

Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](#))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

Auteur(s)	Kopp, Émile (1817-1875)
Titre	Examen comparatif du rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly et de la fuchsine de MM. Renard frères et Franc : mémoire pour MM. Depouilly frères et Cie
Adresse	Paris : imprimerie de Simon Raçon et Cie, 1861
Collation	1 vol. (42 p.) ; 25 cm
Nombre de vues	42
Cote	CNAM-BIB 4 Ke 73 (10)
Sujet(s)	Colorants -- Chimie -- Procès Colorants synthétiques -- Procès Fuchsine -- Procès Teinture -- Procès
Thématique(s)	Matériaux
Typologie	Ouvrage
Langue	Français
Date de mise en ligne	05/02/2026
Date de génération du PDF	07/02/2026
Recherche plein texte	Disponible
Notice complète	http://www.sudoc.fr/126012628
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?4KE73.10

EXAMEN COMPARATIF

DU

ROUGE D'ANILINE

DE MM. LAUTH ET DEPOULLY

ET

DE LA FUCHSINE

DE MM. RENARD FRÈRES ET FRANG

MÉMOIRE POUR MM. DEPOULLY FRÈRES ET C^{IE}

PAR E. KOPP

DOCTEUR ÈS-SCIENCES, PHARMACIEN DE 1^{RE} CLASSE
ANCIEN PROFESSEUR DE TOXICOLOGIE ET DE CHIMIE À L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
ET À LA FACULTÉ DES SCIENCES DES ACADEMIES DE STRASBOURG
ET DE LAUSANNE

PARIS

IMPRIMERIE DE SIMON RAÇON ET C^{IE}

RUE D'ERFURTH, 1

1864



42 Ke 73 (10)

EXAMEN COMPARATIF

ROUGE D'ANILINE

DE LA FABRIQUE

DE LA FABRIQUE

MÉMOIRE POUR MM. DEPOULY FRÈRES ET C.

PAR E. KOPP

PARIS

EXAMEN COMPARATIF

DU

ROUGE D'ANILINE

DE MM. LAUTH ET DEPOUILLY

ET

DE LA FUCHSINE

DE MM. RENARD FRÈRES ET FRANC

Depuis plusieurs années, l'attention des chimistes et des industriels a été dirigée vers la préparation des matières colorantes organiques artificielles, et aujourd'hui on peut affirmer que c'est une des questions à l'ordre du jour.

Ce sont surtout les magnifiques travaux de Laurent sur la naphthaline, ceux de Liebig et Woehler sur l'acide urique, ceux de W. Hofmann sur l'aniline, ceux de Erdmann et Laurent sur les dérivés de l'indigo, qui ont montré combien étaient nombreuses et variées les réactions dans lesquelles des matières colorantes, distinguées par la richesse, la beauté et l'éclat de leurs nuances, pouvaient prendre naissance.

En parcourant les mémoires de ces chimistes, en feuilletant les traités de chimie de Berzélius, de Gerhardt, de Gmelin, etc., on trouve de nombreuses indications sur cette question; et quoique ces réactions ne constituent pour la plupart que des expériences d'un intérêt purement scientifique, on y trouve cependant l'indication de futures applications

industrielles, et c'est une mine très-riche dont l'exploitation est à peine commencée.

Ce point de vue n'avait nullement échappé aux fabricants et aux manufacturiers, et l'on peut citer comme preuve le programme, si détaillé et si bien raisonné, des prix proposés par la Société industrielle de Mulhouse, programme dans lequel figurent depuis quelques années précisément les questions que nous venons d'indiquer.

En ce moment, ce sont les matières colorantes dérivées de la benzine qui assignent à cette dernière le premier rang parmi les matières premières servant à la production des matières colorantes artificielles. Il est cependant très-possible que, dans un temps peut-être assez rapproché, la naphthaline vienne se mettre au niveau de l'aniline et arrive peut-être même à la dépasser.

En effet, on sait qu'avec la naphthaline on peut préparer des matières colorantes rouges, roses, violettes, bleues et jaunes; on ne peut presque pas douter qu'avec la naphthaline on ne produise artificiellement l'alizarine, c'est-à-dire la matière colorante principale de la garance; mais jusqu'à ce jour, aucun des dérivés colorés de la naphthaline n'est devenu industriel, soit parce que les procédés de préparation sont encore trop difficiles et trop coûteux, soit parce que les matières colorantes obtenues ne sont pas encore assez pures et assez belles.

La naphthaline est donc encore aujourd'hui au même point auquel étaient la benzine et son dérivé l'aniline, il y a quatre ans, avant qu'on eût découvert les divers procédés industriels de préparation des violets et rouges d'aniline.

Nous insistons à dessein sur cette circonstance, parce qu'elle nous permet d'apprécier d'une manière impartiale les droits que la découverte du premier procédé industriel pourrait conférer à son auteur.

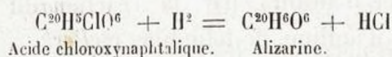
Supposons qu'on découvre un procédé de préparation d'un beau violet de naphthaline (tel serait, par exemple, le procédé de M. Troost, basé sur la réaction d'un suffhydrate alcalin sur la binitronaphthaline, si le violet ainsi obtenu avait plus d'éclat); peut-on soutenir, avec quelque apparence de raison, que l'inventeur deviendrait, par ce seul fait d'avoir découvert une réaction véritablement industrielle, seul propriétaire de tous les violets de naphthaline possibles, et qu'il pourrait revendiquer à son profit la découverte d'un autre chimiste, qui aurait, par exemple, trouvé le moyen

d'obtenir un violet (naphtaméine) par oxydation de la naphtilamine, c'est-à-dire par un procédé tout à fait différent du premier ?

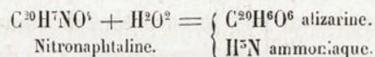
Nous ne le pensons pas, et nous avons pour appuyer notre manière de voir les différentes patentes prises en Angleterre et en France pour la préparation du violet d'aniline. M. Perkin avait cependant préparé le premier son violet d'aniline par un procédé d'oxydation ; néanmoins cela n'a pas empêché plusieurs chimistes de faire breveter d'autres procédés de préparation des violets d'aniline, procédés présentant cependant avec de celui de M. Perkin cette analogie, qu'ils reposent tous sur la réaction de corps oxydants, sur l'aniline.

Supposons encore que quelqu'un découvre un procédé pratique pour faire du rouge de naphthaline ou pour préparer artificiellement l'alizarine : deviendrait-il par là propriétaire de tous les procédés possibles par lesquelles la naphthaline peut être convertie en alizarine ?

Évidemment non, car si, par exemple, son procédé consistait à préparer d'abord l'acide chloroxynaphthalique et à y substituer ensuite un équivalent d'hydrogène à l'équivalent de chlore que renferme cet acide d'après la formule suivante :



il nous paraît incontestable qu'il faudrait bien respecter la découverte et le brevet d'un autre chimiste qui aurait trouvé le moyen de préparer l'alizarine au moyen de la nitronaphtaline, en en éliminant de l'ammoniaque et y ajoutant en même temps deux équivalents d'eau, d'après la formule suivante :



Il n'y a pas de chimiste qui puisse se refuser à reconnaître la différence fondamentale existant entre ces deux procédés, quoique le point de départ (la naphthaline) et le produit final (l'alizarine) soient identiquement les mêmes corps dans les deux réactions.

Seulement, dans le premier cas, il faut passer d'abord par les chlorures de naphthaline, et traiter par conséquent la naphthaline par le chlore ou

par des corps chlorurants, tandis que, dans le second cas, on traite la naphthaline par de l'acide nitrique, c'est-à-dire par un corps nitrogéné et oxydant.

Nous pensons que ces exemples, dont l'analogie avec les couleurs dérivées de l'aniline est tout à fait évidente, mais où il n'y a pas encore d'intérêts en jeu, permettent d'établir avec la plus grande impartialité les principes d'après lesquels il faut juger les questions de droit soulevées par les matières colorantes dérivées de l'aniline.

Passons maintenant à l'examen de ces dernières. Nous croyons inutile de répéter ici les citations des nombreux passages de mémoires et d'ouvrages ayant trait aux couleurs produites par l'aniline dans différentes réactions, citations qui se trouvent indiquées dans diverses publications.

Nous nous bornerons à passer en revue les brevets ou patentes industrielles concernant les matières colorantes préparées par divers procédés au moyen de l'aniline.

1856, 26 août. *Patente anglaise de Perkin*, scellée le 2 février 1857. Préparation de violet d'aniline, par la réaction du bichromate de potasse sur des sels d'aniline, de toluidine, etc.

1858, 2 février. Brevet tout à fait identique, pris par *M. Verguin*.

1858, 8 avril. *Brevet d'importation pris par M. Perkin*, identique avec sa patente anglaise.

Il est évident que le brevet pris par *M. Verguin* n'a été qu'un plagiat peu délicat de la patente de Perkin. A la vérité, le brevet d'importation de ce dernier, pris trop tard et après que la spécification de sa patente anglaise eut été imprimée et publiée, ne pouvait plus avoir de valeur, la loi française ne reconnaissant pas le caractère de nouveauté à toute invention ou découverte ayant reçu antérieurement à la date du dépôt de la demande du brevet une publicité suffisante pour être exécutée; mais si cette publicité n'avait pas eu lieu, la manière d'agir de *M. Verguin*, tout à fait illégale, parce que *M. Perkin* seul pouvait prendre un brevet d'importation pour sa découverte, aurait causé un préjudice très-réel à *M. Perkin* et l'aurait frustré du fruit légitime de son travail.

1858, 6 août. *Brevet de MM. Franc et Tabourin* pour un violet d'aniline, nommé indisine. Le procédé breveté est, à une très-légère modifi-

cation près, le même que celui de Perkin, c'est-à-dire traitement d'un sel d'aniline par le bichromate de potasse. La modification consiste dans le mode de purification du violet brut.

M. Perkin enlevait d'abord la résine par l'huile de houille légère et dissolvait ensuite le produit purifié dans l'eau.

Au contraire, MM. Franc et Tabourin traitent directement le produit brut par l'eau, qui dissout la matière colorante violette et laisse insoluble la résine brune.

La prise de ce brevet démontre bien que, dans l'opinion de MM. Franc et Tabourin, il suffit d'une modification apportée à un procédé déjà connu pour rendre un nouveau brevet valable. En effet, s'ils n'avaient pas considéré leur brevet comme légal et valable, évidemment ils ne l'auraient pas pris.

