. EUGÈNE ROUX
Directeur du Service de la Répression des Fraudes au Ministère de l'Agriculture

Secrétaire de la Rédaction :
Samuel BRUÈRE, Chimiste

La Collection des Manuels pratiques d'Analyses chimiques comprendra 24 volumes du format in-18 jésus. Ces Manuels, absolument d'actualité, sont destinés à rendre les plus grands services aux Chimistes attachés aux Laboratoires officiels qui, depuis quelques années, se sont créés dans un grand nombre de villes, ainsi qu'aux Chimistes-Experts dont la loi de 1905 sur la Répression des fraudes a prévu et déterminé le rôle. Ils sont également indispensables aux **industriels**, qu'ils documentent sur les méthodes **officielles** employées pour **contrôler leurs produits**.

VOLUMES PARUS

ALCOOLS. *Alcool, alcool dénaturé, dénaturants,* par M. Louis CALVET, Chimiste en chef du Laboratoire central du Ministère des Finances — Prix relié. . . . **6** fr.

SOUDE POTASSE, SELS. *Dénaturation des sels,* par P. MÉKER, Chimiste principal au Laboratoire central du Ministère des Finances. — Prix relié. . . . . **5** fr.

HUILES MINÉRALES. *Pétroles, benzols, brais, paraffines, vaselines, ozokérite,* par Henri DELEHAYE, Chimiste en chef du Laboratoire du Ministère des Finances à Rouen. — Prix relié . . . . . **4** fr.

MATIÈRES TANNANTES, CUIRS. *Gélatines, colles, noirs, cirages,* par L. JACOMET Chimiste, principal au Laboratoire central du Ministère des Finances. — Prix relié . . . . . **5** fr.

MATIÈRES CELLULOSIQUES. *Cellulose, Papiers, Soie artificielle, Bois, Pailles, Fibres,* par M. Jules PERSOZ, Chimiste, Directeur de la Condition des soies et du Laboratoire d'essais des Papiers de Paris et M. F.-G. BELTZER, Chimiste.

VOLUMES A PARAITRE

Calvet, *Sous-Directeur du Laboratoire Central du Ministère des Finances.* — Alcool méthylique, vinaigres. — Titre : ALCOOL MÉTHYLIQUE. VINAIGRES.

Halphen, *Chimiste-Expert près les Tribunaux. Directeur du Laboratoire des Expertises légales au Ministère du Commerce* — Huiles et graisses végétales comestibles (olive, coton, œillette, arachides, coco) — Titre : HUILES ET GRAISSES VÉGÉTALES COMESTIBLES.

Diénert, *Chimiste-Expert près les Tribunaux. Chef du Service de la Surveillance des Eaux d'alimentation de Paris.* — Eaux. Eaux minérales, naturelles et artificielles. Analyse chimique. Analyse bactériologique. — Titre : EAUX NATURELLES ET ARTIFICIELLES.

Leduc, *Chimiste, Chef de Section au Laboratoire d'essais du Conservatoire National des Arts et Métiers ;* **Chenu**, *Assistant au Laboratoire d'essais.* — Titre : CHAUX. CIMENTS. PIERRES ARTIFICIELLES.

Rocques, *Chimiste-Expert près les Tribunaux.* — Eaux-de-Vie naturelles et industrielles — Titre : EAUX-DE-VIE.

Gayon, *Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux* ; **Laborde**, *Sous-Directeur de la Station agronomique et œnologique de Bordeaux.* — Vins. Vins de liqueur. Vins mousseux. — Titre : VINS.

Stœcklin, *Directeur du Laboratoire Municipal d'Amiens.* — Bières. Cidres. Poirés. Boissons fermentées. — Titre : BOISSONS FERMENTÉES.

Bordas, *Directeur des Laboratoires du Ministère des Finances* ; **Touplain**, *Chimiste principal au Laboratoire central du Ministère des Finances.* — Lait. Crème. Fromages. Œufs. — Titre : LAITERIE.

Eug. Roux, *Docteur ès Sciences. Directeur du Service de la Répression des Fraudes* ; **Muttelet**, *Docteur ès Sciences. Chimiste du Laboratoire central du Service de la Répression des Fraudes.* — Sucres. Sirops. Fruits confits. Confitures. — Titre : CONFISERIE.

Arpin, *Chimiste-Expert près les Tribunaux. Directeur du Laboratoire de la Chambre Syndicale de la Boulangerie de Paris.* — Matières amylacées. Farines. Pains. Pâtisserie. Biscuits. Fécules. — Titre : PATISSERIE, BOULANGERIE.

Bruno, *Chimiste en chef du Laboratoire central du Service de la Répression des Fraudes.* — Graisses animales. Beurre. Margarines. Saindoux. Suifs. Stéarine. Glycérine. — Titre : BEURRE ET GRAISSES ANIMALES.

Leduc, *Chimiste, Chef de Section au Laboratoire d'essais du Conservatoire National des Arts et Métiers ;* **Chenu**, *Assistant au Laboratoire d'essais.* — Céramique. Verres. Emaux. Couleurs. Matériaux de construction. — Titre : MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION.

Justin Dupont, *Chimiste, Fabricant de parfums.* — Savons. Parfumerie. — Titre : SAVONNERIE. PARFUMERIE.

Blanc, *Docteur ès Sciences, Directeur du Laboratoire des Conserves de l'Armée.* — Conserves alimentaires. Viandes. Poissons. Fruits. Légumes. Charcuterie. Salaisons. — Titre : CONSERVES.

Beuké, *Chimiste-Chef du Laboratoire du Ministère des Finances de Lyon.* — Tissus. Laine. Coton. Soie. Jute. Charges. Apprêts. Dentelles. — Titre : TEXTILES ET TISSUS.

Demoussy, *Docteur ès Sciences, Assistant de Physique végétale au Muséum.* — Engrais. Produits anticryptogamiques. — Titre : ENGRAIS.

Bussard, *Chimiste, Sous-Directeur de la Station d'essais des semences.* — Aliments du bétail (tourteaux). — Titre : TOURTEAUX.

Guénez, *Chimiste, Chef du Laboratoire du Ministère des Finances, à Lille.* — Métaux précieux : Or, argent, platine, argenture, dorure, bijoux, titres, garantie. — Titre : MÉTAUX PRÉCIEUX. GARANTIE.

Bordas, *Directeur des Laboratoires du Ministère des Finances;* **Touplain**, *Chimiste principal au Laboratoire central du Ministère des Finances.* — Chocolats. Cacaos. Bonbons à base de chocolat. — Titre : CHOCOLATS. CACAOS.

Librairie Polytechnique Ch. BÉRANGER, Éditeur
PARIS, rue des Saints-Pères, 15. — LIÉGE, rue de la Régence, 21

MANUEL DE LABORATOIRE

POUR

L'INDUSTRIE

DES

PARFUMS

PAR

DR. OSKAR SIMON
Chimiste de la maison Schimmel et Cie à Miltiz, près Leipzig.

Traduit de l'allemand

PAR

AD. JOUVE
Ingénieur conseil
Ancien préparateur de chimie à l'école polytechnique.

UN VOLUME IN-8°

Prix broché . . . . . 5 francs.