

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)	Jacquemin, Eugène Théodore (1828-1909)
Titre	Sur les rouges d'aniline : mémoire pour MM. Depouilly frères et Cie contre MM. Renard frères et Franc
Adresse	Paris : mprimerie [sic] Simon Raçon et Compagnie, 1861
Collation	1 vol. (26 p.) : tabl. ; 25 cm
Nombre de vues	28
Cote	CNAM-BIB 4 Ke 73 (9)
Sujet(s)	Colorants -- Chimie Colorants synthétiques Teinture Mémoires (procédure) -- France -- 19e siècle
Thématique(s)	Matériaux
Typologie	Ouvrage
Langue	Français
Date de mise en ligne	05/02/2026
Date de génération du PDF	05/02/2026
Notice complète	http://www.sudoc.fr/106333933
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?4KE73.9

SUR LES

no 73 (9)

ROUGES D'ANILINE

PAR

LE DOCTEUR E. JACQUEMIN

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE STRASBOURG.

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

CONTRE MM. RENARD FRÈRES ET FRANC

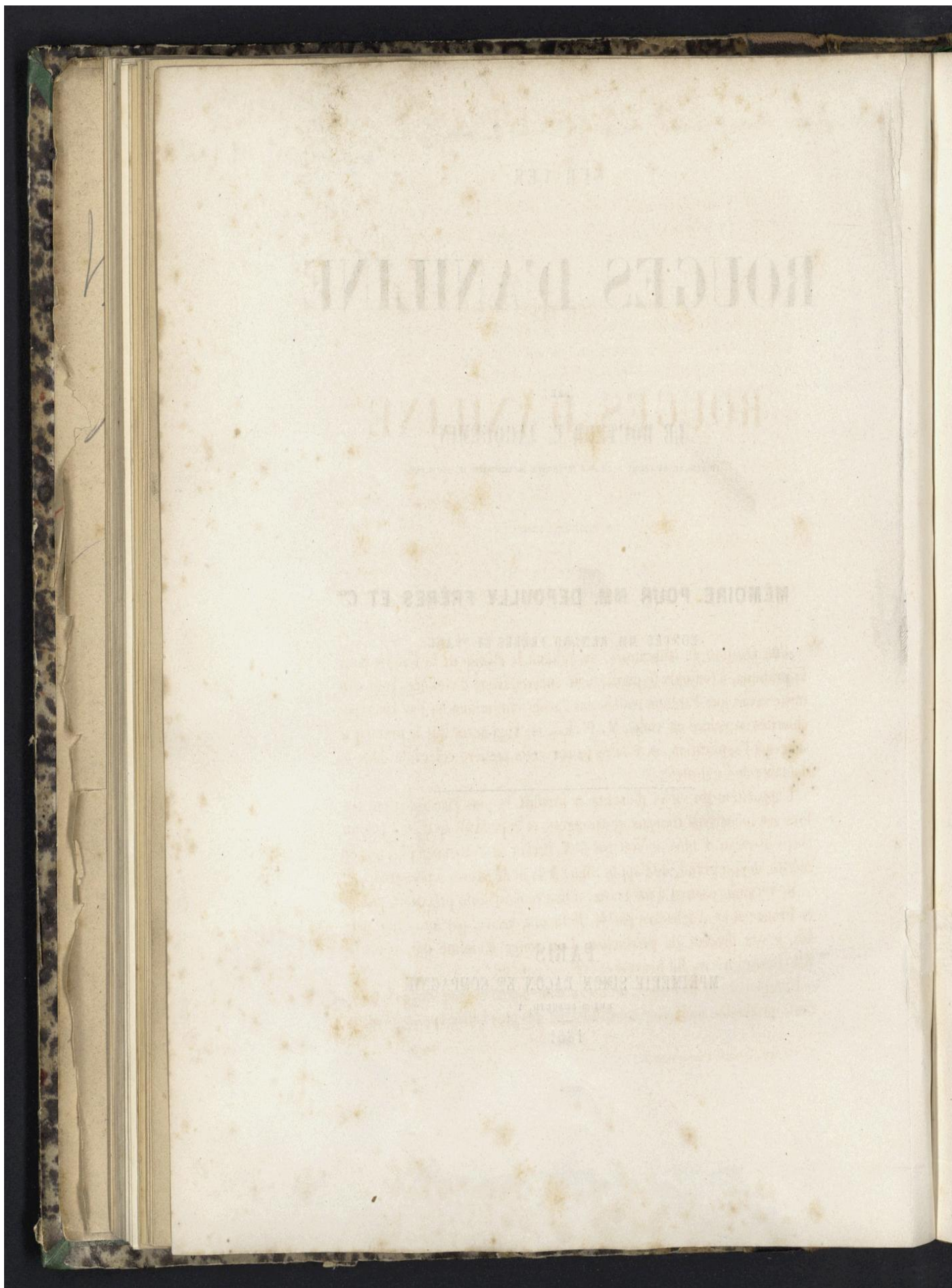
PARIS

IMPRIMERIE SIMON RAÇON ET COMPAGNIE

RUE D'ERFURTH, 1

1861





SUR LES

ROUGES D'ANILINE

Une réaction de laboratoire, en quittant le champ de la théorie pour la pratique, a toujours le privilège de surprendre et d'étonner. Tout chimiste savait que l'aniline traitée par l'acide chromique ou par les hypochlorites se colore en violet. M. Perkin, en Angleterre, fut le premier à songer à l'application, et à faire passer cette matière colorante dans le domaine de l'industrie.

L'apparition du violet d'aniline a produit la plus vive sensation sur tous les industriels français et étrangers, et cependant ce n'était pas un corps nouveau. L'idée ne vint pas à M. Perkin de s'attribuer plus que le mérite, déjà si grand, de l'application; il ne fit de procès à personne.

M. Verguin, partant d'un travail d'une remarquable précision, publié en France et en Angleterre par M. Hofmann, arrive, par un calque parfait, à son procédé de production d'un rouge d'aniline qui, vendu à MM. Renard frères, fut breveté et exploité par eux.

L'emploi de la fuchsine¹, tel est le nom donné à cette matière colorante prétendue nouvelle, constitue une des plus belles applications de

¹ Du mot allemand *Fuchs*, renard.

la chimie théorique. MM. Verguin et Renard frères, en dotant la teinture et l'impression de cette couleur si vive et si pure, ont rendu à l'industrie un service des plus importants.

La beauté des nuances obtenues par ce rouge engagea un certain nombre de chimistes à s'occuper de tirer aussi avantageusement parti de l'aniline, et de produire une matière colorante semblable ou analogue par des procédés différents de ceux d'Hofmann, et que MM. Renard frères avaient brevetés.

M. Gerber-Keller, de Mulhouse, laissant à M. Hofmann le principe de l'action des chlorures anhydres, et à M. Verguin la généralisation de leur emploi, se place sur un terrain différent, et découvre qu'avec les sels à oxacides, à base facilement réductible, l'aniline se transforme en une matière colorante rouge, l'azaléine, plus belle que la fuchsine.