Or, dans leur procédé breveté, non-seulement ils emploient la même matière première que Perkin, non-seulement ils l'emploient dans les mêmes circonstances (à l'état de sel d'aniline), non-seulement ils font réagir sur ce sel le même corps oxydant que Perkin (le bichromate de potasse), mais ils obtiennent encore le même produit. Ils ne font que modifier, ou, pour être plus exact, qu'intervertir la méthode de purification, et, pour ce seul fait, ils font breveter cette modification et donnent un nouveau nom (indisine) au produit ainsi purifié.

Nous pouvons même citer encore, comme preuve de la valeur qu'ils attribuent à ce brevet, les deux certificats d'addition pris à la suite, et dans lesquels ils n'ont fait qu'ajouter quelques légers détails à leur mode d'opération.

1859, 2 avril. *Brevet de MM. Monnet et Dury* pour un violet d'aniline, qu'ils nomment harmaline. C'est encore le procédé Perkin, mais avec cette modification qu'au lieu de conserver la couleur violette en dissolution, ils la précipitent, au moyen des alcalis, à l'état de laque.

Dans une addition, ils signalent l'emploi dans le même but de divers sels.

1859, 8 avril. *Brevet de MM. Renard frères* pour la préparation et l'emploi de la fuchsine, nouvelle matière colorante rouge.

MM. Renard s'y réservent la propriété :

1° De la production de la fuchsine, obtenue en faisant réagir sur l'aniline à l'ébullition certains chlorures métalliques anhydres, CHg , Cl^{Fe} , ClCu^2 , et spécialement le bichlorure d'étain;

2° De l'application de la fuchsine à la coloration des substances textiles, et, de plus, des peaux et des plumes.

1859, 1^{er} octobre. Première addition de MM. Renard frères, comprenant l'emploi de l'hydrate de bichlorure d'étain.

1859, 29 octobre. *Brevet de M. Gerber Keller*, pour la préparation et l'emploi de l'azaléine, obtenue en faisant réagir sur l'aniline des corps oxygénés et oxydants, spécialement les nitrates de mercure.

1859, 19 novembre. Seconde addition de MM. Renard frères, comprenant un grand nombre de sels, chlorures, fluorures, bromures, iodures, sulfates, et les nitrates de mercure et d'argent.

1859, 26 novembre. Troisième addition de MM. Renard frères, comprenant les nitrates, chlorures, chlorates, bromates, iodates.

1859, 17 décembre. Quatrième addition de MM. Renard frères, comprenant le sesquichlorure de carbone et l'iodoforme.

1860, 19 janvier. *Brevet de MM. Lauth et Depouilly*, pour la fabrication et l'emploi :

1^o De violet d'aniline, obtenu par le chlorure de chaux;

2^o De rouge et rouge violeté d'aniline, obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'aniline.

1860, 14 février. Cinquième addition de MM. Renard frères, dans laquelle ils affirment :

Que la matière colorante rouge est identique, quel que soit le procédé employé pour l'obtenir;

Qu'elle est accompagnée toujours d'une matière colorante violette;

Qu'elle est une base, dont ils décrivent les propriétés et les combinaisons;

Qu'elle a pour formule $C^9H^9N^3O^2$.

1860, mai. *Brevet de MM. Delaire et Girard*, pour transformer l'aniline en matière colorante rouge au moyen de l'acide arsénique.

Pendant ce temps, un assez grand nombre de patentes furent prises en Angleterre pour des procédés divers de préparation, soit de rouges, soit de violets d'aniline, patentes qui se trouvent relatées dans diverses publications sur les dérivés colorés de l'aniline.

Examinons maintenant la valeur et la portée des divers brevets pris

en France pour la préparation des matières colorantes rouges dérivées de l'aniline.

Nous n'hésitons nullement à déclarer que, dans notre opinion, aucune patente anglaise et aucun des brevets français pris antérieurement à celui de MM. Renard frères ne peuvent enlever à ce dernier la moindre parcelle de sa valeur; tous ces brevets ne s'appliquent qu'à la préparation du violet d'aniline, lequel, par sa composition, par ses propriétés physiques et chimiques et par ses applications, présente de si notables différences avec la fuchsine, qu'il est impossible de les confondre, ou de vouloir faire de l'une, le dérivé de l'autre.

Sous ce rapport, nous sommes parfaitement d'accord avec MM. Payen, Chevallier, Gaultier de Claubry, Persoz, de Luynes et Salvétat. Nous croyons même que, si dans les divers procédés pour la préparation de rouges d'aniline, il y en avait dans lesquels il ne se formât pas de violet, tandis que dans d'autres ce composé prendrait naissance en quantité plus ou moins considérable, ou si les violets formés en même temps que le rouge étaient de nature différente (car, comme nous l'avons montré dans les numéros de novembre et de décembre 1860 du *Répertoire de chimie appliquée*, il existe plusieurs violets d'aniline parfaitement caractérisés et distincts les uns des autres), cela indiquerait une différence essentielle entre les divers procédés.

Nous admettons donc que les violets d'aniline et les rouges d'aniline sont des produits différents, quoique provenant de la même matière première, et l'existence des violets d'aniline n'apporte aucun obstacle à la brevetabilité du rouge. (Rapport de M. Gaultier de Claubry.)

Ce point bien établi, voyons quels droits MM. Renard peuvent revendiquer par suite de leur brevet et de ses cinq additions.

Pour cela, il s'agit d'abord de bien examiner la question fondamentale, celle dont dérivent toutes les autres : *MM. Renard ont-ils inventé, ont-ils découvert la matière colorante rouge qu'ils nomment fuchsine*, et qui fait l'objet de leur brevet? En d'autres termes, n'existait-il pas avant leur brevet, dans les publications chimiques, la description d'expériences mentionnant la production, au moyen de l'aniline, d'une matière colorante rouge identique avec la fuchsine, et ces descriptions sont-elles assez

détaillées et assez précises pour permettre à tout le monde de répéter ces expériences et de constater cette identité?

MM. Renard étaient-ils en droit d'appeler la fuchsine, *nouvelle matière colorante rouge*?

MM. Renard affirment que oui; nous, de notre côté, les publications chimiques en main, nous dirons non.

En effet, en 1856, M. Natanson (*Ann. der chem. und pharm.*, v. Liebig und Woehler, vol. XCVIII, p. 297, Relation d'expériences faites au laboratoire de l'Université de Dorpat) [*Jahresbericht über die Fortschritte der reine, pharmac. und technische chemie*. V. Liebig und Kopp, p. 528] fit réagir à 200° du chlorure d'élayle (liqueur des Hollandais) sur de l'aniline, et observa la transformation du mélange incolore en une matière d'un rouge de sang très-foncé, etc. (Voyez *Répertoire de chimie appliquée*, déc. 1860.)

J'ai répété l'expérience et j'ai constaté en effet la formation de fuchsine avec toutes ses propriétés et avec sa teinte rouge pur.

En 1858, 20 septembre (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XLVII, p. 492), M. Hofmann, en faisant réagir une partie de bichlorure de carbone sur trois d'aniline, à une température de 170 à 180°, c'est-à-dire au point d'ébullition de l'aniline, observa la formation d'une substance très-soluble dans l'alcool bouillant, qu'elle colorait en cramoisi magnifique. (Voyez *Monit. scientif.*, 1860, 15 octobre, p. 971.)

Comme je l'y ai fait observer, le procédé de préparation de la fuchsine et l'expérience de Hofmann présentent une si grande ressemblance, qu'on n'a qu'à substituer au mot bichlorure de carbone celui de bichlorure d'étain, pour tomber dans le brevet Renard.

J'ai répété l'expérience de M. Hofmann, et j'ai pu constater la production de la fuchsine. Cette même expérience a été répétée sur une assez grande échelle par une commission du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, et non-seulement on y a également constaté la production de fuchsine, mais on a imprimé des pièces avec la matière colorante rouge obtenue par l'action du bichlorure de carbone sur l'aniline, et l'identité des deux matières colorantes a été prouvée d'une manière irréfutable, les nuances étant exactement les mêmes et caractérisées par cette teinte rouge pur non violacé qui n'appartient qu'à la fuchsine préparée par les chlorures anhydres.

Du reste, cette identité est même admise par MM. Renard, car dans leur cinquième addition ils proclament :

Que la matière colorante rouge est identique, quel que soit le procédé à l'aide duquel on l'obtient avec l'aniline.

Il en résulte que ce sont MM. Natanson et Hofmann qui ont découvert la matière colorante rouge, obtenue par l'action des chlorures anhydres sur l'aniline, et que, par suite de leurs publications, la fuchsine appartenait au domaine public et était connue.

Nous en tirons (en cela parfaitement d'accord avec M. Gaultier de Claubry, n° 10 de son excellent rapport) la conséquence que, la couleur rouge produite par l'aniline étant connue, tout moyen de l'obtenir appartient à celui qui le décrit le premier ; et, plus loin, réponse à la cinquième question :

« Si la matière colorante rouge obtenue avec l'aniline avait été connue « antérieurement au brevet Renard, les moyens indiqués par leur brevet « seraient seuls leur propriété. »

MM. Renard frères n'ont donc pu breveter qu'un procédé, celui de l'emploi des chlorures anhydres d'étain, de mercure, de fer et de cuivre, et de l'hydrate de chlorure stannique.

Mais avec ce même droit, M. Gerber-Keller a pu breveter l'emploi des nitrates de mercure, MM. Lauth et Depouilly l'emploi de l'acide nitrique, et MM. Girard et Delaire l'emploi de l'acide arsénique.

Du reste, même si MM. Renard avaient été les premiers à découvrir la fuchsine, même si les expériences de Hofmann et de Natanson n'avaient pas été publiées, le brevet de MM. Lauth et Depouilly serait, à notre avis, parfaitement légal et valable.

Pour le démontrer, nous n'avons qu'à citer le rapport de M. Gaultier de Claubry, dans lequel les principes et les questions de droit sont exposés avec une netteté et une précision admirables.

M. Gaultier de Claubry (qui, n'ayant point connaissance des expériences de MM. Hofmann et Natanson, que j'ai fait connaître le premier, croyait MM. Renard réellement inventeurs de la fuchsine) posa ainsi ses conclusions (11 du rapport) :

« Le brevet pris par MM. Renard le 8 avril 1859 leur a conféré le droit « privatif de préparer et d'appliquer une couleur rouge obtenue, par l'action « sur l'aniline, de divers composés chimiques. Jusqu'au 7 avril 1860, nul

« autre qu'eux ou leurs ayants droit, ne pouvait modifier utilement leur invention, si ce n'est par le dépôt d'un paquet cacheté, qui aurait été ouvert le 8 avril 1860. » Et plus loin, dans la réponse à la cinquième question :

« Mais, ce brevet reposant aussi sur la *production* de cette matière colorante, ce ne pouvait plus être que par voies de *perfectionnement* et dans les conditions posées par la loi, que seraient *valablement* brevetés *d'autres moyens*. »

Or, MM. Lauth et Depouilly, quoiqu'ayant déposé leur brevet dès le 19 janvier, ne se le sont fait délivrer que le 27 juin 1860, c'est-à-dire après le 8 avril 1860, et ce n'est qu'après cette époque qu'il a été rendu public. Ni dans leur brevet, ni dans leurs additions, malgré le grand nombre de corps qu'ils y ont énumérés, MM. Renard n'ont mentionné l'acide nitrique et le nitrate d'aniline.

MM. Lauth et Depouilly ont donc pris leur brevet dans les conditions posées par la loi, et ils ont par conséquent *valablement* breveté d'autres moyens de produire le rouge d'aniline.

En outre, comme MM. Renard n'ont pas inventé la fuchsine, et que d'ailleurs le rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly est différent de la fuchsine, par cette double raison, MM. Lauth et Depouilly peuvent *licitement* produire leur rouge d'aniline par leur procédé, qui est différent de celui breveté par MM. Renard.

Une seconde question, qui, dans le cas actuel, ne le cède peut-être pas en importance à la première, est celle-ci :

Le procédé décrit dans le brevet de MM. Renard est-il tout à fait nouveau et original? N'a-t-il aucune analogie avec un ou plusieurs procédés déjà publiés et appartenant au domaine public? Ne doit-il pas être considéré plutôt comme une modification ou comme un perfectionnement du procédé Hofmann, que comme un procédé nouveau ?

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'analogie entre le procédé Hofmann et le procédé Renard (ou plutôt Verguin, puisqu'il a été cédé par ce dernier à MM. Renard) est tout à fait frappante.

En effet, les circonstances essentielles qui caractérisent le procédé Verguin, se retrouvent entièrement dans celui de Hofmann.

Pour comprendre leur importance, nous n'avons qu'à citer le rapport de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, p. 24.

« MM. Renard n'ont pas seulement créé et isolé un produit nouveau, en « mettant en présence des corps qu'on n'avait pas encore fait réagir, « jusqu'à eux, mais ils ont nettement formulé les conditions dans lesquelles « ce précieux produit pouvait prendre naissance.

« En effet, dans le brevet primitif ils disent :

« Pour l'obtenir (la fuchsine), nous portons à l'ébullition un mélange d'aniline et « de bichlorure d'étain anhydre; nous maintenons à l'ébullition pendant quinze ou « vingt minutes. »

« Dans la première, la seconde et la troisième addition au brevet, cette « précaution de maintenir à l'ébullition n'est pas moins recommandée ; « et dans la quatrième on est plus explicite encore, car nous y trouvons :

« Tous les procédés que nous avons indiqués ne sont que des dérivés du procédé « primitif, lequel consiste à chauffer à 180 degrés environ la substance appelée ani- « line avec certains composés chimiques aussi exempts d'eau que possible; nos ad- « ditions successives ne changent rien aux manipulations, elles indiquent seulement « d'autres corps qui, employés de cette manière, donnent le composé nouveau, soit « le rouge d'aniline. »

« Ainsi, dans toutes les circonstances où l'on parvient à former la « fuchsine, trois agents, dont l'un *physique*, concourent toujours à la pro- « duire; mais tandis que deux de ces agents sont *constants et invariables*, « savoir l'aniline et la chaleur dont le degré est fixé à environ 200°, point « d'ébullition de l'aniline, le troisième est essentiellement variable, etc. »

Eh bien! tout cela s'applique mot à mot au procédé Hofmann et il s'en- suit que MM. Renard reconnaissent eux-mêmes que tous leurs procédés ne sont que des dérivés du procédé Hofmann.

Il est possible que M. Verguin, qui déjà antérieurement avait copié littéralement le procédé Perkin, pour le faire breveter à son profit, ait également copié le procédé Hofmann; seulement, n'ayant point de bichlorure de carbone à sa disposition, il l'a remplacé par un autre bichlorure également liquide et volatil, et il a été ainsi amené au procédé modifié qu'il a ensuite cédé à MM. Renard.

Nous reconnaissons volontiers que la substitution des bichlorures d'étain ou de mercure au bichlorure de carbone ait été un notable perfectionnement, car la production de la fuchsine par les bichlorures métal-

liques est plus facile et plus industrielle que la préparation de la fuchsine par le bichlorure de carbone.

On ne peut cependant mettre en doute que rien n'empêche de pratiquer le procédé Hofmann sur une grande échelle. Certainement l'industrie parviendrait sans peine à produire le bichlorure de carbone à des prix très-réduits et inférieurs à celui du bichlorure d'étain, puisque le chlore et le carbone sont des corps d'une minime valeur intrinsèque, et rien n'empêche de construire des appareils capables de résister à la pression qui peut se manifester pendant l'opération.

Ce qui nous autorise surtout à considérer le procédé Renard comme une simple modification du procédé Hofmann, c'est la quatrième addition, dans laquelle MM. Renard ont breveté l'emploi du sesquichlorure de carbone.

Il ne peut exister le moindre doute que la réaction du sesquichlorure de carbone soit sous tous les rapports identique avec celle du bichlorure de carbone sur l'aniline, et nous ne savons trop jusqu'à quel point cette introduction du sesquichlorure de carbone dans le brevet peut être légalement justifiée.

C'est exactement comme si l'on voulait prendre de nos jours un brevet pour la préparation de la fuchsine au moyen de l'aniline et du sesquichlorure d'étain.

Nous doutons fort que MM. Renard consentent à ne pas y voir une infraction à leur brevet; mais avec le même droit le public, auquel appartient le procédé Hofmann, est autorisé à voir dans le sesquichlorure de carbone une soustraction faite à sa propriété.

Sans vouloir pousser ces conséquences jusqu'à leurs dernières limites, nous nous contenterons de faire observer qu'un procédé qui a quelque peine à se défendre contre l'accusation de plagiat ne peut guère être un procédé très-nouveau et surtout très-original.

Il en est tout autrement des procédés de MM. Gerber-Keller, Lauth et Depouilly, Girard et Delaire, pour la préparation de l'azaléine et des autres rouges d'aniline.

Là, tout est nouveau, inattendu et sans précédent. M. Béchamp l'a parfaitement avoué dans son mémoire, en disant :

« L'acide nitrique fumant altère profondément l'aniline. On devait
« s'attendre d'après cela que l'acide nitrique ne pourrait pas coexister avec
« cette base à une température élevée, etc. Le nitrate d'aniline que l'on

« peut préparer plus facilement qu'on ne l'a cru, etc. » (*Moniteur scientifique*, 95^e livraison, p. 1049. 1860.)

On peut dire avec raison qu'en partant des données renfermées dans l'expérience de Hofmann et dans le brevet de MM. Renard sur la formation de la fuchsine avec les chlorures anhydres, il n'était guère possible de prévoir que des oxydants aussi énergiques, que les nitrates de mercure et l'acide nitrique libre pourraient donner naissance à des matières colorantes rouges. Certainement, connaissant d'un côté la production du violet d'aniline par le chlore humide, le bichromate de potasse, le manganate et l'hypermanganate potassique, les suroxydes de manganèse et de plomb; et de l'autre, celle de la fuchsine par les chlorures anhydres; si l'on avait demandé *a priori* quelle sera l'action des nitrates de mercure et de l'acide nitrique sur l'aniline, on aurait répondu, en raisonnant par analogie, que dans ces derniers cas il devait se former du violet d'aniline.

Mais c'est là précisément le mérite de MM. Gerber-Keller, Lauth et Depouilly, d'avoir découvert que dans ces circonstances il se formait principalement une magnifique couleur rouge violette, présentant des caractères analogues à ceux de la fuchsine, une matière colorante tout aussi susceptible d'être appliquée avec succès à la teinture, et offrant même souvent de notables avantages sur la fuchsine.

C'est ce caractère d'imprévu et de nouveauté, joint à la beauté du résultat, qui donne la valeur aux procédés et par suite aux brevets de MM. Gerber-Keller, Lauth et Depouilly.

On ne peut pas passer sous silence que d'après le brevet de MM. Renard et d'après leur première addition, la fuchsine est le produit de la réaction de corps non oxygénés sur l'aniline, qui elle-même est un corps non oxygéné.

On comprend parfaitement (si l'on suppose pour un instant que le procédé Hofmann n'existe pas et en raisonnant d'après cette hypothèse) que MM. Renard aient pu revendiquer comme rentrant dans leur procédé tous les chlorures, fluorures, bromures, iodures et même cyanures, soit inorganiques, soit organiques, capables de donner naissance à la fuchsine; à la rigueur, les corps simples halogènes, chlore, brome, iode, y peuvent également être compris, mais certainement il n'en est pas de même des corps oxygénés et oxydants, puisque rien ne pouvait faire prévoir que l'oxydation de l'aniline était également capable de donner naissance à une matière colorante rouge, et que presque toutes les expériences con-

nues sur l'oxydation de l'aniline avaient eu pour résultat la formation d'une matière colorante violette.

Ce ne sont pas MM. Renard, mais M. Gerber-Keller qui a montré que, sous l'influence des corps oxydants, l'aniline pouvait, contre toute attente, produire également une matière colorante rouge.

L'emploi des corps oxydants ne constitue donc pas seulement un simple changement, ou une addition, ou un perfectionnement au procédé par les chlorures métalliques, mais il constitue un procédé *sui generis*, ayant des caractères très-distincts et qui nécessite dans certains cas des circonstances de préparation toutes différentes de celles que MM. Renard proclament comme tout à fait essentielles et caractéristiques de leur procédé breveté.

Ainsi, par exemple, en faisant usage du nitrate mercurique, il est tout à fait impossible d'opérer à la température de l'ébullition de l'aniline, c'est-à-dire entre 180° et 200°, comme le veulent MM. Renard, ou plutôt comme l'exige leur brevet.