MM. P. Depouilly et Ch. Lauth, partant de même d'un point de vue totalement différent de celui que M. Hofmann avait suivi pour obtenir sa découverte, et par suite entièrement différent de la nouvelle édition Verguin, arrivèrent, par l'action de l'agent oxydant modificateur par excellence, l'acide nitrique, à un rouge d'aniline qu'ils nomment *aniléine rouge*, matière colorante supérieure en beauté à la fuchsine, et d'une composition qui ne laisse pas de doute sur la différence de sa nature.

Tout acide facilement réductible se comportera en présence de l'aniline comme toute base réductible, lorsque les conditions d'action chimique seront remplies, et engendrera des dérivés colorés. MM. Girard et Delaire suivirent avec succès la direction indiquée par MM. P. Depouilly et Ch. Lauth, et découvrirent dans l'acide arsénique un nouveau producteur de rouge d'aniline.

MM. Renard frères, en face d'une concurrence qui les atteignait si directement, ne restèrent pas inactifs, et débutèrent par englober dans leurs brevets les procédés brevetés de M. Gerber-Keller; puis, fidèles à une certaine logique, ils l'attaquèrent comme contrefacteur.

MM. P. Depouilly et Ch. Lauth ne furent pas épargnés; ordre leur fut enjoint d'avoir à se défendre de contrefaçon.

MM. Girard et de Laire, coupables au même titre, auront inévitablement leur tour, à moins cependant que la justice, enfin éclairée sur

les faits, ne vienne mettre un frein à cette fureur normande de procès.

Pourquoi MM. Renard, peu soucieux de suivre jusqu'au bout l'exemple de M. Perkin, se sont-ils engagés dans la voie aventureuse et pleine d'écueils où nous les trouvons? C'est qu'ils paraissent pénétrés de l'idée de possession d'un corps nouveau, c'est qu'ils se croient propriétaires d'un corps que M. Verguin est censé avoir découvert le premier. Aussi, dans la quatrième addition à leur brevet, n'hésitent-ils pas à dire : « Étant bien entendu que, quelles que soient les manipulations effectuées, quels que soient les corps employés, nul ne peut fabriquer la matière rouge extraite par nous de l'aniline, sans porter atteinte à notre droit d'inventeurs, qui a pour base première, pour but exclusif et pour résultat définitif, non pas un procédé ni une substance quelconque, *mais bien la nouvelle matière colorante rouge résultant de nos travaux.* »

D'ailleurs ce droit à la propriété exclusive de la fuchsine et de tous les procédés nouveaux qui permettront d'obtenir avec l'aniline une matière colorante rouge, se trouve pleinement confirmé par les affirmations de six chimistes de nos plus distingués, de six chimistes dont les noms ont fait jusqu'alors autorité dans la science.

MM. Persoz, Salvétat et de Luynes déclarent « qu'on ne peut mettre en doute la nouveauté de ce rouge. » Ils reconnaissent que Gerhardt parle à plusieurs reprises de « *liquides rouges foncés*, de « *verres rouges*, » mais « qu'avec toute la bonne volonté possible il serait difficile de faire comprendre comment de ces faits on aurait pu déduire le procédé de la fabrication de la fuchsine. »

MM. Gaultier de Claubry et Payen se contentent d'affirmer qu'aucun doute ne peut s'élever sur la nouveauté du produit de MM. Renard.

M. Chevallier est tout aussi affirmatif; car, après avoir successivement étudié ce qui avait été dit sur l'aniline par MM. Unverdorben, Fritzsche, Auguste Wilhem, Hofmann, Runge, Zinin, Musprat, Laurent et Gerhardt, il y a vu trois créations indiquant que l'aniline peut donner du bleu, mais pas une qui prouve qu'elle puisse donner du rouge.

Je regrette de n'être pas de l'avis de ces éminents chimistes, et d'avoir même une opinion diamétralement opposée à la leur. Je suis certain qu'en présence de meilleurs documents ils se feront un devoir de rétrac-

ter ce qu'avait de trop absolu leur première manière de voir, et finiront par se ranger entièrement de notre côté.

Avant de commencer l'étude des rouges d'aniline, il me paraît indispensable de discuter la question de priorité, qui appartient à l'histoire chimique de toute découverte. La question de nouveauté de la fuchsine a été solennellement posée; les débats restent ouverts. Six chimistes se sont prononcés catégoriquement pour; M. Camille Kœchlin, dans un article remarquable publié dans l'*Industriel alsacien*, s'est inscrit contre cette opinion; M. Émile Kopp, avec le talent qui lui est habituel, s'est prononcé dans le même sens.

Non, la fuchsine n'est pas un corps nouveau, et pour le démontrer il suffira d'extraire de quelques ouvrages et publications chimiques les faits qui prouvent que plusieurs chimistes l'avaient observée, et en avaient implicitement reconnu les propriétés tinctoriales. Je montrerai de plus que, sans aucun effort, il est facile de comprendre comment de ces faits on aurait pu déduire le procédé de fabrication de la fuchsine.

Je lis dans Gerhardt (*Chimie org.*, t. III, p. 109), à la préparation de l'acide sulfanilique : « Si l'on a chauffé trop fort, la solution aqueuse est elle-même rouge. » Régularisez cette action; chauffez plus que ne le demande la production de l'acide sulfanilique, et vous aurez un nouveau mode de fabrication de la fuchsine.

Page 110. « A froid, l'acide sulfanilique n'est pas attaqué par l'acide nitrique concentré; mais quand on chauffe il se dégage beaucoup de gaz, et il se produit un liquide rouge foncé. Celui-ci n'a donné, par le repos, qu'une matière résineuse sans cristaux. » Pour tout chimiste qui a préparé de la fuchsine, le doute n'est pas possible; car celle-ci, liquide rouge foncé tant que la température reste élevée, ne donne par refroidissement qu'une masse résineuse amorphe.

J'ai répété l'expérience, et le produit m'a permis de teindre de la laine et de la soie en nuances aussi pures et aussi vives que celles que fournit la fuchsine. C'est bien elle que Gerhardt a formée; son procédé est parfaitement pratique, et, s'il prenait fantaisie à un industriel de suivre ce mode de fabrication de rouge d'aniline, tombé dans le domaine public, je ne vois pas trop ce que MM. Renard frères pourraient arguer pour l'attaque.

Berzélius ne laisse aucun doute sur la question qui nous occupe

(t. VI, p. 216) : « *Distillation sèche des sels aniliques. Oxalate anilique.* Au rapport de Gerhardt, ce sel se change à une température de $+100^{\circ}$ à $+180^{\circ}$ en une masse rougeâtre fondue qui n'est pas volatile à cette température, et qui, par le refroidissement, se prend en une masse butyreuse et se remplit de cristaux. » Plus loin, p. 217 : « La formation de l'oxyde formylique, surtout avec addition d'hydrogène, se rattache sans doute à la formation simultanée d'une *matière colorante rouge*, mais qui n'est pas unie à ces amides d'aniline. » Ainsi le fait de formation d'un rouge par distillation sèche d'un sel d'aniline est montré; mais, de plus, les applications de ce rouge sont indiquées, car qui dit *matière colorante rouge* dit clairement et évidemment matière susceptible de teindre en rouge.