A cette température on ne produirait ni fuchsine, ni azaléine, mais des explosions violentes, des fumées et vapeurs épaisses, et pour résultat une masse carbonisée ne renfermant pas trace de matière colorante.

MM. Renard ont bien inscrit le nitrate mercurique dans leur 2^e addition, mais nulle part on ne trouve la moindre indication sur la manière d'opérer avec le générateur d'azaléine de M. Gerber-Keller; bien au contraire, dans leur 2^e, 3^e et 4^e addition, ils répètent expressément que c'est la température de 200° environ qu'il faut absolument employer.

Si nous nous reportons pour un moment aux différents procédés de fabrication du violet d'aniline, que trouvons-nous?

Brevet de M. Perkin pour l'oxydation d'un sel d'aniline par le bichromate de potasse;

Brevet de M. Williams pour l'oxydation d'un sel d'aniline par l'hyper-manganate de potasse;

Brevet de M. Price pour l'oxydation d'un sel d'aniline par le peroxyde de plomb;

Brevet de M. Kay pour l'oxydation d'un sel d'aniline par le peroxyde de manganèse;

Brevet de MM. Beale et Kirkham pour l'oxydation d'un sel d'aniline par le chlorure de chaux;

Brevets de MM. Franc et Tabourin, de MM. Monnet et Dury, etc.

Tous ces différents brevets existent l'un à côté de l'autre, sont exploités chacun de son côté; on les reconnaît valables, et M. Perkin, qui cependant a préparé le premier industriellement le violet d'aniline, ne songe pas à revendiquer le monopole de la préparation et de l'emploi de cette matière colorante.

Eh bien! nous le demandons à tout chimiste, s'il n'existe pas une plus grande ressemblance, une plus intime analogie entre ces différentes réactions, entre l'emploi du bichromate et de l'hypermanganate potassiques, entre l'usage des peroxydes de plomb et de manganèse, qu'on n'en peut trouver entre l'emploi des chlorures métalliques anhydres, comparé à celui du nitrate mercurique, de l'acide nitrique et de l'acide arsénique.

Certainement sous le rapport de la composition des corps, de la nature de la réaction, des phénomènes présentés pendant les opérations, et, nous ajouterons, des propriétés du produit obtenu, il existe une différence infiniment plus grande entre les procédés Renard, Lauth et Depouilly pour la préparation du rouge d'aniline, qu'on n'en peut trouver entre les différents procédés pour la préparation du violet d'aniline.

Nous en concluons que le procédé de préparation de la fuchsine par les chlorures anhydres de MM. Renard est tout différent de celui du rouge d'aniline par l'acide nitrique de MM. Lauth et Depouilly et qu'il est impossible de faire rentrer équitablement ce dernier dans le premier.

MM. Renard ont-ils le droit, en conséquence de leur brevet, de revendiquer comme leur propriété l'emploi exclusif du rouge d'aniline dans toute industrie dans laquelle ce rouge pourrait trouver des applications?

Nous ne le pensons pas. Car, pour qu'il en fût ainsi, il faudrait la réalisation des trois conditions suivantes :

1° Que tous les rouges d'aniline, quel que soit le mode de préparation, quel que soit le procédé par lequel il aurait été préparé, fussent tout à fait identiques.

MM. Renard, pour les besoins de leur cause, proclament à la vérité que cette identité existe, mais ils se contentent de l'affirmer sans le prouver.

Un certain nombre de réactions chimiques et l'analyse sont opposées à

cette prétention, et, ce qui est même plus important, les applications industrielles montrent qu'il existe parmi les rouges d'aniline des diverses préparations, des différences très-essentielles qui, suivant le genre d'applications, motivent la préférence pour les rouges de l'un et de l'autre procédé.

2° Que MM. Renard eussent inventé le rouge d'aniline.

Nous avons déjà vu qu'il n'en était point ainsi, et nous ajouterons même que l'identité des divers rouges d'aniline admise par MM. Renard serait opposée à leur prétention.

En effet, en admettant cette identité, MM. Renard reconnaissent par là d'une manière tout à fait explicite que leur fuchsine est identique avec le rouge d'aniline de M. Hofmann.

3° Que MM. Renard eussent découvert la manière d'appliquer le rouge d'aniline sur les diverses matières textiles, et que ces procédés d'application eussent un caractère spécial, distinguant l'emploi de ce rouge à la teinture et à l'impression de celui des autres matières colorantes.

Or, sous ce rapport, MM. Renard n'ont rien inventé ni découvert.

Les procédés d'application de leur fuchsine sont exactement les mêmes que ceux de l'anilée ou violet d'aniline, qui étaient décrits et parfaitement connus avant la prise de leur brevet.

Si nos informations sous ce rapport sont exactes, les fabricants de toiles peintes auxquels MM. Renard ont fait parvenir des échantillons de leur fuchsine pour en essayer l'application à l'impression, ont formellement déclaré qu'ils sont parvenus à fixer la fuchsine par des procédés leur appartenant et qui étaient inconnus à MM. Renard.

Aucune des trois conditions ci-dessus mentionnées ne se trouvant réalisée, nous devons en conclure que MM. Renard n'ont pu breveter que l'emploi exclusif de *leur fuchsine*, c'est-à-dire du rouge d'aniline obtenu par leur procédé breveté, mais qu'ils ne peuvent revendiquer la propriété exclusive de l'emploi d'autres rouges dérivés de l'aniline, matières colorantes obtenues par des procédés tout à fait différents et jouissant de propriétés et de compositions différentes de celles de leur fuchsine.

Nous ne pouvons passer sous silence l'opinion, contraire à la nôtre, de MM. Persoz, de Luyne et Salvétat, qui ont conclu à l'identité des divers rouges d'aniline soumis à leur examen.

L'autorité dont jouissent à juste titre ces chimistes éminents nous fait un devoir de discuter avec soin leurs expériences et leurs conclusions.

Nous ferons d'abord observer que ces experts ont eux-mêmes mentionné (Rapport, p. 29) qu'en présence de l'eau bouillante la fuchsine obtenue par le chlorure stannique anhydre se comporte un peu différemment des rouges obtenus par le chlorure mercurique et le nitrate de mercure.

Ils attribuent cette différence à la présence de résine dans ces derniers; — mais la fuchsine renferme également de la résine (matières brunes de M. Béchamp), et, d'après l'expérience industrielle, on doit même penser que la proportion de résine de la fuchsine est plus grande que dans l'azaléine, puisque, à poids égal, cette dernière possède un pouvoir colorant plus intense.

MM. les rapporteurs ont obtenu sur soie et sur laine des nuances identiques; — mais ici l'expérience en grand n'est pas d'accord avec eux.

Les manufacturiers s'accordent à constater que la fuchsine donne des nuances d'un rouge plus vermillon ou plus orangé, tandis que l'azaléine donne des nuances d'un rouge plus violacé, et cette teinte violacée est encore plus prononcée dans le rouge de MM. Lauth et Depouilly. L'indisine ne peut être la cause de cette variation de nuances; car, étant insoluble dans l'ammoniaque (Rapport, p. 45), elle aurait dû rester sur les échantillons teints, et cependant MM. les experts ont constaté que ces échantillons se sont décolorés sous l'influence de ce réactif. Le goudron (p. 45) ne peut non plus être la cause de la différence de nuance, parce qu'il ne se fixe pas du tout sur le tissu, et, s'il y adhère, il y forme des taches faciles à distinguer.

L'absence d'indisine sur ces échantillons était encore constatée par l'emploi de l'acide sulfurique comme réactif (p. 54), qui, au lieu de produire des taches jaune-citron, aurait dû produire des taches verdâtres sur les échantillons teints en azaléine, puisque l'acide sulfurique dissout l'indisine (Rapport, p. 45) en se colorant en bleu intense.

Il semble résulter des termes du rapport (p. 50) que, sous l'influence de l'esprit de bois, les divers rouges se sont comportés d'une manière toute différente, ce qui constate évidemment une différence entre eux.

Enfin, en soumettant la fuchsine brute et l'azaléine brute à une série de réaction, MM. Persoz, de Luynes et Salvétat sont parvenus à isoler une couleur rouge qu'ils ont reconnue être la même, quelle que fût la matière première employée.

Nous admettons volontiers ce résultat, mais en faisant observer que parmi les réactifs employés figurent une base puissante (l'ammoniaque) et un corps oxydant des plus énergiques (le bichromate de potasse).

Comme nous l'avons déjà fait remarquer ailleurs (*Moniteur scientifique*, 1860, p. 999), il est très-possible que des matières colorantes rouges non identiques, mais ayant, du reste, de grandes analogies entre elles, et étant très-rapprochées par leur constitution et leurs propriétés, puissent former, comme résultat de l'action de réactifs ultérieurs énergiques, un seul et même composé. De ce que la dextrine, la fécule, les sucres, fournissent, sous l'influence du même agent oxydant, de l'acide oxalique, on n'est pas encore autorisé à conclure que la dextrine, la fécule et les sucres sont des composés identiques.

Voici, du reste, les différences entre la fuchsine et l'azaléine observées par M. Sacc, chimiste très-distingué d'un des plus grands établissements du Haut-Rhin.

L'azaléine renferme, à poids égal, deux fois autant de matière colorante que la fuchsine. [Il nous semble, d'après cela, que MM. les rapporteurs auraient dû obtenir dans leurs essais de teinture des intensités de nuances assez différentes sur les divers échantillons, différence qui, à notre avis, devait être constatée.]

L'azaléine est soluble dans l'essence de térébenthine, qui n'exerce sur la fuchsine qu'une action insensible.

L'acide acétique dissout presque en totalité l'azaléine, tandis que la fuchsine laisse un résidu très-abondant.

En teinture sur coton, la fuchsine donne seule des nuances vives et nourries.

En impression sur laine, on obtient par contre avec l'azaléine des nuances d'une richesse, d'un éclat auquel il est impossible d'arriver avec la fuchsine.

En impression sur coton, la fuchsine donne des nuances rouges et vives, tandis que celles que fournit l'azaléine sont comparativement ternes et violacées.

Pour bien comprendre la question des rouges d'aniline, il est presque

indispensable de considérer également les autres matières colorantes dérivées de l'aniline, parce que leur mode de formation, leurs propriétés, et ce qu'on sait de leur composition, peut jeter quelque lumière sur des points encore inconnus, mais analogues des rouges d'aniline.

Nous croyons avoir démontré d'une manière concluante qu'il existe plusieurs bleus, plusieurs verts, plusieurs bruns, quelques jaunes, et un assez grand nombre de violets d'aniline (*Répertoire de chimie*, novembre 1860, page 559, *Moniteur scientifique*, 15 février 1861). Ces diverses matières colorantes, quoique semblables entre elles par leurs nuances, sont cependant très-distinctes, non-seulement parce qu'elles prennent naissance par des procédés différents et par des réactions diverses, mais encore parce qu'elles possèdent des propriétés caractéristiques, et parce que leurs éléments y sont associés ou combinés de différentes manières.

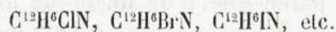
A priori, on pouvait donc conclure qu'il doit également exister plusieurs matières colorantes rouges dérivées de l'aniline, et même si à l'heure qu'il est, il pouvait être démontré qu'on n'en connaît encore qu'une seule, on pourrait prédire, sans trop se hasarder, qu'on en découvrirait tôt ou tard plusieurs autres.

Mais tel n'est pas le cas : déjà maintenant on connaît plusieurs rouges d'aniline, prenant naissance dans des conditions tellement différentes, que les principes les plus élémentaires de chimie, même à défaut d'analyses, démontreraient qu'elles doivent appartenir à des catégories de composés tout à fait séparées.

Les unes, que nous appellerons les *fuchsines*, se forment au moyen d'aniline et d'agents non-oxygénés, sans le concours de l'eau, et ne peuvent donc contenir de l'oxygène parmi leurs éléments. Mais par contre, suivant qu'on a fait usage de chlorures, bromures, iodures et de fluorures anhydres, elles peuvent et doivent renfermer du chlore, du brome, de l'iode ou du fluor parmi leurs principes constituants. Les rouges d'aniline préparés d'après le procédé décrit dans le brevet de MM. Renard appartiennent à cette catégorie. Nous avons montré que les fuchsines anhydres, telles qu'elles sont obtenues par les réactions décrites dans le brevet, doivent avoir pour formule, si l'on prend pour base du raisonnement

les chiffres indiqués par M. Béchamp, et les formules qu'il a adoptées

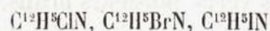
ou bien



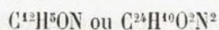
si la formule de la fuchsine traitée par l'eau et les alcalis est



ou bien



si la formule de la fuchsine modifiée par l'eau est



Ces dernières formules ne peuvent être récusées, puisqu'elles jouissent d'un caractère d'authenticité, ayant été insérées dans la cinquième addition de MM. Renard frères, où elles sont appuyées d'un grand étalage d'analyses et de chiffres.

De ce dernier fait, nous croyons être en droit de tirer la conclusion que MM. Renard ne peuvent revendiquer comme leur propriété, que les rouges d'aniline ayant la composition correspondant à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{ON}$.

Aussi n'objecterons-nous rien contre cette formule; nous ferons seulement observer, en passant, qu'on cite dans cette même addition l'existence d'un bihydrochlorate de fuchsine jaune-cannelle. Or les bihydrochlorate d'alcalis organiques (mentionnons ici que, d'après MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, la fuchsine, loin d'être une base, est au contraire précisément l'opposé, c'est-à-dire un acide) sont un fait chimique tellement rare et anormal, qu'on est en droit de concevoir quelques doutes sur l'existence du bihydrochlorate signalé.

Parallèlement aux fuchsines, nous trouvons les rouges d'aniline oxydés, qui peuvent se diviser, d'après l'état actuel de nos connaissances sur ces corps, en deux classes :

1° Les rouges d'aniline oxydés, comme le sera la fuchsine isolée et analysée par M. Béchamp, ou le rouge d'aniline produit par l'acide arsénique de MM. Girard et Delaire ;

2° Les rouges d'aniline nitrés, auxquels appartient le rouge de MM. Lauth et Depouilly.

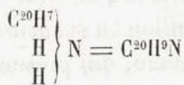
Examinons plus en détail cette dernière catégorie de rouges.

Nous constaterons d'abord que l'action des composés oxygénés de l'azote sur l'aniline ou les bases analogues constitue un moyen de production de matières colorantes rouges beaucoup plus général et bien plus avantageux que l'action des chlorures anhydres, au point que l'on peut produire des rouges avec des matières qui n'en fournissent pas par les chlorures.

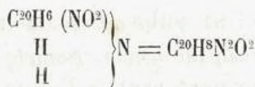
Ce fait est très-important, car il démontre que le procédé de MM. Lauth et Depouilly n'est point une simple modification de celui de MM. Renard, mais qu'il constitue un procédé original, puisqu'il engendre des matières colorantes rouges dans des circonstances dans lesquelles le procédé Renard est incapable de les produire.

Citons-en quelques exemples :

Nous choisirons le premier en dehors des rouges d'aniline, dans un dérivé de la naphtylamine dont l'analogie avec l'aniline ne peut être contestée. Lorsqu'on réduit la binitronaphtaline par l'hydrogène naissant ou qu'on fait réagir le nitrite de potasse sur l'hydrochlorate de naphtylamine, on obtient le composé $C^{20}H^8N^2O^2$, qui n'est rien autre chose que la naphtylamine,



dans laquelle H est remplacé par NO^2 . En effet,



Ce corps ressemble tout à fait au rouge d'aniline ; il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, soluble avec une couleur pourpre bleuâtre dans l'acide sulfurique concentré. Sa solution alcoolique, qui est d'un beau rouge, dépose, par l'évaporation lente, des cristaux doués d'un reflet vert métallique exactement comme le rouge d'aniline pur.

La découverte de cette matière colorante rouge est bien antérieure au brevet de MM. Renard, puisqu'elle remonte à l'année 1856. (Perkin, *The Quart. Journ. of Chem. Society*, avril 1856.)

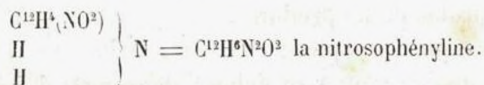
Le corps analogue existe dans la série de l'aniline et se forme exactement dans les mêmes circonstances.

On obtient ainsi le composé $C^{12}H^6N^2O^2$, qui n'est autre chose que l'aniline, dans laquelle H est remplacé par NO^2 .

En effet l'aniline est



remplaçant H par NO^2 , on a :



Ce corps est presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans les acides. L'acide chlorhydrique concentré, l'acide sulfurique dilué, le dissolvent avec une magnifique couleur cramoisie. Sa solution alcoolique est d'un rouge foncé par transmission et entièrement transparente; vue par réflexion elle paraît opaque et d'un beau rouge orangé, comme si elle tenait du vermillon en suspension.

Cette matière colorante rouge, qui présente une grande analogie avec le rouge de Lauth et Depouilly, quant à sa constitution, ne peut être revendiquée comme une conséquence du procédé de MM. Renard, quoique ce soit un véritable rouge d'aniline.

En effet sa découverte et sa publication datent également de 1856. (Perkin, *The Quart. Journal of the Chem. Society*, avril 1856, p. 1.)

Chacune des matières que nous venons d'examiner n'existe pas seule; elle a un isomère, qui est également rouge. Quoique ayant la même formule et la même composition, ce sont cependant des matières colorantes différentes.

M. Ch. Wood (*Philosoph. Mag.* (4) xviii, n° 117, p. 68; et *Erdm. Journ. für prakt. chemie* LXXX, p. 165, 1860.) a décrit les propriétés de la ninaphtylamine dont la formule est $C^{20}H^{18}N^2O^2$, qui est une base d'un rouge carminé, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, et qui forme avec les acides des sels incolores.

Quoique le composé correspondant de la série anilique n'ait point encore été décrit, on peut prédire qu'il existe et que la nianiline a pour formule :



On a beau chercher les composés chlorés et bromés ou même oxydés correspondants, on ne trouve nulle part qu'ils constituent également des matières colorantes rouges.

Dans cette facilité que possèdent les composés oxydés de l'azote à donner naissance à des matières colorantes rouges, on trouve l'explication de ce fait très-important au point de vue industriel, que les mêmes anilines qui produisent facilement des rouges par les procédés de MM. Lauth et Depouilly n'en produisent pas par les procédés de MM. Renard.

Les anilines du commerce préparées avec la nitro-benzine commerciale, qui elle-même dérive de benzines impures, offrent une composition variable et formée d'hydrocarbures souvent très-différents, ne possédant ni une composition, ni des propriétés identiques.

Telle aniline bout à 185° et une petite portion du liquide]seulement finit par distiller vers 190°.

D'autres anilines commencent à bouillir à 190°, et la température s'élève vers 200° et finit par atteindre 210°.

Les premières circonstances se présentent généralement pour l'aniline anglaise, les dernières pour l'aniline française.

Eh bien, c'est précisément avec cette dernière que le procédé Renard est souvent en défaut, tandis que le procédé Lauth et Depouilly réussit tout aussi bien avec l'aniline anglaise qu'avec l'aniline française.

Les nombres trouvés par l'analyse de ces différentes espèces d'anilines démontrent leur composition variable.

Composition de l'aniline pure : $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{N}$.

C ¹²	= 72	= 77.42
H ⁷	= 7	= 7.53
N	= 14	= 15.05
		100.00

L'aniline anglaise a donné par composition :

$$\begin{array}{r} C = 76.076 \\ H = 8.054 \\ N = 15.882 \text{ dosage direct.} \\ \hline 100.012 \end{array}$$

L'aniline française distillant à 190°, a fourni les nombres suivants :

$$\begin{array}{r} C = 76.620 \\ H = 8.404 \\ N = 14.540 \text{ dosage direct.} \\ \hline 99.564 \end{array}$$

La portion distillant à 200° a donné :

$$\begin{array}{r} C = 76.14 \\ H = 9.10 \\ N = 14.76 \text{ par différence.} \end{array}$$

La portion distillant à 210° a donné :

$$\begin{array}{r} C = 76.50 \\ H = 9.25 \\ N = 14.25 \text{ par différence.} \end{array}$$

Il paraît résulter de cela que ce n'est qu'avec de l'aniline presque chimiquement pure, que la formation du rouge au moyen des chlorures est possible, tandis que par l'acide nitrique, la matière colorante rouge prend naissance non-seulement avec l'aniline, mais encore avec ses homologues appartenant à des séries plus élevées et même avec des alcalis organiques dérivant d'hydrocarbures appartenant à des séries différentes de la benzène.

Sous un autre rapport, la production du rouge d'aniline par l'acide nitrique constitue un procédé original et une véritable découverte.