Berzélius n'est pas moins explicite quand il parle de l'action des corps oxydants sur l'aniline (t. VI, p. 215) : « L'aniline anhydre, mêlée avec quelques gouttes d'acide nitrique fumant, se colore immédiatement en beau bleu foncé; cette couleur passe par la moindre chaleur au jaune, puis il s'établit une réaction violente qui se termine quelquefois par l'explosion. La liqueur passe par toutes les nuances de coloration jusqu'au *rouge écarlate*, et finit par déposer des cristaux rouges tabulaires d'acide picronitrique. » MM. Renard frères étaient bien mal renseignés lorsqu'ils brevetèrent dans leur addition le rouge d'aniline, qu'ils croyaient avoir découvert les premiers, par l'intervention de M. Verguin, et voulurent par cela interdire à quiconque le droit de production. Nieront-ils l'antériorité de la découverte en avançant que ce rouge de Berzélius ne possède pas les propriétés tinctoriales voulues? Ils ne le peuvent, car c'est précisément celui qu'ils incriminent dans la personne de MM. P. Depouilly et Ch. Lauth, qui ont eu l'habileté de diriger d'une manière constante l'action si difficile à conduire de l'acide nitrique, et de rendre industrielle une réaction de laboratoire qui ne pouvait le devenir dans les conditions où se plaçait son auteur.

Le célèbre chimiste suédois n'évite pas le détail, et l'on trouve dans son ouvrage soigneusement décrits tous les phénomènes que présentent les corps mis en action. Je lis (t. VI, p. 211) : « Avec le sulfate ferrique, le sulfate d'aniline forme un *liquide rouge foncé* : l'aniline se change en une résine rouge, et la solution contient de l'oxyde ferreux. »

Cette phrase est significative, et prouve encore, sans recourir aux com-

mentaires, que le rouge d'aniline était connu; que les circonstances de formation étaient observées; que le fait d'oxydation n'avait pas échappé : le sel ferrique, en cédant son oxygène à l'aniline, passe à l'état de sel ferreux.

Ce fait indiqué par Berzélius peut servir de point de départ à une fabrication industrielle de fuchsine, ainsi que je m'en suis assuré par l'opération suivante.

Je mélange dans un mortier 50 grammes sulfate ferrique finement pulvérisé, et 100 grammes aniline; j'introduis le tout dans un matras, j'amène au bain d'huile la température jusqu'à 200°, et je la maintiens à ce point pendant plusieurs heures. Le produit brut, noir violacé, est additionné d'eau chaude, et fortement agité avec elle. Après repos, je décante pour rejeter cette première eau. Je fais bouillir le résidu avec de nouvelle eau; et le liquide filtré, traité par du sulfate ou du chlorure sodique cristallisé, abandonne la fuchsine à l'état de poudre tenue qui est recueillie sur filtre, et lavée avec une dissolution saturée des mêmes sels. Ce composé purifié, auquel je donne le nom empirique de rubianile, pour le distinguer pratiquement des autres rouges d'aniline, fournit en teinture sur laine ou sur soie des nuances aussi belles, aussi pures, aussi vives que la fuchsine.

Mais consultons des travaux plus récents, nous constaterons toujours sans peine la connaissance que l'on avait de la fuchsine, et nous arriverons à cette conclusion : c'est qu'il n'est pour ainsi dire pas un chimiste s'étant occupé de l'aniline qui ne soit arrivé à former et à caractériser la fuchsine.

Ab. Natanson, le chimiste de Varsovie, dit dans les *Annalen der chemie und pharmacie*, année 1856, tome XCVIII, page 297 : « Behandelt man anilin mit chlorelayl in zugeschmolzenen rohren bei 200 grad, so wird die anfangs farblose mischung tief blutroth. » Ce qui signifie en français : « Lorsqu'on traite l'aniline par le chlorure d'éthylène dans des tubes scellés, et à la température de 200°, le mélange d'abord incolore devient d'une riche couleur rouge sang. »

Affirmez donc encore après cette nouvelle preuve que la fuchsine est un corps nouveau, découvert par M. Verguin !! A moins d'un parti pris condamnable, personne n'osera le certifier.

Les deux agents constants et invariables, pour me servir des expressions de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, sont là, savoir : l'aniline et la température de 200°. L'agent variable se trouve précisément être un chlorure, comme dans le brevet Renard frères.

Pour terminer cette série de preuves incontestables, je cite textuellement le travail du célèbre professeur de l'université de Londres. M. Hofmann a présenté le 20 septembre 1858, à l'Académie des sciences de Paris, un mémoire intitulé : *Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques*. J'extrait des comptes rendus de l'Académie des sciences, tome XLVII, page 492.

IV. Action du bichlorure de carbone sur l'aniline.

« A la température ordinaire, l'aniline et le bichlorure de carbone ne réagissent pas l'un sur l'autre; à la température de l'eau bouillante, le mélange commence à se changer; mais, même après une digestion de quelques jours, la réaction est loin d'être achevée. Cependant en soumettant un mélange d'une partie de bichlorure de carbone et de trois parties d'aniline, les deux corps à l'état anhydre, pendant à peu près trente heures, à la température de 170 à 180°, c'est-à-dire au point d'ébullition de l'aniline, le liquide se trouve transformé en une masse noirâtre, ou molle et visqueuse, ou dure et cassante, selon le temps et la température. »

« Cette masse noirâtre, adhérant avec beaucoup de persistance aux tubes dans lesquels la réaction s'est effectuée, est un mélange de plusieurs corps.

« En épuisant par l'eau, on en dissout une partie, une autre restant insoluble à l'état d'une résine plus ou moins solide. »

« La solution aqueuse fournit par la potasse un précipité huileux renfermant une proportion très-considérable d'aniline non changée. En faisant bouillir dans une cornue ce précipité avec de la potasse diluée, l'aniline passe à la distillation, tandis qu'il reste une huile visqueuse se solidifiant peu à peu avec une structure cristalline. »

« Des lavages par l'alcool froid et une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant rendent le corps parfaitement blanc et pur, une substance très-soluble d'un *cramoisi magnifique*, restant en dissolution. »

« La portion de la masse noirâtre qui restait insoluble dans l'eau se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique; elle est précipitée de nouveau par les alcalis à l'état de poudre amorphe d'un rouge sale, so-

luble dans l'alcool qu'il colore d'un riche cramoisi. La plus grande partie de cette substance est la même matière colorante qui accompagne le corps gras cristallin. »

J'ai dit en commençant mon travail que M. Verguin était arrivé à son procédé par un calque parfait. Je justifie mon allégation en transcrivant textuellement le brevet pris par MM. Renard frères, le 8 avril 1859, six mois après la présentation à l'Institut du mémoire de M. Hofmann.

BREVET D'INVENTION DE QUINZE ANS,

PRIS LE 8 AVRIL 1859 PAR LES SIEURS RENARD FRÈRES, POUR PRÉPARATION
ET EMPLOI DE LA FUCHSINE, NOUVELLE MATIÈRE COLORANTE ROUGE.