C'est que rien ne permettait de prévoir (si ce n'est les résultats observés et publiés par M. Perkin) que cette réaction pût engendrer une matière colo-

rante rouge. Comme nous l'avons déjà fait observer, on aurait dû penser, *à priori*, et en tenant compte des faits connus, que l'acide nitrique, en oxydant l'aniline, donnerait naissance plutôt à du violet qu'à du rouge. M. Béchamp en a lui-même fait l'observation, et certainement la plupart des chimistes auront partagé sa manière de voir.

Il ne nous paraît donc pas équitable de vouloir considérer le procédé de MM. Lauth et Depouilly comme une simple modification du procédé par les chlorures anhydres ou même par les sels neutres oxygénés. L'observation suivante vient à l'appui de ce que nous venons de dire. Si l'on chauffe avec beaucoup de précaution du nitrate d'aniline parfaitement sec et pur, dans une fiole ou dans un tube en verre, jusqu'au point où le sel commence à fondre et où il s'y manifeste un très-léger dégagement de gaz, et maintenant cette température au bain d'huile pendant environ quinze à vingt minutes, le nitrate d'aniline se transforme en une masse d'une couleur brune noirâtre très-foncée. En la traitant par l'acide acétique, elle s'y dissout presque en totalité; mais ce n'est pas du rouge qui se dissout, c'est du violet d'aniline, même assez bleuâtre, dont la nuance n'a cependant pas beaucoup de vivacité. Nous n'avons pu observer dans cette expérience aucune production de rouge d'aniline.

Un résultat différent a été obtenu dans une autre expérience faite dans le but de constater si l'aniline, placée dans les conditions les plus favorables pour produire un composé de substitution nitré, donnerait naissance à une matière colorante.

Dans les traités de chimie se trouve consigné, qu'en faisant tomber de l'aniline goutte à goutte dans de l'acide nitrique concentré, il y a d'abord développement d'une magnifique coloration bleue; mais que bientôt le liquide s'échauffe, que la réaction devient violente, et qu'il se forme de l'acide nitro-picrique. Nous avons cherché à régulariser la réaction, en nous plaçant dans les conditions suivantes :

On commence par préparer de l'acide nitrique monohydraté, le plus concentré possible, en distillant du nitrate de potasse pur et fondu avec deux fois son poids d'acide sulfurique récemment bouilli. Environ trente grammes d'acide nitrique très-fumant, ainsi obtenu, furent refroidis à — 18° dans une capsule en porcelaine placée dans un mélange intime de neige et de sel marin réduit en poudre fine. On fit alors tomber goutte à

goutte de l'aniline anhydre dans l'acide nitrique, en remuant constamment.

A mesure que les gouttes d'aniline atteignaient l'acide nitrique, elles s'y dissolvaient, en donnant naissance à une coloration qui n'était point bleue, mais d'un pourpre cramoisi extrêmement intense.

Après que 11 grammes d'aniline eurent été ainsi introduits, le liquide commença à séparer une matière solide; après l'addition de sept autres grammes d'aniline, le tout s'était épaissi et fut remué avec une spatule en porcelaine; après l'addition de sept autres grammes d'aniline, le tout s'était converti en une matière rouge, avec teinte jaunâtre, demi-solide. On ajouta enfin encore 19 grammes d'aniline; la capsule fut enlevée du bain réfrigérant et chauffée peu à peu jusqu'à l'ébullition. La matière présentait exactement les caractères du rouge de MM. Lauth et Depouilly.

Cette expérience démontre que la matière colorante rouge prend naissance dans la circonstance la plus favorable à la formation d'un produit nitré, et elle vient à l'appui de l'opinion que la matière rouge produite d'après le procédé de MM. Lauth et Depouilly renferme une certaine quantité d'un produit nitré, c'est-à-dire d'un corps dérivé de l'aniline par la substitution de 1 éq. H par 1 éq. de vapeur nitreuse.

Nous croyons devoir insister sur ce fait, parce qu'il constitue une expérience directe, facile à répéter et à constater. Nous avons observé qu'il se produisait en même temps, après qu'une notable quantité d'aniline eût déjà été introduite dans l'acide nitrique, une matière jaune, précipitable par l'ammoniaque.

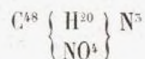
Les déflagrations qui se produisent si facilement pendant la préparation du rouge de MM. Lauth et Depouilly, lorsqu'on chauffe un peu trop brusquement, parlent en faveur de la production d'un composé nitré dans cette opération.

Même si l'on parvenait à démontrer qu'on peut retirer du rouge de ces messieurs une matière colorante ayant la même composition que celle retirée de la fuchsine par l'intervention de l'eau, ce fait ne prouverait pas encore l'identité des deux rouges, puisqu'ils pourraient très-bien être seulement des composés isomères, comme nous en avons déjà un exemple dans deux autres rouges aniliques, la nitroso-phényline et la nianiline, et dans

deux rouges naphthaliques, la minaphtylamine et la nitroso-naphtylène;

En effet, en doublant la formule de M. Béchamp, $C^{24}H^{10}N^2O^2$, on aura $C^{48}H^{20}N^4O^4$, dans lesquels, d'après la formation même de ce corps, il ne peut exister le composé NO^4 .

Au contraire, dans le rouge de MM. Lauth et Depouilly, ce composé peut exister, et la formule $C^{48}H^{20}N^4O^4$ pourrait être écrite :



Ce serait le composé correspondant à $C^{48}H^{21}N^5$, dans lequel 1 éq. H serait remplacé par 1 éq. de vapeur nitreuse.

Il n'est d'ailleurs pas difficile de montrer que dans le rouge brut de MM. Lauth et Depouilly il existe presque toujours au moins deux rouges possédant des propriétés identiques et se comportant de la même manière dans les applications à l'impression et à la teinture.

On n'a qu'à opérer de la manière suivante :

On mélange le rouge brut avec environ dix fois son poids de sable quartzeux, préalablement très-purifié par un traitement à l'acide chlorhydrique bouillant, lavage et séchage.

On opère le mélange au bain-marie, pour bien faire mouiller le sable par la matière colorante et distribuer celle-ci bien uniformément. On épuise ensuite la masse par de l'eau distillée chauffée à 80° environ. Après six à huit lavages successifs, les liqueurs ne sont plus que faiblement colorées. On a extrait de cette manière une matière colorante qui, combinée avec du tannin pur, se présente sous forme de poudre d'un rouge carminé très-vif et très-pur, et qui conserve cette nuance lorsqu'on la laisse sécher lentement à la température ordinaire.

Le sable est encore fortement coloré, et en séchant il présente un lustre verdâtre, avec légers reflets métalliques.

On épuise (maintenant de nouveau) par de l'eau à 80°, mais renfermant une petite quantité d'acide chlorhydrique. On obtient des solutions d'un jaune rougeâtre assez chargées de matière colorante.

En y ajoutant une solution de tannin et neutralisant avec précaution au moyen de carbonate de soude, il se précipite une combinaison de

tannin et de matière colorante rouge, combinaison qui présente une nuance très-différente de la première, puisque sa couleur est rouge un peu violacé avec une teinte légèrement brunâtre. Le sable épuisé par l'eau acidulée ne présente plus qu'une coloration peu intense d'un violet bleuâtre mélangé de noir, après avoir été séché.

Dans l'application en grand, les différences entre la fuchsine et le rouge par l'acide nitrique sont des plus importantes et assignent à chacune de ces matières colorantes un emploi spécial.

Les industriels étant bien plus compétents que nous, sous ce rapport, nous ne citerons qu'un seul cas.

Lorsqu'on veut produire sur des laines teintes en noir par la noix de galle un dessin rouge, on y imprime un rouge rongean renfermant du sel d'étain, de l'acide oxalique et du rouge d'aniline.

Si l'on fait usage de fuchsine, on n'obtient après le vaporisage qu'un violet sale, qui disparaît au lavage.

En employant, au contraire, du rouge à l'acide nitrique, on obtient après le vaporisage un assez beau violet, qui résiste suffisamment au lavage et présente alors une teinte rouge ou rose, qui est seulement un peu plus violette que ne l'est le même rouge dans les circonstances ordinaires d'impression ou de teinture.

En présence des faits que nous venons de relater, en tenant compte de la beauté et de la richesse de la matière colorante et de l'originalité du procédé qui sert à la produire, reposant sur une réaction aussi nouvelle qu'elle était inattendue, nous ne pouvons nous empêcher de conclure que la découverte de MM. Lauth et Depouilly est au moins égale,

sinon supérieure en importance, à celle de la fuchsine par l'action des chlorures anhydres sur l'aniline.

Pour constater si, comme le dit la cinquième addition au brevet de MM. Renard, la matière colorante rouge est identique, quel que soit le procédé à l'aide duquel elle est obtenue, nous avons fait les expériences suivantes.

Détermination de l'eau d'hydratation.

La matière colorante pure fut préparée en mélangeant le rouge brut de MM. Lauth et Depouilly avec dix fois son poids de sable quartzeux pur; épuisant par de l'eau chargée de sel marin ou de chlorure ammonique, filtrant bouillante la solution très-concentrée, recueillant la matière déposée par le refroidissement complet de la liqueur, dissolvant le dépôt dans l'alcool pur, filtrant, distillant l'alcool, redissolvant le résidu dans l'eau et laissant évaporer la solution aqueuse d'abord au bain-marie jusqu'à consistance de sirop fluide, et enfin à la température ordinaire et à l'air libre, la capsule étant recouverte d'un papier à filtrer.

Capsule avec rouge séché à l'air, 28^{gr}.676

— — séché à 100°, 28 656

— — séché à 150°, 28 655

— — séché à 150°, 28 655

Poids de la capsule seule, 28 180

Donc : Poids du rouge, 0.496 à l'état hydraté.

Perte d'eau à 100, 0.020

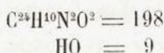
Perte d'eau à 150, 0.021

Donc, 100 de rouge hydraté renferment, 95.77 rouge anhydre.

4.23 eau.

100.00

La perte d'eau correspond assez exactement à la formule de M. Béchamp.
En effet,



100 de fuchsine hydratée doivent contenir, 95.66 fuchsine anhydre,
4.54 eau.

100.00

$$198 : 9 :: 475 : x = \frac{4275}{198} = 21.58$$

La formule $\text{C}^{35}\text{H}^{20}\text{N}^4\text{O}^4$ aurait exigé 15. 19.

Détermination de l'équivalent par l'examen de l'hydrochlorate.