« Nous désignons cette matière sous le nom de fuchsine à cause de sa ressemblance à la couleur de fuchsia. Pour l'obtenir, nous chauffons à l'ébullition un mélange d'aniline et de bichlorure d'étain anhydre, nous maintenons l'ébullition pendant quinze à vingt minutes.

« Le mélange jaunit d'abord, se fonce, devient rougeâtre, puis il finit par devenir d'un beau rouge, lorsqu'on le regarde en couches minces, mais il paraît noir.

A ce moment on la verse, pendant qu'elle est encore liquide, dans de l'eau, et on porte le tout à l'ébullition; on retire du feu, on laisse reposer un instant pour que les matières insolubles se déposent, puis on filtre chaud; on épuise le résidu par de nouvelles ébullitions avec de l'eau.

La liqueur filtrée contient la matière colorante en dissolution. Pour la séparer, on met à profit la propriété qu'elle a d'être insoluble dans les dissolutions salines, en ajoutant à cette liqueur des sels solubles à l'état solide : le chlorure de sodium, le tartrate neutre de potasse, le tartrate neutre de soude et beaucoup d'autres; le sel se dissout, et la matière colorante se dépose à l'état solide; on la sépare par décantation ou filtration.

Pour l'employer, on la fait dissoudre dans l'eau, et l'on teint avec ce bain sans mordants ou en employant les mordants ordinaires de la teinture, acides ou salins, à l'exception toutefois des acides minéraux, qui altèrent la couleur.

On obtient également une couleur rouge en faisant réagir d'autres chlorures métalliques anhydres sur l'aniline, entre autres le bichlorure de mercure, le perchlorure de fer, le protochlorure de cuivre.

Par cette description nous entendons donc nous réserver la propriété :

1° De la production de cette nouvelle matière colorante, obtenue en faisant réagir sur l'aniline certains chlorures métalliques anhydres, et spécialement le bichlorure d'étain;

2° De l'application de cette matière colorante à la coloration par teinture ou impression de toutes les substances textiles, soie, laine, coton et fil, et de plus, des peaux et des plumes. »

Comparez ces deux descriptions, et doutez ensuite si vous pouvez. Nature des corps employés, température, tout est pareil. Pour mieux encore faire ressortir l'identité des deux procédés, j'emprunte le tableau suivant à M. Maurice Engelhardt, docteur en droit et avocat à Strasbourg.

	HOFMANN.	RENARD FRÈRES.
Base organique employée.	L'aniline.	L'aniline.
État de cette base.	A l'état anhydre.	A l'état anhydre.
Agent variable.	Le bichlorure de carbone.	Le bichlorure d'étain.
État de cet agent.	A l'état anhydre.	A l'état anhydre.
Température.	A l'ébullition de l'aniline.	A l'ébullit. de l'aniline.
Matière colorante obtenue.	D'un cramoisi magnifique.	D'un beau rouge.
Nature de cette matière.	Une résine.	Une résine.
Mode d'extraction.	Par dissolution dans l'eau.	Par dissolut. dans l'eau.

L'identité est parfaite !

C'est bien la fuchsine que découvrit Hofmann, et non l'azaléine ou l'aniléine rouge. Ce qui le prouve, c'est la quatrième addition à leur brevet, dans laquelle MM. Renard frères annoncent que la fuchsine peut être obtenue par ébullition du sesquichlorure de carbone avec l'aniline. Or l'action chimique que peut imprimer à une molécule le sesquichlorure ou le bichlorure de carbone est entièrement identique. Donc si le sesquichlorure, par son contact avec l'aniline à 200° environ, fournit

de la fuchsine à MM. Renard frères, c'était bien la même matière colorante qu'avait obtenue M. Hofmann par le bichlorure.

M. Hofmann ne se contente pas de signaler cette nouvelle matière colorante, il la caractérise par une réaction. Elle se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique; elle est précipitée de nouveau de cette solution par les alcalis à l'état de poudre amorphe d'un rouge sale, *soluble dans l'alcool qu'il colore d'un riche cramosi*. Il ne teint ni laine, ni soie, ni coton; chimiste théoricien, l'application ne le préoccupe pas, il se contente de l'indiquer par l'expression de *matière colorante*.

Que fallut-il à M. Verguin pour imaginer, après lecture du mémoire du professeur de Londres, le procédé que brevetèrent MM. Renard frères? Le simple effort d'une substitution. Au lieu de bichlorure de carbone, il employa le bichlorure d'étain, que l'on se procure avec plus de facilité. La substitution n'est pas sans mérite, mais de là à une invention, à la découverte d'un corps nouveau, il y a une distance infranchissable.

Ainsi, de par les travaux de Berzélius, Gerhardt, Natanson, le rouge d'aniline n'est pas un corps nouveau; de par le travail d'Hofmann, la fuchsine n'est pas un corps nouveau, et de plus le procédé breveté par MM. Renard frères ne constitue pas une invention, mais une simple modification du procédé Hofmann.

Occupons-nous de la composition, de la constitution chimique des rouges d'aniline. La question est d'une haute importance et devient décisive, puisque MM. Renard frères, dans leur 5^e addition, déclarent breveter, et entendent se réserver la propriété du corps qui a pour formule $C^{21} H^{12} N^3 O^3$. Elle mérite et réclame l'examen le plus attentif, le plus sérieux, car MM. Payen, Gaultier de Claubry, Chevallier, Persoz, de Luynes, Salvétat, Béchamp, ont entièrement confondu ces rouges d'aniline et déclaré qu'il n'existait aucune différence entre le produit Renard au chlorure stannique et le produit Gerber-Keller au nitrate de mercure. Il est incontestable que ces chimistes, consultés sur la nature de l'aniline rouge de MM. P. Depouilly et Ch. Lauth, formuleraient leur opinion conformément à l'opinion précédemment émise par eux.

Se contenter de quelques réactions par voie humide et conclure à l'iden-

tité de deux corps par suite d'une certaine similitude de réactions me paraît peu scientifique. La justice veut plus, et beaucoup plus que des affirmations basées sur des preuves d'une valeur fort contestable.

Essayez comparativement, à l'aide de la voie humide, l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche, et vous ne manquerez pas de conclure à une identité absolue. Et cependant ces corps diffèrent l'un de l'autre, puisque la forme cristalline de l'un est la forme symétrique de l'autre ; puisque le premier dérive la lumière polarisée à droite, tandis que l'autre fait tourner le plan de polarisation à gauche.