Les 0.475 gr. de rouge, de l'opération précédente, furent dissous dans de l'acide chlorhydrique pur étendu de six fois son volume d'eau.

On fit évaporer au bain-marie et plus tard sous une cloche au-dessus de chaux vive, mais à la pression atmosphérique.

Capsule + hydrochlorate, 28.775 — capsule vide, 28.180 = 0.595. Poids de l'hyd.
Base sèche = 0.475. Donc, acide chlorhydrique, 0.595 — 0.475 = 0.120.

La matière était d'un jaune brun en masse, avec quelques reflets verts métalliques sur les bords. Elle paraissait tout à fait sèche cependant, en en approchant une baguette, on pouvait encore apercevoir une très-légère fumée blanchâtre.

La capsule fut ensuite plongée dans un appareil dessiccateur au bain d'huile, et exposée pendant deux heures à une température de 140°.

Poids de la capsule avec hydrochlorate,	28.750
Capsule vide.	28.180
Poids de l'hydrochlorate.	0.550
Du rouge sec.	0.475
Acide hydrochlorique.	0.075

La matière de la capsule présentait une masse d'un vert magnifique aux reflets métalliques des plus brillants.

Elle fut de nouveau introduite dans l'appareil dessiccateur, et resta exposée pendant quatre heures à une température de 150 à 155°.

La perte de poids fut de 0.010.

Donc, base sèche, 0.475
Acide HCE = 0.065

La matière était toujours d'un beau vert métallique et se dissolvait complètement du blanc, avec une couleur rouge des plus belles et des plus pures, mais avec une légère nuance jaunâtre ou vermillon.

Il en résulte,

Que 475 de rouge sec sont restés combinés à 100° à 120 de HCl.

à 140 — 75 —

à 155 — 65 —

En chauffant plus fortement il y eut indice de décomposition, avec dégagement de HCl. L'équivalent de HCl étant 36.46, on trouve d'après ces résultats, pour l'équivalent de la base, les nombres suivants :

A 100°, 120 : 475 :: 36.46 : x = 144.52

140°, 75 : 475 :: 36.46 : x = 250.90

155°, 65 : 475 :: 36.46 : x = 266.44

Les chiffres obtenus ne correspondent à aucune formule rationnelle et semblent indiquer qu'il ne se forme pas de combinaison bien définie et bien stable. La matière perd de l'acide chlorhydrique à mesure que la température devient plus élevée.

En effet, on a

	à 100°	à 140°	à 155°
Rouge sec,	79.84	86.57	87.97
HCl,	20.16	13.65	12.03
Hydrochlorate,	100.00	100.00	100.00

La formule de M. Béchamp exige :

Fuchsine sèche,	84.40
HCl,	15.60
Hydrochlorate de fuchsine,	100.00

La formule $C^{36}H^{20}N^4O^4$ exigerait :

Basé sèche,	89.89
HCl,	10.11
Hydrochlorate,	100.00

Une autre série fut faite avec du rouge pur, obtenu en suivant très-exactement le procédé de purification décrit par M. Schneider de Mulhouse, c'est-à-dire en traitant le rouge brut de MM. Lauth et Depouilly d'abord avec un peu d'eau glacée, séchant, épuisant par le sulfure de carbone, dissolvant dans l'alcool, ajoutant de l'eau, filtrant, et évaporant à siccité au bain-marie. On en pesa exactement 84^{gr}.400, qui furent dissous dans HCl étendu d'eau, et le tout évaporé à siccité au bain-marie.

On obtint 105^{gr}.75 de produit sec.

En desséchant à 140°, le produit ne pesait plus que 97^{gr}.85

En desséchant à 160°, — — — 94.25

On en déduit pour l'hydrochlorate la composition centésimale suivante :

	à 100°	à 140°	à 160°
Rouge sec,	81.55	86.26	89.55
HCl,	18.65	13.74	10.45
Hydrochlorate,	100.00	100.00	100.00

L'hydrochlorate séché à 160° se rapproche par sa composition de celui de la formule $C^{36}H^{20}N^4O^4$.

Recherche de l'équivalent par l'examen du chloroplatinate.

Les expériences faites avec la combinaison double de l'hydrochlorate du rouge de Lauth et Depouilly avec le chlorure de platine, nous ont donné des résultats différents de ceux obtenus par MM. Renard, tels qu'ils sont indiqués dans leur cinquième addition.

De l'hydrochlorate de rouge pur, un peu acide et en solution moyennement concentrée fut additionné de solution très-peu acide de Cl^2Pt , renfermant sur 100 cm. cubes 15 grammes de platine.

Le sel double fut formé dans les deux circonstances suivantes :

a) En versant un excès de solution de chlorure de platine dans l'hydrochlorate de rouge ;

b) En versant le chlorure de platine dans un excès d'hydrochlorate de rouge.

Dans les deux cas on obtint un précipité brun foncé un peu jaunâtre, pulvérulent, sans apparence cristalline. Ces précipités furent recueillis séparément, lavés à l'eau froide et séchés à 100°. La nuance des précipités était devenue plus claire.

Les précipités se dissolvaient en grande partie dans l'alcool et dans de l'acide acétique avec une couleur rouge violacée.

Les eaux mères des deux précipités furent réunies, et on sépara par filtration le nouveau précipité formé, qu'on réunit à (a), ayant constaté qu'il y avait encore dans la liqueur un léger excès de sel de platine.

Les eaux mères furent ensuite évaporées à une température ne dépassant pas 60° centigrades.

Pendant l'évaporation, il se forma un nouveau dépôt; en même temps le liquide fut recouvert d'une pellicule à éclat métallique foncé et noirâtre, semblable à de l'acier. La pellicule fut brisée à plusieurs reprises pour que l'évaporation pût continuer.

On évapora ainsi jusqu'à moitié du volume de la liqueur primitive.

Le précipité fut alors recueilli sur un filtre et lavé à l'eau froide, dans laquelle il est presque insoluble. Il fut séché à 120° (c).

Il présentait alors une agglomération de paillettes d'apparence cristalline, d'un éclat métallique noirâtre avec reflets verdâtres; elles étaient assez légères et volumineuses, et donnaient avec l'alcool une solution d'un beau rouge fortement violacé, avec très-léger dépôt noirâtre. Par l'acide acétique, il y eut également dissolution partielle violette avec petit dépôt noirâtre.

Les eaux mères, par une évaporation plus forte, fournirent encore un sel de la même apparence; seulement sa solution dans l'acide acétique et l'alcool était encore plus violette. Les eaux mères étaient de couleur orange.

Enfin, en continuant à évaporer, il se dégagait de l'acide chlorhydrique, et le tout se réduisit en une masse brun jaunâtre, qui, traitée par l'eau et filtrée, donna sur le filtre un nouveau précipité d'un brun sale platini-fère, tandis que la liqueur était jaune brunâtre, renfermant encore du platine, mais plus trace de rouge ou de violet.



Il semble, d'après cela, que le chlorure de platine exerce une action altérante sur le rouge de MM. Lauth et Depouilly, le convertissant d'abord en violet, et le détruisant enfin complètement. La matière colorante violette peut être obtenue avec une nuance assez belle et assez riche.

Le chloroplatinate lui-même renferme également du violet, et il n'est pas étonnant qu'il soit de composition variable et ne cadrant point avec des formules déterminées.

Analyse du chloroplatinate (a) séché à 100° :

Creuset avec chloroplatinate,	11.972
Creuset vide et sec,	11.822
Chloroplatinate sec,	0.150
Creuset avec platine après calcination,	11.851
Creuset vide.	11.822
Platine.	0.029

Analyse du chloroplatinate (b) séché à 100° :

Capsule avec chloroplatinate,	8.817
Capsule vide.	8.632
Poids du chloroplatinate. . .	0.185
Capsule avec platine.	8.669
Capsule vide.	8.632
Poids du platine.	0.037

Analyse du chloroplatinate (c) séché à 120° :

Creuset avec chloroplatinate,	12.188
Creuset vide.	11.822
Chloroplatinate.	0.366
Creuset avec platine.	11.926
Creuset vide.	11.822
Platine.	0.104

En calculant ces résultats en centièmes, on trouve, pour la composition de ces trois différents chloroplatinates, que 100 parties renferment :

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
19.55	20.00	28.41 pour 100 de platine.

Les équivalents du chloroplatinate, calculés d'après le platine obtenu, seraient donc (Pt=98.94).

$$a) \quad 29 : 150 :: 98.94 : x = 511.6$$

$$b) \quad 57 : 185 :: 98.94 : x = 494.7$$

$$c) \quad 104 : 566 :: 98.94 : x = 548.2$$

$$\text{La formule } C^{20}H^{10}N^3O^2HCl + Cl^2Pt = 404.4$$

$$\text{La formule } C^{50}H^{30}N^4O^4HCl + Cl^2Pt = 550.5$$

D'après cela, les composés *a* et *b* se rapprocheront plutôt de la dernière formule, et le composé (*c*) plutôt de la première formule, mais en présentant cependant des écarts si grands qu'on ne peut rien en conclure quant à l'équivalent.

Mais ce qu'il est permis d'en conclure, c'est que la matière colorante rouge de MM. Lauth et Depouilly se comporte d'une manière toute différente que la fuchsine, en supposant toutefois que les données de la cinquième addition de MM. Renard soient d'une exactitude rigoureuse.

Analyse immédiate du rouge de MM. Lauth et Depouilly.

Les matières soumises à l'analyse provenaient de différentes préparations :

1° Rouge préparé par l'acide nitrique et un très-grand excès d'aniline. Purification d'après le procédé de M. Schneider; séchage à 120°.

2° Rouge préparé avec du nitrate d'aniline presque neutre. Purification d'après le procédé de M. Schneider; séché à 120°.

3° Rouge pur de MM. Lauth et Depouilly. Purification par solution dans l'alcool faible, filtration et évaporation au bain-marie; séchage à 120° (renfermant environ 1 pour 100 de cendres ferrugineuses).

4° Dissolution du rouge pur du n° 3 dans l'alcool, précipitation par l'éther, redissolution du précipité dans l'alcool concentré, évaporation au bain-marie; séchage à 150°.

5° Extraction du rouge brut de Lauth et Depouilly par l'acide hydrochlorique faible, évaporation, redissolution dans un peu d'eau, précipitation par du carbonate de soude, redissolution dans l'alcool faible, filtration, évaporation à siccité de la solution au bain-marie, redissolution dans l'alcool pur, filtration, évaporation à siccité; séchage à 120° (renfermant 1/4 pour 100 de cendres, dont on a tenu compte dans la pesée).