La garance renferme deux matières colorantes rouges, découvertes par MM. Persoz et Gaultier de Claubry, qui les distinguent par les expressions de matière colorante rouge, et matière colorante rose, remplacées depuis par les mots alizarine et purpurine. Voici ce qu'en dit Gerhardt (*Chim. org.* tome III, page 503) : « M. Schunck conteste l'existence de la purpurine comme principe particulier ; il prétend que ce n'est que de l'alizarine rendue impure par une certaine quantité de résine B. Il est vrai de dire que les caractères de l'alizarine et de la purpurine sont extrêmement semblables. »

Suffira-t-il de la contestation de M. Schunck et de l'approbation de Gerhardt, qui trouve *extrêmement semblables* les caractères de l'alizarine et de la purpurine, pour rejeter l'existence des deux rouges de la garance, et conclure qu'il n'y a qu'un seul rouge dans la garance ? Ce n'est ni l'opinion de MM. Persoz et Gaultier de Claubry, ni la mienne. Eh bien, quand MM. Persoz, de Luynes et Salvétat disent (page 45 de leur Rapport) « que l'azaléine, entre autres, est essentiellement composée de fuchsine souillée par une certaine quantité de résine, d'aniline, et d'une faible proportion d'une matière violette qui donne, en teinture comme en impression, une nuance violacée, » je ne puis que placer leur opinion sur la même ligne que celle de M. Schunck, rejetant l'existence de la matière colorante rose, et prétendant que ce n'est que de l'alizarine rendue impure par une certaine quantité de résine B. Quand ces mêmes chimistes établissent l'identité des rouges d'aniline de par la voie humide, je les trouve à la hauteur de Gerhardt, déclarant que les caractères de l'alizarine et de la purpurine sont *extrêmement semblables*.

Fuchsine. — M. Béchamp l'a spécialement étudiée : j'examine son

travail (*Annales de chimie et de phys.*, août, 1860). J'y remarque tout d'abord un fait qui me frappe et m'étonne. Suivant ce chimiste distingué, MM. Renard frères, qui ne livrent à l'industrie qu'un produit brut, et nullement le produit purifié d'après les indications de leur brevet, ne fourniraient pas le composé connu sous le nom de fuchsine, mais simplement une matière première renfermant ce corps à l'état colorable.

En effet, le produit brut, débarrassé par la benzine de son excès d'aniline et des matières brunes, se présente sous forme d'une poudre rouge plus ou moins violacée. « Cette poudre, dit M. Béchamp, page 401, contient *virtuellement* tous les éléments de l'aniline et du bichlorure d'étain. La fuchsine, et sans doute les autres composés qui ont été nommés un peu plus haut, n'y existent pas encore, ils y sont *en puissance*, comme disent les métaphysiciens. Pour que la fuchsine se forme dans ce cas, *il faut l'intervention de l'eau.* »

Plus loin, page 402, M. Béchamp revient avec persistance à son idée : « Les éléments du bichlorure d'étain sont virtuellement contenus dans la poudre rouge, sans doute sous la forme d'une combinaison idéale L_{Sn},U_H, unie soit à l'aniline, soit à la substance qui par son action sur l'eau engendre la fuchsine et les autres combinaisons qui paraissent se produire simultanément ou subsidiairement. »

Pourquoi cette intervention *sine quâ non* de l'eau ? C'est qu'il faut l'un de ses éléments, l'oxygène, pour justifier la formule de M. Béchamp. On met en présence deux corps anhydres et ne renfermant pas trace d'oxygène, l'aniline et le bichlorure d'étain, le produit de réaction ne peut évidemment pas renfermer d'oxygène. Or l'azaléine est oxygénée, et comme, dans sa manière de voir bien arrêtée, la fuchsine n'en diffère en aucune façon, il faut de l'oxygène à celle-ci, et cet oxygène nécessaire, indispensable, sera pris dans le milieu commun, dans l'eau.

Je répondrai à l'hypothèse de M. Béchamp par une expérience simple et facile à répéter. Je place dans une cornue remplie d'hydrogène 100 gr. d'aniline et 50 gr. bichlorure d'étain. Les deux corps venaient d'être préparés, étaient parfaitement anhydres, et n'avaient pu attirer d'humidité dans ces rapides manipulations. En élevant la température, je continue le courant d'hydrogène sec. Le rouge s'est développé malgré l'absence de tout corps oxygéné. Bien plus, le produit brut lavé à la benzine anhydre, puis au sulfure de carbone anhydre, m'a donné une poudre

rouge violacée qui, placée dans un flacon desséché, et additionnée d'alcool anhydre, préparé au moment de m'en servir, a cédé à ce véhicule toute sa matière colorante, avec laquelle j'ai pu teindre de la soie et de la laine.

J'ai répété cette expérience dans un courant d'azote, le résultat a été semblable en tout.

Donc il n'est pas exact de dire que la fuchsine se trouve *virtuellement* contenue dans la poudre rouge, ou *en puissance*, ayant besoin des éléments de l'eau pour se former; elle y est contenue *réellement*, elle s'y trouve *toute formée*, sans aucune espèce d'intervention. Donc encore il n'est pas exact de considérer la fuchsine comme un composé oxygéné, puisqu'elle a pris naissance par l'action du bichlorure d'étain, qui ne renferme pas d'oxygène, sur l'aniline qui n'en renferme pas davantage.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat présentèrent le 1^{er} octobre 1860, à l'Institut, un mémoire intitulé : *Sur la génération de l'acide fuchsique au moyen de l'aniline*. (Comptes rendus de l'Académie, tome LI, n° 14, page 558.) Ce travail combat les expériences de M. Béchamp et les déclare inexactes de point en point. La conciliation n'est pas possible entre ces travaux contradictoires, et il reste bien établi que le désaccord le plus complet règne entre les défenseurs de MM. Renard frères.

Quoi qu'il en soit, voici, d'après M. Béchamp, les nombres qu'il déduit de ses analyses :

Carbone,	72.727
Hydrogène,	5.051
Azote,	14.141
Oxygène,	8.081
	100.000

nombres qui le conduisent à la formule $C^{12}H^6NO$.

Et de plus :

Carbone	72.0
Hydrogène,	6.0
Azote,	14.0
Oxygène,	8.0
	100.0

nombres qui s'accordent avec la formule $C^{12}H^6NO$. D'après l'analyse

du chlorhydrate et du chloroplatinate, ces formules doivent être doublées et deviennent $C^{24}H^{10}N^3O^2$ et $C^{24}H^{12}N^3O^2$. C'est la première qui a été adoptée et brevetée par MM. Renard frères.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, ont fait un dosage approximatif du carbone et de l'azote de la fuchsine et de l'azaléine. « D'autre part, disent-ils (p. 59 de leur Rapport), en dosant les deux éléments importants de la fuchsine extraite de tous ces produits bruts, rouges, dérivés de l'aniline, savoir le carbone et l'azote, on retrouve toujours environ 70 pour 100 de carbone et 15 pour 100 d'azote. » Des à peu près de ce genre n'offrent pas toutes les garanties voulues; tous les chimistes savent qu'il suffit d'une différence de deux centièmes pour changer entièrement les rapports, et par suite les formules de deux corps.

D'après M. Schneider, professeur de chimie à Mulhouse, la fuchsine obtenue par les chlorures anhydres se compose de :

Carbone,	72.9
Hydrogène,	6.1
Azote,	10.9
Chlore.	10.1
	100.0

On remarquera que le carbone et l'hydrogène coïncident avec les nombres de M. Béchamp; la différence se prononce sur l'azote et le chlore, que ce chimiste trouve au lieu d'oxygène. Trouver du chlore au lieu d'oxygène, lorsqu'on opère dans un milieu chlorurant et en l'absence d'oxygène, semble parfaitement rationnel. Si MM. Béchamp, Persoz, de Luynes et Salvétat sont arrivés, à la suite de leurs expériences, à nier la présence du chlore, c'est qu'ils l'avaient sans doute fait disparaître par l'emploi d'agents trop actifs concourant à la purification de leurs produits. La soude, l'ammoniaque, peuvent fort bien par double échange enlever le chlore d'un composé et y substituer de l'oxygène.

Toujours est-il que, quelle que soit l'opinion adoptée sur la constitution chimique de la fuchsine, qu'on la considère comme non oxygénée, ainsi que l'ont fait MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, ainsi que je le fais moi-même; qu'on la regarde comme chlorée, d'après M. Schneider et d'autres chimistes, ce qui me paraît rationnel, ou qu'on admette enfin comme parfaitement exacte la formule de M. Béchamp, il sera facile, à

l'inspection des rapports que l'on tire des analyses de l'azaléine et de l'aniléine rouge, de se convaincre de la différence de composition des rouges d'aniline.

Cette différence de composition se traduit en teinture et en impression à tous les yeux non prévenus. La fuchsine fournit un rouge franc, tirant sur le jaune, tandis que l'azaléine et l'aniléine rouge donnent des rouges violetés d'un ton bien différent. Tous nos teinturiers et imprimeurs alsaciens, pour obtenir ce ton violeté que l'on n'obtient jamais avec la fuchsine, remontent celle-ci avec de l'indisine.

Admettant même une identité de nuance qui n'existe pas, serait-on fondé à conclure de cette identité de nuance à une identité de composition? J'en appelle de l'opinion émise par MM. Persoz, de Luynes, Salvetat, à l'opinion de M. Persoz, le savant auteur du *Traité de l'impression des tissus*.

« Nous avons mélangé, dit-il (t. I, p. 498), d'une part, la purpurine qui ne donne pas de teintes solides; d'une autre, l'alizarine, qui ne peut teindre en présence de la craie, avec un poids de craie double du leur; puis nous avons soumis chaque mélange à l'action d'une chaleur de 160° à 180°, dans un bain d'huile. Le produit de cette calcination, humecté d'un peu d'alcool et délayé dans l'eau, nous a fourni à la teinture des nuances qui, outre qu'elles *ne présentaient entre elles aucune différence*, ne laissaient rien à désirer sous le rapport de la vivacité, de l'intensité ni même de la solidité. Ces deux matières colorantes, en apparence si opposées, sont donc arrivées à *se confondre* sous la double influence de la chaleur et de la craie. Nous avons traité de la même manière un assez grand nombre de produits retirés de la garance par des procédés divers, et tous nous ont donné, par les différents mordants, *des résultats identiques*. Que si maintenant on nous demandait quelle est la relation qui unit ces principes colorés pour les amener à un type unique en teinture, c'est une question dont nous nous sommes déjà occupé, mais que nous n'avons point encore résolue. »

Ainsi il est constant qu'une même matière première, la garance, renferme deux rouges dérivant, suivant toute probabilité, d'un principe immédiat unique, deux rouges fournissant à la teinture des nuances qui ne présentent entre elles aucune différence, deux rouges donnant par les différents mordants des résultats identiques, deux rouges qui, en un mot, sont ramenés à un type unique en teinture. En présence d'une antériorité

aussi frappante, ne semble-t-il pas prudent et sage de ne pas conclure légèrement, de suspendre son jugement, et de faire appel aux lumières de l'analyse qui seule peut décider, en pareil cas, d'une différence de composition.

Azaléine. Ce composé a été découvert par M. Gerber-Keller, de Mulhouse, qui, dans la seconde addition à son brevet, donne en détail son mode opératoire : « Dans une capsule, dit-il, ou tout autre vase convenable, j'introduis, par exemple, un kilogramme d'aniline. Je chauffe au bain-marie à la température de 100°, j'ajoute peu à peu, en agitant continuellement, de 600 à 700 grammes de nitrate mercurique sec, et je maintiens la température de 100° pendant huit à neuf heures. Au bout de ce temps la masse est devenue d'un beau rouge violacé ou rose, et par le refroidissement elle est d'une consistance sirupeuse très épaisse. »

« Il suffit alors de laver ladite masse colorante plusieurs fois avec de l'eau pour la débarrasser du nitrate de mercure en excès, et d'en extraire la matière colorante par l'eau, l'alcool, l'acide nitrique, ou tout autre dissolvant, pour l'appliquer à la teinture ou à l'impression.

« Si l'opération a été bien conduite, et si l'on a opéré sur des matières pures, le dissolvant ne doit laisser d'autre résidu que le mercure métallique. »

J'ai vérifié expérimentalement l'exactitude de cette description, et j'ai constaté par essais de teinture, comme l'avaient déjà fait les imprimeurs de Mulhouse, que ce produit bien préparé renferme à poids égal deux fois plus de colorant que la fuchsine au chlorure stannique.

L'azaléine se forme dans des conditions essentiellement différentes de celles où la fuchsine prend naissance. Et d'abord on fait réagir sur l'aniline un oxysel à base réductible, un agent oxydant par conséquent, tandis que, dans le procédé Renard frères, on met en œuvre un chlorure anhydre. Or il est élémentaire que l'agent oxydant se comportera vis-à-vis de l'aniline d'une façon tout autre que le chlorure, à moins toutefois que l'on adopte sans examen la théorie si commode par sa généralité de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat.

« Selon toute probabilité (Rapport, page 28), le développement de cette matière colorante, si tant est qu'elle dérive uniquement de la molécule aniline, serait dû à une modification physique; en un mot, à un change-

ment d'état moléculaire provoqué par l'agent chimique variable que l'on met en présence de l'aniline. On s'explique ainsi comment, en faisant varier les conditions de température et la nature de l'agent, on parvient à faire naître un produit rouge plus ou moins violacé. »

Une action catalytique quand il s'agit d'aniline anhydre et de nitrate mercurique sec ! Nous revenons au bon temps de Berzélius et de son école, qui, pour expliquer les phénomènes dont l'interprétation paraissait impossible, ne trouvaient rien de mieux que de remplacer l'action de présence par la catalyse, la force catalytique, que de compliquer une obscurité d'une autre obscurité,

Le mercure est revivifié, et son oxygène, d'après ces chimistes, serait employé uniquement à former les matières brunes et la matière violette. Soit. Mais l'acide nitrique anhydre mis en liberté et à l'état naissant, que devient-il ? Assistera-t-il paisiblement au chassé-croisé moléculaire qui donne le jour à l'acide fuchsique ? une opinion qui tend à faire de l'acide nitrique anhydre, le corps énergique par excellence, un spectateur complaisant d'un changement d'état moléculaire, est irrationnelle, insoutenable. C'est le renversement des notions les plus élémentaires de la chimie.

(Page 28 du Rapport.) « Quoiqu'il en soit de la cause qui transforme l'aniline, cette transformation est possible, *quels que soient les dosages.* » Renversez les proportions Gerber-Keller, chauffez dans un ballon 600 grammes d'aniline avec un kilogramme de nitrate mercurique sec, à l'ébullition de l'aniline, la partie essentielle de la découverte Renard, Qu'arrivera-t-il ? Explosion, flammes et charbon. Faites l'expérience dans un tube, le charbon devient tellement volumineux qu'il en occupe toute la longueur.