L'analyse a donné les résultats suivants :

1° 0gr.525 ont fourni 0.800 CO₂ et 0.182 eau = 0.2182 C et 0.02022 H
= 67.55 pour 100 C et 6.25 pour 100 H.

2° 0gr.502 ont fourni 0.754 CO₂ et 0.175 eau = 0.2056 C et 0.01922 H
= 68.09 pour 100 C et 6.56 pour 100 H.

3° (a) 0gr.504 ont fourni 0.752 CO₂ et 0.172 eau = 0.2051 C et 0.01911 H
= 67.47 pour 100 C et 6.28 pour 100 H.

(b) 0gr.568 ont fourni 0.900 CO₂ et 0.210 eau = 0.24545 C et 0.02553 H
= 66.69 pour 100 C et 6.54 pour 100 H.

(c) 0gr.207 ont donné 50^c/m cubes d'azote à 12° et 750^m bar. = 28^c/m³. 75 à 0°
= 28^c/m³. 55 à 760^m bar. = 0gr.055565 = 17.15 pour 100 Azote.

4° (a') 0gr.288 ont fourni 0.709 CO₂ et 0.169 eau = 0.19556 C et 0.018777 H
= 67.15 pour 100 C et 6.52 H.

(b') 0gr.252 ont fourni 0.619 CO₂ et 0.145 eau = 0.16882 C et 0.0159 H
= 67.00 pour 100 C et 6.51 H.

(c') 0gr.270 ont donné 40^c/m³ d'azote à 15° et 745^m bar. = 38^c/m³. 18 à 0°
= 37^c/m³. 55 à 760° bar. = 0gr.04685 = 17.54 pour 100 azote.

5° (a'') 0gr.193 ont fourni 0.496 CO₂ et 0.098 eau = 0.15527 CO₂ et 0.0109 H
= 70.09 C et 5.64 H.

(b'') 0gr.225 ont fourni 0.578 CO₂ et 0.144 eau = 0.15764 CO₂ et 0.01266 H
= 70.06 C et 5.62 H.

La composition en centièmes sera donc :

N° 1.	N° 2.	N° 3.			N° 4.			N° 5.	
		(a)	(b)	(c)	(a')	(b')	(c')	(a'')	(b'')
Carbone, 67.55	68.09	67.47	66.69	—	67.13	67.00	—	70.09	70.06
Hydrog., 6.25	6.56	6.28	6.54	—	6.52	6.51	—	5.64	5.62
Azote, —	—	(17.15)	(17.15)	17.15	(17.34)	(17.34)	17.34	—	—
Oxygène, —	—	9.10	9.82	—	9.01	9.35	—	—	—
		100.00	100.00		100.00	100.00			

La formule $C^{58}H^{20}N^4O^4$ exige :

Carbone,	= 67.86
Hydrogène,	= 5.95
Azote,	= 16.67
Oxygène,	= 9.52
	100.00

La formule $C^{58}H^{20}N^4O^4$ exige :

Carbone,	= 66.66
Hydrogène,	= 6.17
Azote,	= 17.28
Oxygène,	= 9.89
	100.00

Les analyses des n°s 3 et 4 correspondent le mieux à la formule $C^{58}H^{20}N^4O^4$, qui nous paraît aussi la plus rationnelle. D'après cela, le rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly consisterait en principe en 5 équivalents d'aniline, condensés en un seul : $5(C^9H^7N) = C^{58}H^{21}N^5$; mais 1 équivalent d'hydrogène y est substitué par de la vapeur nitreuse : $C^{58}H^{21}N^5 - H + NO = C^{58}(H^{20})N^5$; or $C^{58}H^{20}(NO^4)N^5 = C^{58}H^{20}N^4O^4$. La matière

colorante rouge serait, d'après cette manière de voir, une tri-aniline mononitrée.

Il ne peut y avoir d'incertitude sur ces résultats, puisque M. Scheurer-Kestner de Thann, qui a bien voulu contrôler nos analyses, a obtenu presque exactement les mêmes nombres.

Nous lui avons envoyé du rouge pur n° 5, purifié encore par deux lavages au sulfure de carbone; séchage, nouvelle dissolution dans l'alcool, évaporation et dessiccation à 120°. La matière était d'un vert extrêmement brillant, même réduite en poudre, et se dissolvait complètement dans l'eau avec une couleur rouge magnifique, ayant une légère nuance violacée.

Les nombres obtenus par M. Scheurer-Kestner sont les suivants :

- 1^{re}) Matière, 0^{gr}.210. — Acide carbonique, 0^{gr}.514 — D'où carbone, 66.66 pour 100.
Eau. 0^{gr}.118 hydrogène, 6.24 pour 100.
- 2^o) Matière, 0^{gr}.199. — Acide carbonique, 0^{gr}.486 — D'où carbone, 66.58 pour 100.
Eau. 0^{gr}.115 hydrogène, 6.52 pour 100.
- 5^o) Matière, 0^{gr}.519. — Azote obtenu. . . . 48^c/m⁵⁸ à 15° baromètre, 728.2 à 14°5

$$V' = \frac{4.8(728-45)}{800} = 43^c/m^3 48$$

$$0.0012562 \times 45.48 = 0.054619 \text{ d'azote — soit donc 17.12 pour 100.}$$

Il en résulte bien évidemment que le rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly contient réellement, comme partie la plus essentielle, le composé $C^{56}H^{90}N^4O^4$, que nous considérons comme de la trianiline mononitrée.

Ce n'est pas ici le cas d'entrer dans des considérations sur la formule rationnelle et la constitution de cette remarquable matière colorante. Mais ce que nous devons constater, c'est :

1^o Que l'expérience et l'analyse justifient pleinement les conséquences que le raisonnement basé sur les faits déjà connus nous avait fait proclamer, qu'il existe plusieurs rouges d'aniline tout à fait différents les uns des autres, et que la fuchsine de MM. Renard est tout autre chose que le rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly;

2^o Que MM. Renard frères, en prétendant dans leur 5^e addition (1^o) que la matière colorante rouge est identique, quel que soit le procédé à l'aide duquel on l'obtient, ont annoncé une erreur manifeste, erreur parfaitement constatée par les expériences et les analyses chimiques;

3^o Que la matière colorante rouge de MM. Lauth et Depouilly est non-seulement obtenue par un procédé différent de ceux renfermés dans le brevet de MM. Renard, mais qu'elle est aussi une matière d'une constitution différente, et que la formule $C^{21}H^{10}N^3O^3$ ne s'y applique en aucune manière;

4^o Que les expériences de M. Béchamp, sur l'identité des matières colorantes rouges dérivées de l'aniline obtenues par des procédés différents (chlorures anhydres, nitrate de mercure, etc.) sont également inexactes, et qu'elles doivent être considérées comme non avenues.

Nous terminerons ce travail par la citation d'une dernière expérience, qui constate que dans les applications il existe également une différence fondamentale entre la fuchsine de MM. Renard et le rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly.

De la fuchsine préparée par de l'aniline et du chlorure stannique anhydre fut mélangée avec plusieurs fois son volume de sable chaud, et le tout épuisé par de l'eau distillée bouillante, renfermant du carbonate sodique pour neutraliser presque entièrement l'excès d'acide; la solution neutralisée fut filtrée avec soin et servit de bain de teinture.

D'un autre côté, du rouge d'aniline, préparé par de l'aniline et de l'acide nitrique pur, fut également mélangé avec plusieurs fois son poids de sable, et traité par l'eau bouillante renfermant du carbonate sodique; la solution filtrée servit également comme bain de teinture.

Dans ces deux bains on teignit très-fortement de la laine bien blanche et purifiée en outre le plus possible, d'abord par un traitement à chaud par une solution de savon dans l'eau distillée additionnée d'alcool, puis par un traitement au moyen d'une faible solution ammoniacale également alcoolisée, enfin par un lavage prolongé à l'eau distillée chaude. Les échantillons teints furent lavés à l'eau distillée froide, jusqu'à ce que celle-ci restât tout à fait incolore, même après une immersion prolongée. On prit ensuite un décimètre carré de laine teinte en fuchsine, un décimètre carré de laine teinte en rouge de Lauth et Depouilly, et enfin la même quantité de laine blanche.

Chaque échantillon fut imprégné d'une solution concentrée de salpêtre bien pur, mélangé préalablement avec la moitié de son poids de carbonate de soude pur, puis on fit sécher à 100°.

Chacun des échantillons fut ensuite brûlé, en le projetant par fragments dans un creuset de platine porté au rouge vif et renfermant un mélange fondu de salpêtre pur et de carbonate de soude pur.

Les trois résidus salins, parfaitement blancs, provenant de ces incinérations, furent dissous dans de l'eau distillée en quantité suffisante, pour que les solutions introduites dans des fioles pussent être soumises à une ébullition prolongée de quatre heures avant d'être de nouveau fortement concentrées.

Cette ébullition prolongée des solutions alcalines avait pour but de

détruire tout le cyanure ou cyanate qui aurait pu se former par la combustion et l'incinération de la laine.

Les liqueurs furent alors sursaturées par de l'acide nitrique pur et filtrées, pour avoir des solutions très-limpides. L'addition du nitrate d'argent n'occasionne qu'un très-léger trouble (les liqueurs ne devenant que très-faiblement opalissantes) dans les solutions provenant de l'incinération de la laine blanche et de la laine teinte en rouge d'aniline.

Au contraire, dans la solution provenant de la laine teinte en fuchsine, il y eut non-seulement un trouble très-fort, mais même un léger précipité caillébotté de chlorure d'argent. Ce précipité fut lavé par décantation à l'eau bouillante, puis séché et enfin calciné au chalumeau avec du carbonate de soude. Le produit calciné, redissous dans l'eau, filtré, sursaturé par l'acide nitrique pur, donna une solution dans laquelle le nitrate d'argent produisit un nouveau précipité de chlorure d'argent.

Il en résulte qu'en teignant la laine en fuchsine, il s'était fixé un composé chloré sur la laine.

Nous croyons donc être autorisé de tirer de notre travail la conclusion :

Que, ni sous le rapport du procédé, ni sous celui de la nature et de la composition du produit, le rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly ne peut être considéré comme une contrefaçon de la fuchsine, objet du brevet de MM. Renard.

E. Kopp.

Saverne, ce 10 février 1861.