Ces faits, à défaut du raisonnement, suffisent pour démontrer que l'acide nitrique ne saurait être le témoin passif d'un changement moléculaire. Vous vous maintenez dans les limites voulues, et la double décomposition s'établit régulièrement ; vous forcez le dosage, vous faites dominer l'agent actif, rien d'étrange à ce que l'excès détruise le produit d'abord engendré. Si l'acide nitrique n'agissait que par sa présence, la proposition des rapporteurs ci-dessus énoncée serait exacte ; or l'expérience en fait voir l'inexactitude.

La température à laquelle se forme l'azaléine diffère entièrement de la température de formation de la fuchsine. M. Gerber-Keller opère au

bain-marie à 100°, tandis que MM. Renard frères sont toujours tenus avec les chlorures d'atteindre l'ébullition de l'aniline, température qui, suivant les rapporteurs eux-mêmes (page 57), constitue *la partie essentielle* de la découverte Renard.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, à l'époque où parut leur rapport, ignoraient cette particularité importante du procédé Gerber, puisqu'ils disent (page 56) : « Il y a contrefaçon dans le brevet Gerber-Keller, d'abord parce que ce brevet spécifie les mêmes agents que MM. Renard frères (c'est précisément tout le contraire), mais encore *et surtout* parce qu'on les fait réagir sur l'aniline dans des conditions de température qui, *si dissimulées à dessein*, ne se trouvent pas indiquées au brevet, n'en sont pas moins celles précisées par MM. Renard frères, savoir, *l'ébullition de l'aniline, la partie essentielle de la découverte de M. Renard.* » J'ai l'entière conviction qu'après avoir vérifié l'exactitude du procédé Gerber, tel qu'il est décrit dans son deuxième certificat d'additions, ces chimistes reviendront sur leur manière de voir première, et se feront un devoir de présenter d'autres conclusions.

L'azaléine a été analysée par M. Béchamp, qui lui trouve la même composition qu'à la fuchsine, ce qui est inadmissible. Le simple raisonnement suffirait pour faire tomber ces résultats. En effet, la fuchsine existe toute formée dans la poudre rouge violacée, je l'ai prouvé, sans pouvoir renfermer trace d'oxygène, c'est évident de soi-même. Il est possible que, par suite des manipulations par lesquelles on la fait passer, elle vienne à s'hydrater, et puisse alors contenir de l'oxygène provenant de l'eau d'hydratation. Mais l'azaléine, de par son mode de formation, renferme déjà de l'oxygène, et si le traitement que M. Béchamp lui fait subir a pour effet de l'hydrater, comme dans le premier cas, elle arrivera à renfermer un surplus d'oxygène provenant de cette eau d'hydratation, et sa composition n'en sera pas moins différente de celle de la fuchsine.

Voici d'ailleurs les nombres tirés des analyses de M. Schneider :

Carbone,	67.68
Hydrogène,	6.20
Azote,	17.07
Oxygène,	9.05
	100.00

Ces nombres conduisent à la formule $C^{51}H^{20}N^4O^4$, qui ne ressemble nullement à la formule de la fuchsine $C^{23}H^{12}N^3O^2$.

Anilène rouge. — Si M. Verguin a eu le mérite de bien copier le travail de M. Hofmann, nous n'en dirons pas autant de MM. P. Depouilly et Ch. Lauth. La seule antériorité à leur opposer réside dans les quelques lignes (citées au commencement de ce travail) consacrées par Berzélius à l'action de l'acide nitrique fumant sur l'aniline anhydre. Ils n'ont nullement copié Berzélius dont le procédé est impraticable, car si quelques gouttes d'acide nitrique fumant déterminent une réaction violente qui va quelquefois jusqu'à l'explosion, en agissant sur des kilogrammes de matière, on serait certain de ne jamais manquer l'explosion.

MM. P. Depouilly et Ch. Lauth ont bien et dûment découvert que, par l'action de la chaleur sur le nitrate d'aniline, il se forme une matière colorante rouge, à laquelle ils ont donné le nom d'anilène rouge.

Est-il nécessaire de dire que les conditions de formation de cette matière colorante n'ont aucune analogie avec celles qui ont permis à M. Hofmann de découvrir la fuchsine, à MM. Renard frères de profiter de cette découverte?

L'évidence même, dans la question des rouges d'aniline, a besoin de démonstration.

J'emprunte aux rapporteurs (page 24) les conditions admises, reconnues par eux. « Ainsi, dans toutes les circonstances où l'on parvient à former la fuchsine (rouge d'aniline), trois agents, dont l'un physique, concourent toujours à la produire; mais tandis que deux de ses agents sont constants et invariables, savoir l'aniline et la chaleur, dont le degré est fixé à environ 200 degrés, point d'ébullition de l'aniline, le troisième est essentiellement variable, comme on peut en juger. »

Dans le procédé breveté Renard, les agents constants et invariables sont l'aniline et la chaleur fixée à 200°; l'agent variable, un chlorure quelconque.

Dans le procédé Gerber-Keller, l'agent constant et invariable, c'est l'aniline; les agents variables sont la température et les oxydants. Par l'emploi du nitrate mercurique, la chaleur devient agent invariable, et son degré est fixé à 100.

Enfin, dans le procédé P. Depouilly et Ch. Lauth, les agents constants et invariables sont le nitrate d'aniline et la température de 200°; l'agent variable n'existe pas.

Comparez, et dites s'il est possible de confondre ces procédés en un seul, de ramener ces procédés à un procédé type Renard.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat essayent cependant par avance l'assimilation en ce qui touche MM. P. Depouilly et Ch. Lauth, quand ils disent (page 28) : « Au reste, ce n'est pas le seul fait qui justifie cette proposition : le nitrate d'aniline employé comme *agent variable* de la réaction transforme l'aniline en fuchsine, etc. » Le nitrate d'aniline un agent variable ! Je m'étonne à bon droit de voir pareille confusion. Et pourtant, quand on admet une théorie de changement d'état moléculaire, basée sur la force catalytique, il n'y a plus lieu d'être surpris en apprenant que le nitrate d'aniline est capable, par sa seule présence, de déterminer, dans le milieu ambiant aniline, un ébranlement moléculaire dont le résultat se traduit par de la fuchsine. Mais cette théorie spécieuse, quand il s'agit d'aniline rouge, est fautive, erronée, contraire aux faits, contraire à l'expérience ; c'est ce qui sera démontré.

D'après les indications de M. Ch. Lauth, j'ai chauffé dans un appareil distillatoire, au bain de sable, de l'aniline avec le tiers de son poids d'acide nitrique à 40°, étendu de son volume d'eau.

Remarquons en passant que dans le procédé Renard frères les corps mis en présence sont anhydres, et qu'on ne peut se dispenser de les employer à cet état. Ici, nouvelle différence, on se sert d'acide nitrique étendu d'eau, qui forme du nitrate d'aniline.

A mesure que la température s'élève, il distille de l'eau et de l'aniline ; puis, lorsque la concentration est suffisante, lorsque les conditions d'action chimique sont réalisées, il s'établit une réaction des plus violentes, qui réclame la surveillance la plus attentive, car dès que l'on voit paraître des vapeurs jaunes, il faut se hâter de vider l'appareil, sous peine de voir s'établir une réaction secondaire plus tumultueuse encore, et qui se terminerait infailliblement par la rupture de la cornue.

Avant d'examiner théoriquement le phénomène chimique que je viens de décrire, il me faut, pour appuyer ma démonstration, indiquer les résultats

analytiques auxquels je suis arrivé, en opérant sur un produit purifié avec tous les soins possibles.

I. Poids de la matière, 0,425.

Acide carbonique, 1,044; carbone, 0,28471.

En centièmes, 66,99.

Eau, 0,237; hydrogène, 0,02655.

En centièmes, 6,20.

II. Poids de la matière, 0,242. Volume de l'azote à zéro et $H = 76^{\text{c.m.}}$
 $= 52^{\text{c.c.}}$, 78.

Azote, 0,04118; en centièmes, 17,02.

L'aniléine rouge renferme donc :

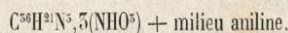
Carbone,	66,99
Hydrogène,	6,20
Azote,	17,02
Oxygène,	9,79
	100,00

De ces nombres je déduis la formule $C^{50}H^{20}N^4O^4$. En attendant que d'autres chimistes viennent par leurs analyses confirmer ma formule, je considère ce composé comme de l'aniline triplement condensée, dans laquelle un équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent du radical NO^4 , et je propose pour l'aniléine rouge le nom de nitro-triphénylamine, conforme aux règles de la nomenclature.

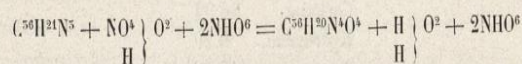
La théorie catalytique ne peut rendre compte de la formation de l'aniléine rouge, malgré le raisonnement sur lequel elle s'appuie et que voici : (Rapport, page 28.) « Le nitrate d'aniline employé comme agent variable de la réaction transforme l'aniline en fuchsine sans qu'il se dégage la moindre trace de l'un de ces *composés nitreux* qui apparaissent toujours et nécessairement toutes les fois que l'acide nitrique ou un nitrate intervient comme agent oxydant dans une réaction. »

Mais l'acide nitrique n'agit-il que comme agent oxydant? Personne n'ignore que ce composé, en présence d'une molécule organique, peut effectuer une double décomposition, de laquelle résulte de l'eau, et une substitution de NO^4 à un équivalent d'hydrogène de la matière organique.

Des phénomènes de ce genre se produisent sans qu'il apparaisse toujours, et nécessairement des composés nitreux, témoin la formation de la pyroxyline, de la xyloïdine, de la nitromannite, de la nitroglycérine et autres. Témoin encore la production de l'aniline rouge. Au moment de la réaction brusque nous avons



A l'instant de la rupture d'équilibre, la dissociation des éléments du sel a lieu, la complication moléculaire et le double échange se produisent :



L'eau mise en liberté à cette haute température doit influencer beaucoup sur le tumulte de la réaction. Quant aux deux équivalents d'acide nitrique, libres à un moment donné, ils se combinent au milieu aniline pour reformer du nitrate d'aniline. L'excès d'aniline n'est donc pas là, comme le pensaient MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, pour se métamorphoser moléculairement en présence du nitrate; l'excès d'aniline a pour but d'atténuer la violence de réaction, de saisir et neutraliser l'acide devenu libre, et par suite d'empêcher son action secondaire sur le produit engendré, action qui entraînerait inévitablement sa destruction.

Mais, objectera-t-on, comment l'acide nitrique peut-il régénérer du nitrate d'aniline à une température et dans les conditions où celui-ci s'est décomposé? La théorie de l'éthérification de M. Williamson me servira de réponse. Comment se fait-il que l'acide sulfurique fasse perpétuellement le double échange avec l'alcool pour reformer de l'acide sulfovinique à une température qui est celle de la décomposition de celui-ci?

D'ailleurs, si vous ne saisissez pas le point d'arrêt, si vous laissez l'action chimique se continuer, le nouveau nitrate d'aniline se décomposera comme le premier; mais le milieu neutralisant est épuisé, et l'acide libre, attaquant immédiatement l'aniline rouge, produira brus-

quement une expansion de gaz telle, que la rupture de l'appareil s'ensuivra.

Ce qui vient encore militer en faveur de ma manière de voir, c'est que, quelque rapidité que l'on mette à retirer la cornue du feu et à déverser le produit dans l'eau, il y a une acidité bien manifeste. Le nitrate régénéré s'est donc en partie décomposé.

Ainsi, il ressort de la manière la plus évidente de l'étude que j'ai faite de l'aniléine rouge, que MM. P. Depouilly et Ch. Lauth sont inventeurs d'un procédé qui ne ressemble en aucune façon au procédé Renard frères, qui ne présente aucune analogie avec le procédé Renard frères, et de plus ont découvert un corps, l'aniléine rouge ou nitrotriphénylamine $C^{58}H^{30}N^4O^4$, d'une composition essentiellement différente de la fuchsine $C^{34}H^{18}N^3O^3$.

Conclusions. — Il résulte de mon travail :

1° Que la fuchsine n'est pas un corps nouveau, puisqu'elle a été découverte et décrite par le mémoire de M. Hofmann, six mois avant la prise du brevet de MM. Renard frères;

2° Que le procédé breveté Gerber-Keller est entièrement différent du procédé Renard frères;

3° Que le procédé breveté P. Depouilly et Ch. Lauth ne présente aucune analogie avec le procédé Renard frères;

4° Que la fuchsine, l'azaléine, l'aniléine rouge, sont trois corps d'une composition différente.

Ceux qui continueraient à s'étonner de voir une même matière première, l'aniline, produire des rouges si divers par leur composition, pourront lire dans Gerhardt (*Chim. org.*, t. III, p. 104 et suiv.) l'histoire chimique d'un quatrième rouge d'aniline, la nitrazophénylamine, découverte par M. Gottlieb en 1855. Ce composé a pour formule $C^{12}H^9N^3O^4$. Le procédé qui permet de l'obtenir est industriel, et les nuances qu'il four-



nit à l'impression, ainsi que je m'en suis assuré, ne laissent rien à désirer sous le rapport de la pureté et de la vivacité.

Voici d'ailleurs quelques-unes de ses propriétés : « La nitrazophénylamine (p. 105) cristallise en aiguilles fines et longues, réunies par groupes, d'un rouge clair à l'état sec, et d'un reflet doré dans un certain sens. Lorsqu'on la sépare par l'ammoniaque de la solution saturée d'un de ses sels, elle se précipite sous la forme d'une poudre mate, couleur brique. L'eau, l'alcool, l'éther, la dissolvent assez aisément ; les solutions concentrées sont colorées en rouge foncé. »

Strasbourg, 15 février 1881.



E. JACQUEMIN.

